

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables

THESE

Présentée par

BEDIA Fatima Zohra

Pour obtenir le diplôme de
DOCTEUR EN PHYSIQUE
Spécialité : Physique énergétique et matériaux

Sur le thème

CARACTERISATIONS ET OPTIMISATIONS DES DEPOTS DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC (ZnO) EN VUE D'APPLICATIONS DANS LES ENERGIES RENOUVELABLES

Soutenue publiquement le 09 / 05/ 2015, devant le Jury composé de

Président	CHABANE SARI Nasreddine	Professeur	U. Tlemcen
Directeur de Thèse	BENYOUCEF Boumediene	Professeur	U. Tlemcen
Co-directeur de Thèse	AILLERIE Michel	Professeur	U. Lorraine-Metz
Examineurs	MALOUFI Nabila	Professeur	U. Lorraine-Metz
	KADOUN Abdedaim	Professeur	U. Sidi Belabbes
	BENOUAZ Tayeb	Professeur	U. Tlemcen

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années de labeur et à mes parents, qui grâce à leur soutien financier et morale, j'ai atteint mon objectif.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences de Matériaux (LM&ESM), de la Faculté des Sciences à l'USTO-Oran dirigé par Monsieur le professeur Hamzaoui Saad, du Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS), Supélec, Université de Lorraine-Metz France, dirigé par Aillerie Michel et du laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine-Metz France, dirigé par Maloufi Nabila.

Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse, Benyoucef Boumediene, Professeur de l'Université de Tlemcen, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir proposé un thème qui m'a ouvert les portes pour l'acquisition de la science de l'université de Tlemcen en passant par l'USTO-Oran à Université de Lorraine-Metz.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à Monsieur Aillerie Michel, professeur des Universités de Lorraine-Metz, co-directeur de ce travail de thèse, pour sa sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils, ainsi que pour son aide précieuse de tous les jours. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche, et pour m'avoir permis de mener avec succès ce travail de thèse. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant exceptionnel. Je le remercie tout spécialement pour m'avoir encouragé et permis de participer à des conférences nationales et internationales.

Je voudrais particulièrement remercier madame Maloufi Nabila, professeur des Universités de Lorraine-Metz, pour avoir encadré ce travail et a fait l'honneur de siéger au sein de ce jury. Toujours elle nous donnait de bons conseils toutes catégories confondues (scientifique, technique, pédagogique et culturelle). Son enthousiasme et

sa vitalité ont contribué à installer une ambiance chaleureuse au sein du laboratoire LEM3.

Merci enfin à Monsieur le professeur Hamzaoui Saad, Directeur du Laboratoire de microscopie électronique et sciences de matériaux (LM&ESM), de la Faculté des Sciences à l'USTO-Oran pour m'avoir accueilli au laboratoire. Je le remercie aussi pour l'autonomie qu'il m'a accordée pendant mes travaux de recherche, tout en restant disponible, me permettant ainsi de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie également le professeur Benouaz Tayeb de l'Université de Tlemcen et le professeur Kadoun Abdedaim de l'Université de Sidi Belabbes d'avoir accepté d'être membre du jury et le professeur Chabane Sari Nasr-Eddine, de l'Université de Tlemcen, pour l'avoir présidé.

J'adresse un grand merci à l'équipe du LM&ESM qui m'a apporté leur aide et leur soutien dès la première année de travail expérimentale, en particulier à M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali. Un grand merci à l'équipe du LMOPS qui m'ont apporté leur aide et leur encouragement durant ces deux dernières années, en particulier à Frédéric Genty, Sidi Ould Saad Hamady, Patrice Bourson, Samuel Margueron, David Chapron pour leur efficacité et leur gentillesse, dans le cadre de la manipulation des matériels au niveau du laboratoire. Un grand merci aussi pour les ingénieurs à Jean-Claude Petit, Thomas Kauffmann et Hadrien Chaynes. Je tiens également à remercier toute l'équipe du LEM3, en particulier Olivier Perroud et ainsi le Professeur M. Crimp de l'université de Michigan State pour leur contribution de ce travail.

Enfin, je remercie ma sœur et mes frères et surtout à mes parents pour leur soutien au cours de ces années de 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.

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Etude bibliographique.....	4
I.1 Oxydes transparents et conducteurs (TCOs).....	4
I.1.1 Historique.....	4
I.1.2 Conditions nécessaires à l'obtention d'un TCO.....	4
I.1.3 Propriétés électriques et optiques.....	6
I.1.4 Applications et enjeux économiques.....	8
I.2 Oxyde de zinc (ZnO).....	10
I.2.1 Propriétés cristallographiques.....	10
I.2.2 Structure de bande	12
I.2.3 Propriétés électriques.....	13
I.2.4 Propriétés optiques.....	14
I.2.3 Dopage du ZnO.....	15
I.2.5 Méthodes du dépôt	16
Chapitre II. Techniques de Dépôt et Méthodes de Caractérisation.....	18
II.1 Technique d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse".....	18
II.1.1 Substrat.....	18
II.1.1.1 Choix du substrat du dépôt.....	18
II.1.1.2 Préparation des substrats.....	19
II.1.2 Préparation des solutions.....	19
II.1.3 Choix de la température du dépôt.....	20
II.1.4 Techniques du dépôt.....	20
II.1.4.1 Principe de la technique.....	20
II.1.4.2 Description du montage de la technique « spray pyrolyse».....	21
II.1.5 Procédure du dépôt.....	22
II.2 Méthodes de la caractérisation des couches minces.....	22
II.2.1 Caractérisation de la morphologie.....	23
II.2.1.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)	23
II.2.2 Caractérisation structurale.....	24
II.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	24
II.2.2.2 Spectroscopie Raman.....	27

II.2.3 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).....	29
II.2.3.1 Détermination de l'épaisseur.....	30
II.2.3.2 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	31
II.2.3.3 Caractéristiques optiques d'un matériau.....	32
II.2.4 Caractérisation électrique.....	34
II.2.4.1 Réalisation des contacts ohmiques.....	34
II.2.4.2 Mesure par l'effet Hall.....	35
 Chapitre III. Résultats et discussions.....	 38
 III.1. Préparation des échantillons.....	 40
III.2. Couches minces du ZnO non dopé.....	41
III.2.1 Caractérisation Morphologique et Structurale.....	41
III.2.1.1 Microscopie électronique à Balayage	41
III.2.1.2. Diffraction des rayons X.....	42
 III.3. Couches minces du ZnO dopé d'étain (TZO).....	 43
III.3.1 Caractérisation Morphologique et Structurale.....	43
III.3.1.1 Microscopie électronique à Balayage	43
III.3.1.2 Diffraction des rayons X.....	46
III.3.2 Propriétés optiques.....	50
III.3.3 Propriétés électriques.....	64
 III.4. Couches minces du ZnO codopé par Al et Sn (ATZO).....	 67
III.4.1 Caractérisation Morphologique et Structurale.....	67
III.4.1.2 Microscopie électronique à Balayage	67
III.4.1.1. Diffraction des rayons X.....	68
III.4.1.3 Spectroscopie Raman.....	69
III.4.3 Propriétés électriques.....	72
III.4.4 Propriétés optiques.....	73
 Conclusion Générale	 79

Références

Annexe

Publications

Communications

Résumé

INTRODUCTION GENERALE

L'oxyde de zinc « ZnO » a des applications potentielles qui peuvent être utilisées dans divers dispositifs opto-électroniques en raison de ces propriétés physiques. Comparé à d'autres semi-conducteurs II-VI (ZnSe et ZnS) ou de composés III-V (GaN), le ZnO combiné a de nombreux avantages: c'est un semiconducteur de type n avec une large bande interdite de l'ordre 3.37 eV, possède une grande énergie d'exciton de 60 meV (par rapport à GaN: 25 MeV, ZnSe: 22 meV, ZnS: 40 MeV), non-toxique et se produit dans de nombreuses formes telles que massif, poudre, couches minces, nanofils, nanotubes, etc .. En outre, les couches minces du ZnO sont largement étudiées car elles peuvent être synthétisées sur différents substrats. Ces couches sont transparentes dans la région visible. Selon le procédé spécifique de croissance, les couches minces du ZnO peuvent avoir des résistivités électriques largement variées entre 10^{-4} - 10^{12} Ω cm [1,2].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*) lorsqu'il est dopé. Un autre intérêt majeur réside dans l'utilisation du ZnO en tant que conducteur transparent pour la réalisation des cellules solaires ou des transistors. Pour améliorer leurs propriétés électriques et optiques du point de vue des applications spécifiques, des couches minces du ZnO sont souvent délibérément dopées avec éléments du groupe III (B, Al, In, Ga) et / ou éléments du groupe IV (Pb, Sn). Paraguay et *al.* [3] ont étudié l'effet des différents dopants (Al, Cu, Fe, In et Sn) sur la microstructure des couches du ZnO déposées par la technique spray pyrolyse. D'autres études sur les propriétés des couches minces du ZnO non dopé et dopé (Al, Fe, Ni et Sn) préparées par la méthode de co-précipitation et sont réalisées par N. Han et *al.* [4]. L'étain (Sn) est considéré comme l'un des plus prometteurs de ces dopants parce qu'il peut facilement se

substituer au Zn en raison de leurs rayons ioniques similaires (0,074 nm pour Zn^{+2} et 0,069 nm pour Sn^{+4}), aboutissant à une petite distorsion du réseau [5]. La substitution du zinc par l'étain en résulte à une forte augmentation de la conductivité électrique due à la présence d'électrons libres supplémentaires. À l'heure actuelle, l'étain est avéré être le meilleur dopant de type n pour des couches minces du ZnO de haute qualité [6,7]. Pour ces raisons, des couches du ZnO dopé Sn possèdent d'excellentes propriétés de détection, ce qui en fait des candidats idéaux pour des dispositifs de détection de gaz [8-10]. Ces couches peuvent également être utilisées comme électrodes transparentes [6] ou semiconducteurs antireflets (ARC : *anti-reflecting coatings*) dans les cellules solaires [13] et dans les cellules solaires à colorant (DSSC : *dye sensitized solar cells*) [11, 12].

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour le dépôt des couches minces du ZnO dopé Sn sur des substrats en verre tels que les procédés sol-gel [6,13,15], le procédé hydrothermique [11,12,16], la technique de SILAR et photothermique rapide traitement (RPP : *the rapid photothermal processing*) [10], le procédé d'évaporation thermique [8,17], le dépôt par laser pulsé (PLD : *the pulsed laser deposition*) [18], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*) [19] et le spray pyrolyse [14,20-22]. Comparée aux autres techniques de dépôt, spray pyrolyse, qui a été initialement développée pour le dépôt de l'oxyde transparent conducteur pour les applications dans les cellules solaires, a plusieurs avantages: cette méthode peut être mise en œuvre à grande surface; elle facilite la manipulation des précurseurs avec le spray; elle est simple et économique. En outre, pour optimiser les propriétés physiques demandées par le grand panneau d'applications, les couches minces du ZnO produites avec cette technique peuvent être dopées avec une grande variété d'éléments.

L'objectif que nous nous sommes fixés dans ce travail de thèse est d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc dopées Sn et améliorer leurs propriétés physiques par le codopage en vue d'utilisation dans les cellules solaires comme les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*). Cette thèse est organisée de la façon suivante :

INTRODUCTION GENERALE

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la description des TCOs d'une manière générale ainsi qu'au matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le ZnO. Sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques y seront décrites ainsi que ses diverses méthodes d'élaborations.

Le deuxième chapitre est dédié aux différents équipements utilisés pour la réalisation et la caractérisation de nos échantillons. Nous y décrirons la technique de synthèse "spray pyrolyse" ainsi que les paramètres importants qui contrôlent les propriétés et la croissance des couches minces. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques comme la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-VIS-IR, la Spectroscopie Raman et l'effet Hall y seront évoqués.

Le troisième chapitre sera réservé à une description détaillée de l'élaboration des différentes couches dopées et codopées par les différents éléments (Sn, Al et Al-Sn). Les résultats de leurs caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques y seront présentés et discutés.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de ce chapitre est de montrer les avantages et de définir les applications des TCOs à travers leurs propriétés optiques et électriques. Par la suite, nous nous intéresserons particulièrement à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO.

I.1. Oxydes transparents et conducteurs (TCOs)

I.1.1 historique

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) ont été observés pour la première fois en 1907 lors de la découverte des couches minces de l'oxyde de cadmium (CdO) [1]. Les avancées dans le domaine TCOs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942[2, 3]. La décennie suivante a vu le développement du TCO à base d'oxyde d'indium dopé avec l'étain (In_2O_3 :Sn ou ITO) en 1954[4] vu sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique [5]. En 1960, il s'est avéré, que les couches minces à base du ZnO, SnO_2 , In_2O_3 et leurs alliages sont également de bons TCOs [6]. En 1971, l'élaboration des films de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al) a été rapportée pour la première fois. A ce jour, les TCOs les plus connus, performants et utilisés sont des composés binaires tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , et/ou leurs dérivés comme par exemple In_2O_3 :Sn, ZnO:Al ou encore SnO_2 :F, qui sont élaborés par des techniques chimiques et physiques [7].

I.1.2 Conditions nécessaires à l'obtention d'un TCO

Pour qu'un matériau soit bon transparent dans le visible, le gap doit être préférentiellement supérieur à 3 eV (exemple, le verre). Il absorbera donc uniquement

une partie des rayons ultraviolets et non ceux du visible. Ces matériaux présentent donc un caractère isolant. D'autre part, les métaux qui sont des matériaux très conducteurs, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique, dont la partie du visible, ce qui est due aux électrons libres. La coexistence de la transparence et de la conductivité semble donc impossible et inattendue. Il existe une classe des semiconducteurs qui réunit la propriété de la transparence à celle de la conduction électronique : les TCOs (*Transparent Conductive Oxides*) ou des oxydes transparents conducteurs présentant une grande conductivité, de l'ordre de 10^3 S/cm [8] et qui reste néanmoins inférieure à celles des métaux (10^5 S/cm [9]).

Pour attribuer à un matériau des propriétés de la transparence et de la conduction électronique, le choix des éléments chimiques et des structures cristallographiques est déterminant. Comme énoncé précédemment, pour qu'un matériau oxyde soit transparent dans le visible (non absorbant), les transitions électroniques entre les orbitales $2p$ de l'oxygène, constituant majoritairement la bande de valence, et les premières orbitales vides des cations métalliques (bande de conduction) doivent être d'énergie supérieure à 3 eV. Le métal et l'oxygène doivent donc présenter une différence d'électronégativité suffisante. Cependant, les oxydes présentant des liaisons plutôt ioniques (oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux, de terres rares...) ne sont pas répertoriés dans la littérature comme des conducteurs électroniques potentiels, même après dopage aliovalent. La présence de la couche d , partiellement remplie, crée une absorption dans le visible et ces éléments, au degré d'oxydation approprié, sont à proscrire. Compte tenu de la proximité des orbitales d et s ainsi que des possibilités de recouvrement, il vaut mieux s'orienter vers des oxydes de cations dont la structure électronique est de type $(n-1)d^{10}ns^0$ [10]. Ainsi, dans la littérature, la majorité des études sur les TCOs portent sur le zinc, l'étain, l'indium, le gallium et le cadmium.

Outre l'avantage de ces cations d'avoir une couche électronique $(n-1)d$ totalement remplie (pas de transitions $d-d$ possibles), la bande de conduction, constituée de l'orbitale ns du cation, est une bande très étalée en énergie. Or, des études [11] ont montré que, pour avoir de bons TCOs, il fallait une grande dispersion de la bande de conduction permettant une meilleure mobilité des électrons et donc une meilleure conduction. La grande dispersion de la bande de conduction est aussi induite par une forte hybridation cation-cation permise par la présence de chaînes

infinies de sites tétraédriques ou octaédriques, reliés entre eux par les faces voire les arêtes pour les octaèdres et les sommets pour les tétraèdres. Par ailleurs, il semble qu'une coordination élevée et symétrique des anions (oxygènes) soit aussi favorable [11].

En combinant toutes ces caractéristiques, on trouve, comme matrices potentielles pour les TCOs, des oxydes comprenant les cations zinc, cadmium, gallium, indium et étain. Les matrices binaires les plus courantes sont ZnO (SG : P63mc), SnO₂ (SG : P42mm) et In₂O₃ (SG : Ia-3)[12]. A l'heure actuelle, des matrices multi-éléments de structure spinelle (SG : Fd-3m) sont de plus en plus étudiées telles que ZnIn₂O₄, Cd₂SnO₄ [8,13, 14].

I.1.3 Propriétés électriques et optiques

Les TCOs sont des oxydes semiconducteurs à large gap (E_g), et généralement sont caractérisés par leur conductivité et leur transmission. Il est convenu qu'un TCO pouvant être utilisé dans des dispositifs électroniques doit présenter une résistivité électrique supérieur à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et une transmission optique moyenne dépassant les 80 % dans le domaine du visible [12,15, 16]. Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO selon ces deux principales propriétés, une figure de mérite a été proposée Haacke[17] et définie comme étant le rapport entre la transmission (T) et la résistance surfacique (R_s). Ainsi, si l'absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, la figure de mérite va avoir une forte valeur, or plus cette figure de mérite est grande, meilleur est le TCO. Le tableau I.1 résume les principaux matériaux TCOs avec leurs propriétés électriques et optiques.

Dans le cas des matériaux intrinsèques, la densité d'électrons de conduction a été souvent attribuée à la présence des centres donneurs introduits involontairement, généralement attribués aux interstitiels métalliques et, ou aux lacunes d'oxygène (niveaux donneurs peu profonds où des états d'impuretés localisés près de la bande de conduction). Les niveaux donneurs sont ionisés thermiquement à température ambiante et les électrons transitent à la bande de conduction. Les dopants ont un rôle déterminant dans l'augmentation de la densité des porteurs de charges et en conséquence l'augmentation de la conductivité électrique. Kilic et Zunger [18] ont montré que les interstitiels de l'étain et les lacunes d'oxygène, sont des défauts

dominants dans la structure SnO₂ et sont responsables de son caractère semiconducteur de type n.

TCO	Méthode du dépôt	ρ $\Omega \cdot \text{cm}$	μ $(\text{cm}^2/\text{V.s})$	T (%)	F_{TC} $(10^{-3}\Omega^{-1})$	Réf.
ITO	Sputtering	2.4×10^{-4}	12	95	40.4	[19]
	Spray	8.0×10^{-4}	12.4	85	2.15	[20]
	Sol gel	5.0×10^{-3}	12		-	[21]
SnO₂	Spray	4.3×10^{-3}	-	97	1.45	[22]
	Sputtering	6.1×10^{-3}	7.7	95	56.4	[23]
ZnO :Al	Spray	8.0×10^{-2}	-	< 80	-	[24]
	PLD	1.1×10^{-4}	14	93	-	[25]
	Sputtering	7.2×10^{-4}	18.1	85	-	[26]

Tableau I.1 Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes techniques du dépôt.

A une concentration très élevée d'électrons libres, les porteurs de charges sont limités par la diffusion des impuretés ionisées (figure I.2(b)). Par conséquent, la concentration élevée de dopant réduit la mobilité à un degré que la conductivité n'augmente plus (limite de la solubilité du dopant dans la matrice) et elle diminue aussi la transmission optique au bord du proche-infrarouge (PIR).

Bellingham et *al.* [27] étaient les premiers à rapporter que la mobilité et, par conséquent la résistivité électrique des oxydes transparents conducteurs (ITO, SnO₂, ZnO), sont limitées par la diffusion des impuretés ionisées à des concentrations des porteurs de charges d'environ $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La mobilité dépend aussi de la structure cristalline. Les couches polycristallines ont montré une mobilité faible, peut être due à la diffusion par les joints de grains (figure I.2(a)). Les propriétés électriques d'un TCO ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi des conditions de préparations et de la technique du dépôt utilisée [8].

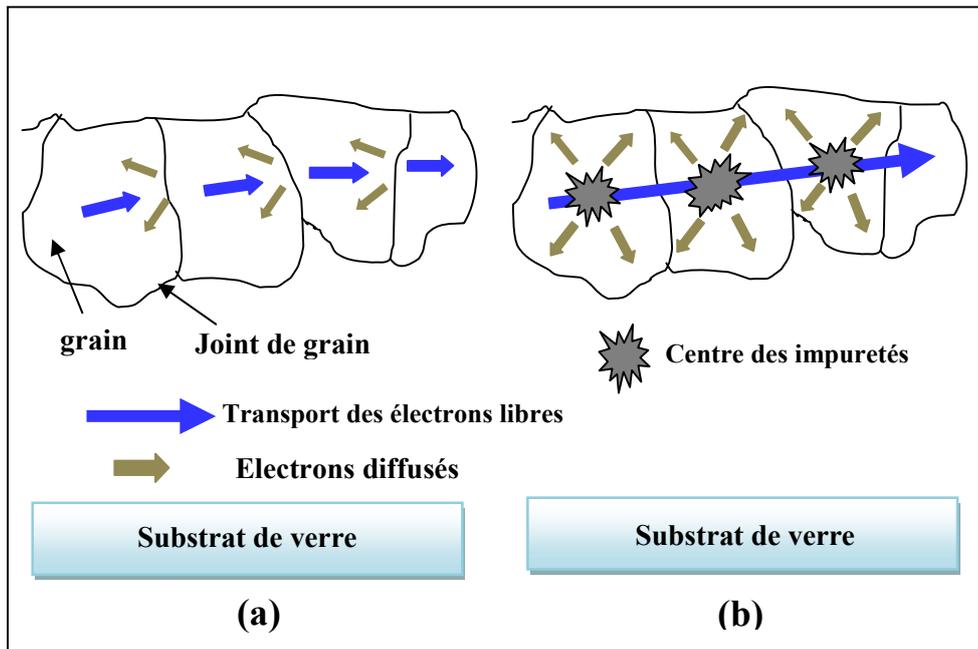


Figure I.2 Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés.

I.1.4 Applications et enjeux économiques

Les matériaux TCOs sont déjà largement industrialisés et utilisés dans plusieurs applications, en particulier comme des électrodes transparentes dans les dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques, écrans plats, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les écrans tactiles, les vitrages intelligents. Ils peuvent être utilisés dans toutes les cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis.

Actuellement, le TCO le plus performant est l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) qui, sous forme de film, possède la plus forte conductivité à température ambiante (10^4 S/cm) [28]. Cependant, l'ITO reste coûteux aussi bien au niveau des matières premières que de la mise en œuvre. Récemment, son utilisation massive comme électrode transparente, notamment dans les écrans plats LCD, a provoqué une augmentation considérable du prix de l'indium (160 €/kg à 534 €/kg entre 2003 et 2014) qui reste par ailleurs un élément relativement rare dans l'écorce terrestre et dont les réserves sont non renouvelables. Pour ces raisons, des études sont menées pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats.

Par ailleurs, de nombreux travaux portant sur le remplacement de l'ITO dans les applications actuelles sont en cours. Le remplacement par des matériaux à base d'oxyde de cadmium et d'étain devient dans la pratique difficile, respectivement à cause de la toxicité du cadmium et des températures du dépôt élevées nécessaires à l'obtention d'une conductivité importante. La situation conduit à la recherche d'un matériau TCO alternatif avec des propriétés optiques et électriques comparables à celles de l'ITO et avec l'utilisation des matériaux abondants et non toxiques. A l'heure actuelle, les caractéristiques importantes du ZnO lui permettent d'être un matériau adéquat et susceptible de remplacer l'ITO. En conséquence, de nombreux auteurs ont rapporté que les couches minces du ZnO dopé présentent une conductivité élevée de l'ordre de 10^4 - 10^5 S.cm⁻¹ et une grande transparence (supérieure à 85 %) dans le domaine du visible, comparables à celles des couches minces d'ITO [29-31]. La figure (I.1) montre l'évolution du nombre d'articles publiés par année portant sur le ZnO et le ITO depuis les années 90 jusqu'à 2014. Nous remarquons que le ZnO est le TCO le plus étudié, car il possède des propriétés optiques et électriques intéressantes.

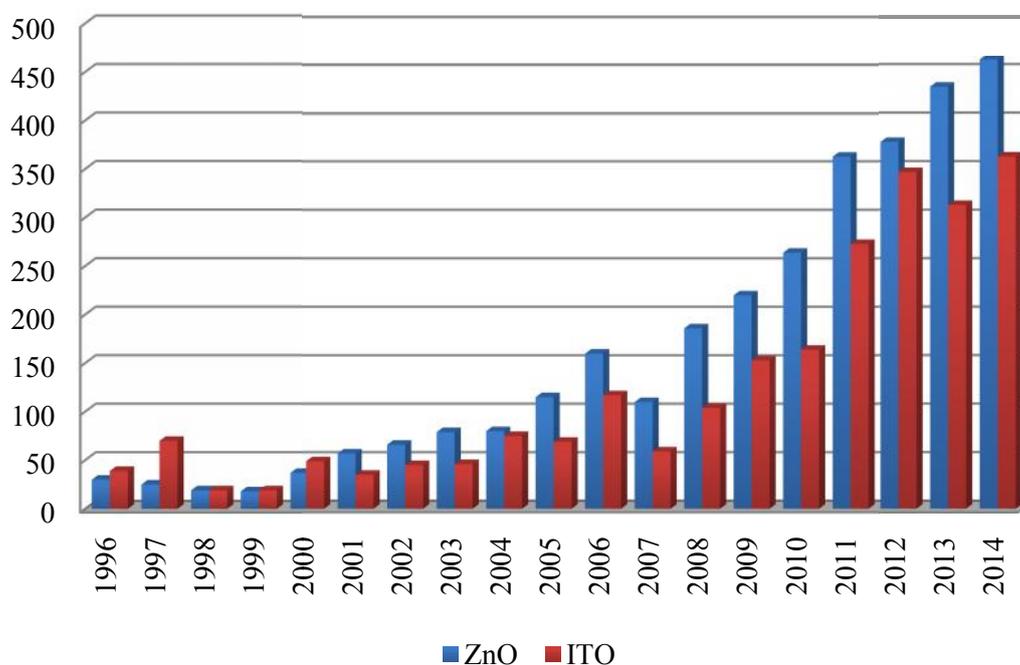


Figure I.1 Evolution du nombre de publications du TCO à base du ZnO et de ITO depuis 1996 à 2014 [www.elsevier.com].

I.2 Oxyde de zinc (ZnO)

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant. Les caractéristiques intéressantes du ZnO (Tableau I.2) pour des applications optoélectroniques sont définies par une large bande gap de 3.37 eV (à 300 K) similaire à celui de GaN lui permettant d'être transparent à la lumière visible, une grande énergie excitonique (60 meV). De plus, le ZnO est non-toxique, peu cher et abondant sur la Terre. Vu les caractéristiques mentionnées ci-dessus, entre autres, les propriétés optiques, électriques et piézoélectriques, le ZnO est devenu un candidat prometteur pour diverses applications telles que : les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz, les diodes laser, les cellules solaires photovoltaïques [32- 35].

Propriétés	Paramètres
Structure cristalline	würtzite
Group d'espace	$P6_{3mc}$
Paramètre de maille à 300 K	$a=3.249 \text{ \AA}$ $c=5.2042 \text{ \AA}$
Densité volumique à 300K	5.675 g/cm^3
Gap optique à 300K	3.37 eV
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Indice de réfraction	2.008

Tableau I.2 Différentes propriétés du ZnO.

I.2.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI, qui se cristallise dans une structure hexagonale de type Wurtzite appartenant au groupe d'espace $P6_{3mc}$ [36]. Cette structure (figure I.2) peut se décrire comme étant un empilement hexagonal compact d'oxygènes, dans lequel la moitié des sites tétraédriques est occupée par un cation Zn^{2+} , les tétraèdres étant reliés entre-eux par les sommets. L'oxygène, tout comme le zinc, se trouve dans la position de Wyckoff 2b : $\text{Zn}^{2+} (1/3; 2/3; 0)$, $\text{O}^{2-} (1/3; 2/3; z)$, avec $z \sim 0.38$. Le ZnO présente un rapport

($c/a = 1.601$) légèrement inférieur au rapport c/a d'un empilement hexagonal compact ($c/a = 1.633$), indiquant un faible aplatissement des tétraèdres selon l'axe c (symétrie ponctuelle C_{3v}). De plus, la coordonnée libre z de l'oxygène s'écarte légèrement de 0.375, qui correspond à la coordonnée, selon l'axe c , du centre géométrique d'un tétraèdre. Pour le ZnO, le paramètre de maille c est compris entre 5.2042 et 5.2075 Å et le paramètre de maille a est compris entre 3.2475 et 3.2503 Å [36]. La distance Zn-O est donc comprise entre 1.99 et 2 Å.

La structure wurtzite ne possède pas de centre de symétrie ce qui conduit à l'apparition d'une polarité cristallographique suivant le plan (0001) parallèle à l'axe c . L'empilement des plans constitués des espèces cationiques (Zn^{2+}) et anioniques (O^{2-}) conduit à la différence de charge entre le plan (0001) et (000 $\bar{1}$). La vitesse de croissance est plus élevée suivant l'axe c . En conséquence, les propriétés telles que l'incorporation des défauts et la piézoélectricité dépendent de la croissance anisotrope du ZnO le long de l'axe c . Cependant, le ZnO peut cristalliser aussi dans la structure ZnS blende lorsqu'il est déposé sur un substrat de structure cubique, ou sous la structure rocksalt sous une forte pression [37, 38].

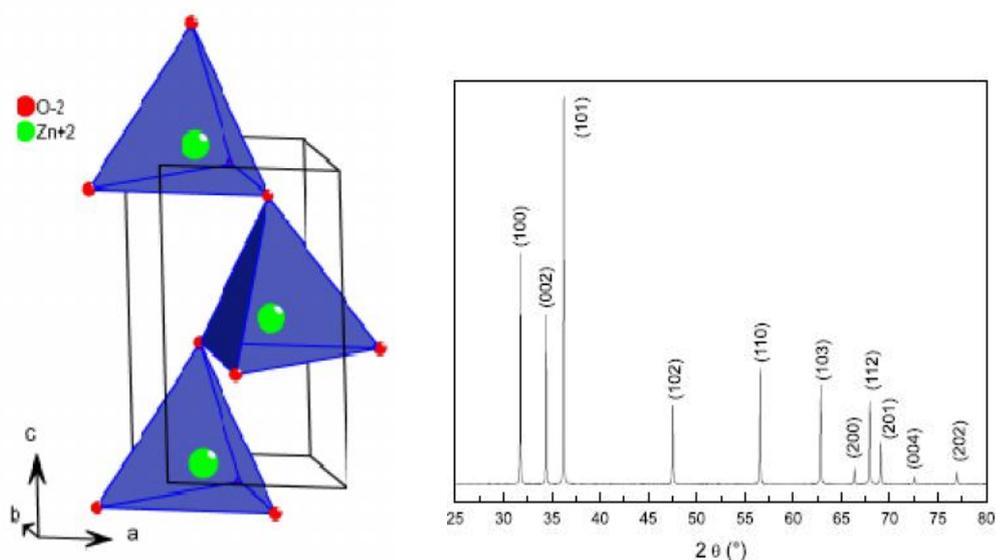


Figure I.2 Structure cristallographique du ZnO (gauche) et diffractogramme des rayons X correspondant (droite) sur lequel les indices de Miller des raies de diffraction sont indiquées.

I.2.2 Structure de bande

Une représentation schématique de la structure de bande de l'oxyde de zinc pour la structure Wurtzite est donnée à la figure I.3. On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont : **O** : $1s^2 2s^2 2p^4$, **Zn** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

La bande de conduction de plus basse énergie provient des orbitaux vides de type 4s des cations Zn^{2+} . Les bandes de valences supérieures sont majoritairement formées des orbitales 2p des anions O^{2-} qui sont remplies par les électrons de valence du cristal. 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 bande montre que le ZnO est un semiconducteur à gap direct; le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.37eV.

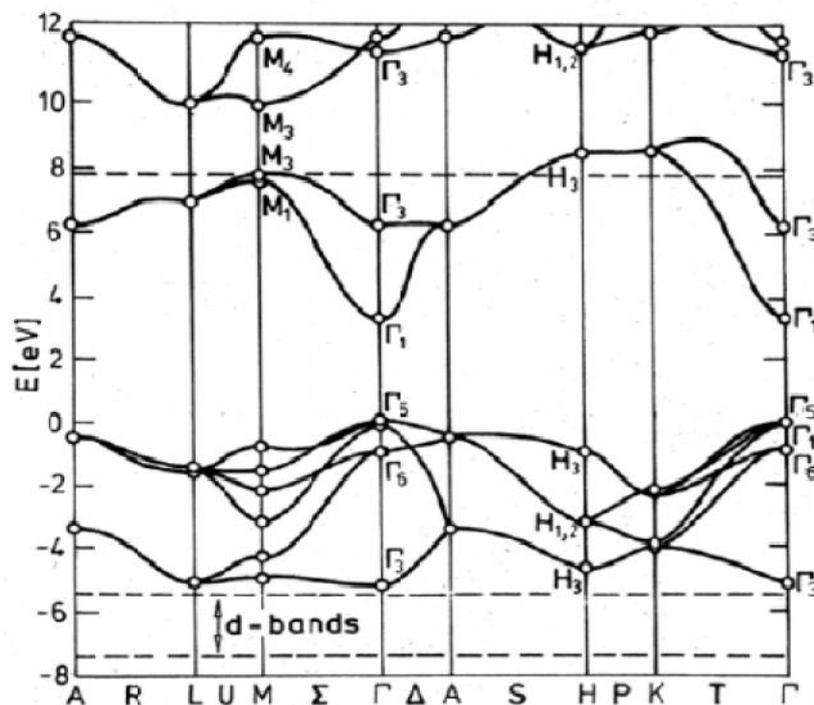


Figure I.3 Structure de bande mesurée pour l'oxyde de zinc en symétrie Wurtzite [39]

I.2.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces du ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. La résistivité ρ est une grandeur physique d'intérêt selon les domaines d'applications visés. Pour des dispositifs optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, une faible résistivité est préférable afin de faciliter le transport du courant. Pour des applications de transduction électromécanique, on privilégiera une plus grande valeur de ρ pour éviter que les électrons libres masquent le champ électrique créé par effet piézoélectrique. Le tableau I.3, présente les différentes propriétés électriques des couches minces du ZnO réalisées par différentes méthodes du dépôt. Nous remarquons que les propriétés électriques du ZnO dépendent de la méthode du dépôt et des conditions de préparations (précurseur, type du substrat, température de dépôt, environnement...).

La résistivité du ZnO s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs, avec des valeurs s'étendant de 10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$ à 10^{12} $\Omega\cdot\text{cm}$ [40, 41]. Selon les procédés d'élaborations, on aura des films très conducteurs ($\rho=10^{-4}$ $\Omega\cdot\text{cm}$) ou peu conducteurs ($\rho=10^3$ $\Omega\cdot\text{cm}$). Dans le cas du ZnO, la conductivité électrique est de type n . Des études théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène et le zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [42, 43]. D'autres auteurs avancent que l'hydrogène interstitiel est aussi un défaut donneur peu profond pouvant être responsable de la présence des électrons libres [44]. La conductivité électrique de la couche mince du TCO de type n dépend de la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction et de leur mobilité (μ) :

$$\sigma = en\mu_n = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.1})$$

la mobilité μ est une caractéristique des milieux conducteurs et semiconducteurs. Elle s'exprime en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. La mobilité μ varie selon le processus et les conditions de croissance et le post-traitement (Tableau I.3). La méthode spray a montré qu'elle est capable de donner des couches minces du ZnO avec des propriétés électriques de même ordre de grandeur que celles obtenues en utilisant des techniques plus sophistiquées et après des traitements thermiques.

Méthode du dépôt	Température du dépôt (°C)	ρ ($\Omega.cm$)	n_V (cm^{-3})	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Réf
spray	350	2.70×10^{-3}	2.4×10^{15}	0.34	[45]
	450	2.40×10^{-2}	-	-	[46]
	420	1.35×10^{-2}	-	-	[47]
	350	74.1×10^{-3}	1.75×10^{19}	4.82	[48]
sputtering	-	3.00×10^{-3}	2.5×10^{17}	-	[49]
	150	1.00×10^{-3}	-	3	[50]
CVD	300	1.25×10^{-1}	6.4×10^{18}	7.86	[51]
	500	3.07×10^{-3}	7.4×10^{20}	1.74	[52]
	140 ⁺	7.31×10^{-4}	-	-	[53]
Sol gel	500	2.4×10^2	-	-	[54]
PLD	400	3	1.6×10^{17}	12.3	[55]

Tableau I.3 Propriétés électriques de l'oxyde de zinc (ZnO).

I.2.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches minces du ZnO dépendent des conditions de la préparation et de la méthode d'élaboration. Le tableau I.4 présente la transmission et l'énergie de gap des couches minces du ZnO obtenues par différentes techniques du dépôt. Le ZnO présente une forte transparence optique dans le visible et proche-infrarouge; celle-ci est due à la large bande interdite. Outre la possibilité d'émettre dans le proche UV (375 nm), le ZnO attire l'intérêt de la communauté scientifique car il possède des excitons très robustes dont l'émission persiste au delà de la température ambiante (énergie de liaison de 60 meV). L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0 [56]. Habituellement l'oxyde de Zinc est utilisé sous forme des couches minces et présentant un indice de réfraction qui varie entre 1.7 et 2.20 selon les conditions de préparation [57, 58].

Méthode du dépôt	Température du dépôt (°C)	L'épaisseur d (nm)	Transmission T(%)	Eg (eV)	Réf
spray	350	335	85	3.31	[59]
	350	-	85	3.32	[45]
	420	210	~ 95	3.31	[47]
	350	440	~ 80	3.18	[48]
sputtering	200	-	80	3.1	[60]
	-	120	~ 80	3.25	[49]
	200	-	93	3.33	[61]
CVD	320	460	85	3.28	[51]
	500	-	100	3.44	[53]
Sol gel	400	-	87	3.24	[62]
	500	-	92	3.26	[63]
PLD	400		99.8	3.17	[55]

Tableau I.4 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO).

I.2.4 Dopage du ZnO

Comme nous l'avons signalé auparavant, le dopage du ZnO est nécessaire pour ses applications dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz et les cellules solaires photovoltaïques. L'oxyde de zinc est un semiconducteur à grand gap de structure Wurtzite (P6₃mc). Cependant, le composé ZnO peut présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction d'ions dopants en substitution du zinc ou de l'oxygène [64]. La présence de ces défauts intrinsèques conduisent à une conduction de type n.

Pour améliorer ses propriétés d'oxyde transparent conducteur, le ZnO doit être dopé par un élément du groupe III (B, Al, In, Ga) et / ou un élément du groupe IV (Pb, Sn) remplaçant le zinc ou un élément monovalent remplaçant l'oxygène. Les dopants, les plus usuels, sont l'aluminium, l'étain, l'indium et le fluor [48, 65]. Ainsi, la conduction intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque de même type.

Dans le cadre de cette étude, les recherches se sont centrées sur les couches minces d'oxyde de zinc dopé étain et aluminium (voies de synthèse, taux de dopant introduit ...). Ces éléments s'incorporent dans le réseau du ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique du ZnO. Paraguay et *al.* [65] ont étudié l'effet des différents dopants (Al, Cu, Fe, In et Sn) sur la microstructure des couches minces du ZnO déposées par la technique spray pyrolyse. Une conductivité électrique élevée des couches minces du ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ 10^{20} cm^{-3} a été obtenue pour le ZnO dopé Al et le ZnO dopé Sn [67, 68]. Le ZnO de type *n* a été aussi réalisé en utilisant le Co-dopage par les éléments du groupe 3A et du groupe 4A (Al, Sn). Peu de travaux sur le ZnO codopé Al-Sn sont rapportés dans la littérature. Cependant, l'étain est considéré comme l'un des plus prometteurs de ces dopants parce qu'il peut facilement se substituer à Zn en raison de leur rayon ionique similaire (0.074 nm pour Zn^{+2} et 0.069 nm pour Sn^{+4}), résultant en une petite distorsion du réseau [69]. La substitution du Zn par Sn en résulte une forte augmentation de la conductivité électrique due à la présence d'électrons libres supplémentaires. Le dopage joue également un rôle important et Paraguay et *al.* montrent que le dopage de l'étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, In [65]. D'autres études optimisent la concentration d'étain pour augmenter la sensibilité des couches minces du ZnO pour détecter du NO_2 [70]. Dans la littérature, les couches minces du ZnO dopées sont obtenues par voie solide [71] ou par voie chimique (sol-gel [72, 73], voie hydrothermale [74, 75]). La détermination de la quantité du dopant introduite dans la matrice ZnO s'effectue soit par analyses de phases (diffraction des rayons X, analyses chimiques EDX...) soit par des méthodes indirectes qui consistent à mesurer l'évolution d'une propriété en fonction du taux du dopant (résistivité, effet Hall...).

1.2.5 Méthodes du dépôt

De nombreuses techniques peuvent être employées influençant différemment les propriétés des couches.

CVD : Dans un procédé CVD (*Chemical Vapor Deposition*) typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette technique peut, entre autres, être réalisée sous pression réduite.

ALD : Le principe de l'ALD (*Atomic Layer Deposition*) est un procédé séquentiel. Le processus comprend des phases du dépôt qui consistent en l'envoi d'une faible quantité de précurseurs, et des phases de purge. Ces différentes phases composent le cycle du dépôt de l'ALD qui est reconduit pour atteindre l'épaisseur souhaitée.

Pulvérisation cathodique: La pulvérisation cathodique est une technique qui synthétise un matériau sur un substrat à partir d'une source solide appelée cible. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat et forment le film. La vitesse de croissance étant plus élevée que la technique d'ALD, l'incorporation d'impuretés est moindre.

Procédé Sol-gel : A partir d'une solution chimique contenant le précurseur, deux types de procédés peuvent être utilisés pour former des couches minces : le trempage (dip-coating) et la centrifugation (spin-coating). Le premier consiste à tremper le substrat dans la solution afin de laisser une fine couche à sa surface. La vitesse verticale de trempage du substrat y influence l'épaisseur de la couche. Pour le second, la couche résulte de la rotation du substrat où l'on a déposé la solution. En contrôlant la vitesse de rotation, l'accélération et les propriétés de la solution, l'épaisseur peut être ajustée assez précisément. Dans les deux cas, l'évaporation du solvant est très rapide. La dernière étape pour les deux techniques consiste à réaliser un traitement thermique de la couche pour assurer le retrait complet du solvant.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES DU DÉPÔT ET
MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

CHAPITRE II :

TECHNIQUES DU DÉPÔT ET MÉTHODES DE LA CARACTÉRISATION

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces du ZnO dopé par la technique spray pyrolyse. Ensuite nous présentons le principe et l'intérêt des différentes techniques telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Diffraction de Rayons X (DRX), la Spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-VIS-PIR et l'effet Hall.

II.1 Technique d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse "

II.1.1 Substrat

II.1.1.1 Choix du substrat du dépôt

Les substrats utilisés sont en verre de surface carrée de 25x25cm² et d'épaisseur égale à 1.33 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température du dépôt jusqu'à la température ambiante (~20°C) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans

ce cas, ils ont des coefficients de la dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes (les coefficients de la dilatation du substrat et du matériau déposé $\alpha_{\text{verre}} = 8.5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [76, 77] et pour des raisons économiques.

II.1.1.2 Préparation des substrats

Avant de réaliser les différents dépôts sur le TCO, ce dernier est soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les impuretés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Ces substrats sont tout d'abord nettoyés avec du savon commercial puis ils sont rincés avec de l'eau distillée. Ensuite les substrats sont passés au bain ultrason (figure III.1) avec la séquence suivante : 15 min dans l'eau distillée, 20 min dans l'acétone et 15 min dans l'éthanol. Après les avoir sortis du bain de solvant, ils sont rincés avec de l'eau distillée et séchés avec un jet d'azote.



Figure III.1 Dispositif à ultrason de type Branson Yamato 3200.

II.1.2 Préparation des solutions

La solution, composée d'un précurseur et d'un solvant, doit être claire et transparente. Le choix du solvant (éthanol, méthanol...) est le principe qui doit dissoudre parfaitement et entièrement le précurseur (acétates, nitrates ou chlorures en métal ...etc.). Nous avons utilisé l'acétate de zinc ($[\text{Zn} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ matériau Merck, 99.5%) comme précurseur, matériau source, qui dissout dans le méthanol (CH_3OH).

II.1.3 Choix de la température du dépôt

La technique de spray pyrolyse est parmi les méthodes chimiques qui exigent des températures élevées (200-500°C) pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés et converties en oxyde de zinc par la formation des produits intermédiaires. Dans ce travail la température choisie est de 350 °C pour l'obtention de l'oxyde de zinc.

II.1.4 Techniques du dépôt

Les différentes méthodes du dépôt, citées précédemment permettent d'obtenir des TCOs. Le critère de choix parmi ces méthodes de dépôt sera surtout la simplicité de mise en œuvre. La technique de spray pyrolyse a été utilisée pour les raisons suivantes :

- une méthode attractive pour le dépôt des couches minces avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- une technique simple et économique.
- une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : L'aspect rugueux des couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.

II.1.4.1 Principe de la technique

Le spray ou la pulvérisation chimique réactive est une technique basée sur le principe de la décomposition thermique d'un aérosol. Elle consiste à pulvériser une solution atomisée, sur un substrat préalablement chauffée à une température donnée. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de microns de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante permettant la décomposition des produits dissouts dans la solution et activant les réactions susceptibles de produire le TCO. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils); il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure II.2).

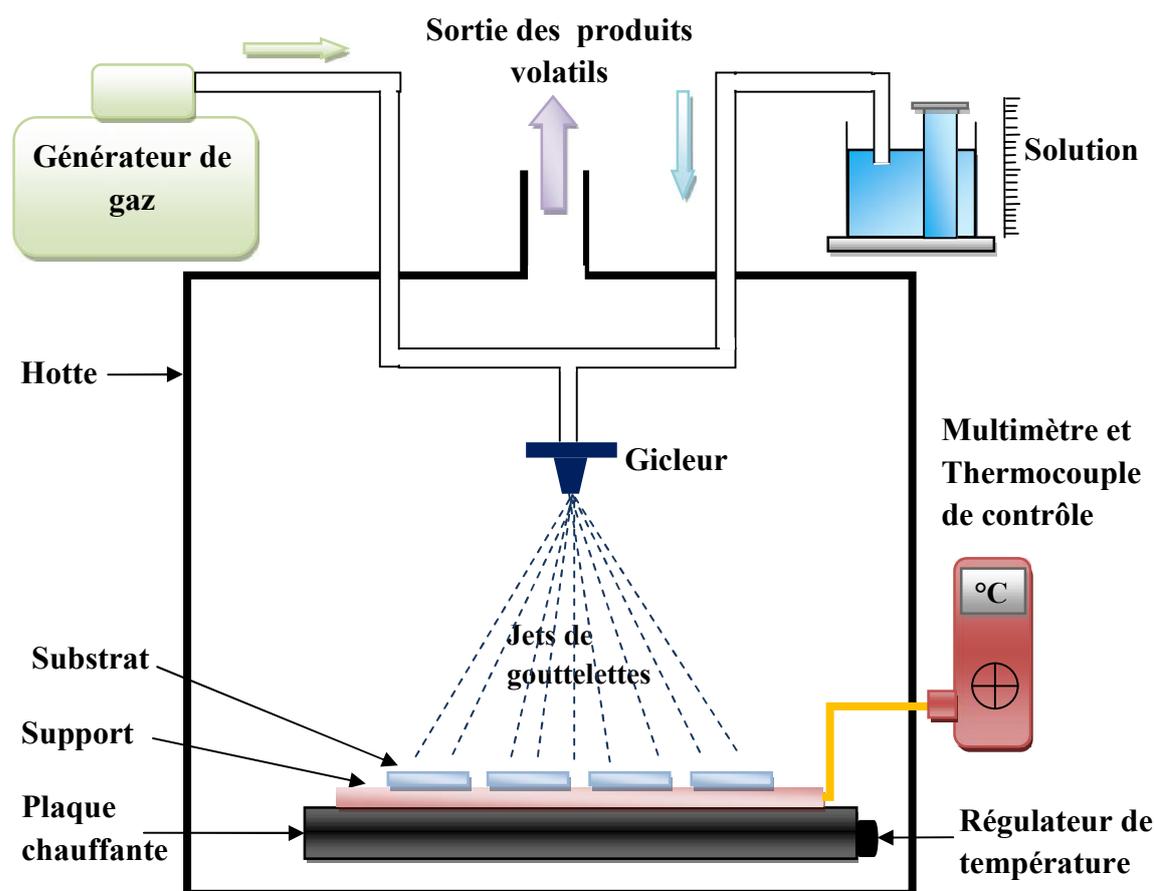


Figure II.2 Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse.

II.1.4.2 Description du montage de la technique « spray pyrolyse»

L'appareil utilisé a été monté au laboratoire de microscopie électronique et sciences de matériaux (LM&ESM), de la Faculté des Sciences à l'USTO-Oran. Tout le système de pulvérisation est placé sous une hotte de façon à minimiser au maximum la fuite des gaz pouvant se dégager pendant les dépôts. Le montage de l'appareil est composé :

- **Système de chauffage** : constitué d'une plaque portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. Elle est munie d'un système de régulation minimisant les différences de température à l'équilibre provoqué par la solution pulvérisée. Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et

relié à un multimètre permettant la lecture directe de la température. Il nous est encore également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

- **Un système de pulvérisation (ou Gicleur)** : Le pulvérisateur est un atomiseur pneumatique en lucite qui est une matière en plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air, azote, ...), qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats.

II.1.5 Procédure du dépôt

La procédure du dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présente en plusieurs étapes : On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisé, on commence le dépôt. La distance de la cible au substrat est fixée à 32 cm. Le cycle de spray consiste à pulvériser la solution pendant 30s et attendre 60s avant la pulvérisation suivante. Quand la solution pulvérisée arrive sur le substrat chaud, le solvant s'évapore et l'acétate de zinc se décompose thermiquement pour former le ZnO. On laisse les substrats refroidir au dessous du porte substrat jusqu'à la température ambiante et enfin on récupère nos échantillons.

II.2 Méthodes de la caractérisation des couches minces.

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique, structurale, optique et électrique des micro- et nanomatériaux dont leurs descriptions sont notées dans cette partie.

II.2.1 Caractérisation de la morphologie :

II.2.1.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse capable de produire des images à l'échelle micronique de la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur l'interaction entre les électrons et la matière. Lorsqu'un échantillon est soumis à un bombardement électronique, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- Un électron rétrodiffusé : il interagit de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon et se retrouve réémis par l'échantillon dans une direction proche de sa direction d'origine avec une faible perte d'énergie ;
- Un électron secondaire peut être réémis : l'électron primaire cède une partie de son énergie à un électron du cortège électronique qui se retrouve alors éjecté ;
- Des atomes à l'état excité peuvent se désexciter par émission d'un électron Auger ou d'un photon X (fluorescence).

Deux modes d'analyse sont généralement disponibles sur un microscope électronique à balayage : L'analyse des électrons rétrodiffusés ou l'analyse des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une plus grande profondeur d'échantillons (plusieurs centaines de nanomètres), ils sont sensibles au contraste chimique, tandis que les électrons secondaires, de plus faibles énergies, proviennent d'une faible épaisseur d'échantillon (de 10 à 50 nanomètres de profondeur) et sont sensibles au contraste topographique.

Dans ce travail, les images MEB ont été réalisées au laboratoire LEM3, Université Lorraine, Metz, France. Un microscope électronique à balayage à canon à effet de champ MEB-FE Zeiss Supra 40 (Figure II.3) a été utilisé pour observer les échantillons. Il permet d'atteindre des agrandissements jusqu'à $\times 900\,000$ et d'obtenir la tension optimale qui est une résolution proche du nm (largeur du faisceau). La tension d'accélération utilisée est comprise entre 0.1 et 30 kV et la distance de travail est comprise entre 1 et 50 mm. Cet appareil est combiné à un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX), qui permet l'analyse élémentaire des échantillons (analyse semi-quantitative). Les images par MEB permettent également

de visualiser de profil les échantillons réalisés et de mesurer l'épaisseur des couches déposées.

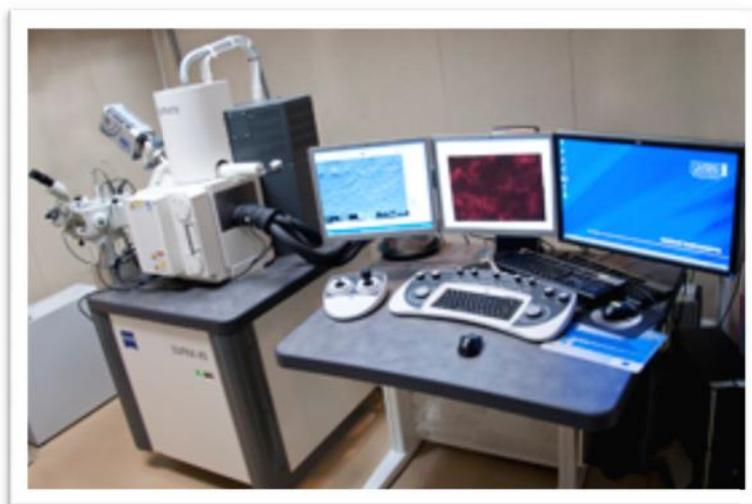


Figure II.3 MEB ZEISS Supra 40. ; (LEM3)-Université de Lorraine & Saulcy.

[<http://www.lem3.fr>]

II.2 Caractérisation structurale

II.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Dans cette méthode, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X sous un certain angle par rapport à la surface de l'échantillon (angle incident). La radiation de rayons X incidente excite les atomes du cristal (nuage électronique) et ils relaxent en émettant des radiations d'ondes sphériques. Lorsque l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir diffraction quand les ondes associées aux rayons X sont en phase (interférence constructive (figure II.4)). Ceci arrive lorsque la condition de Bragg suivante est vérifiée [78]:

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

avec: $d_{(h,k,l)}$, la distance entre les plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin.

θ , l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

λ , la longueur d'onde du faisceau incident.

n , un entier représentant l'ordre du mode de diffraction.

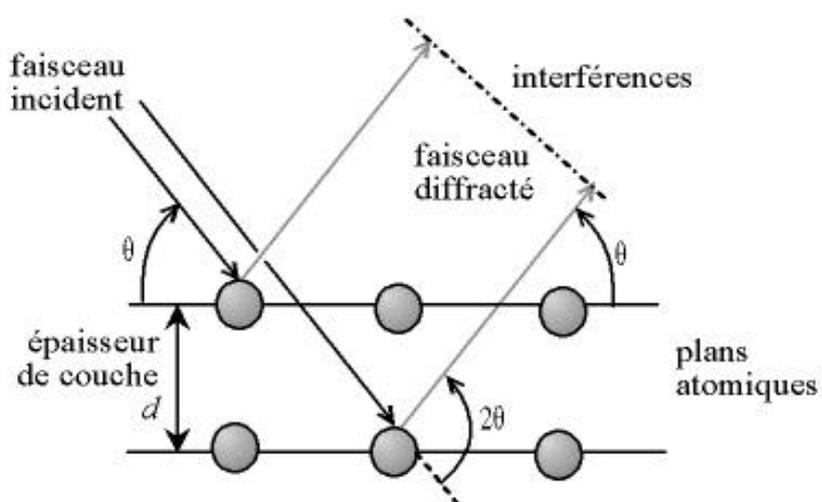


Figure II.4 principe de la loi de Bragg.

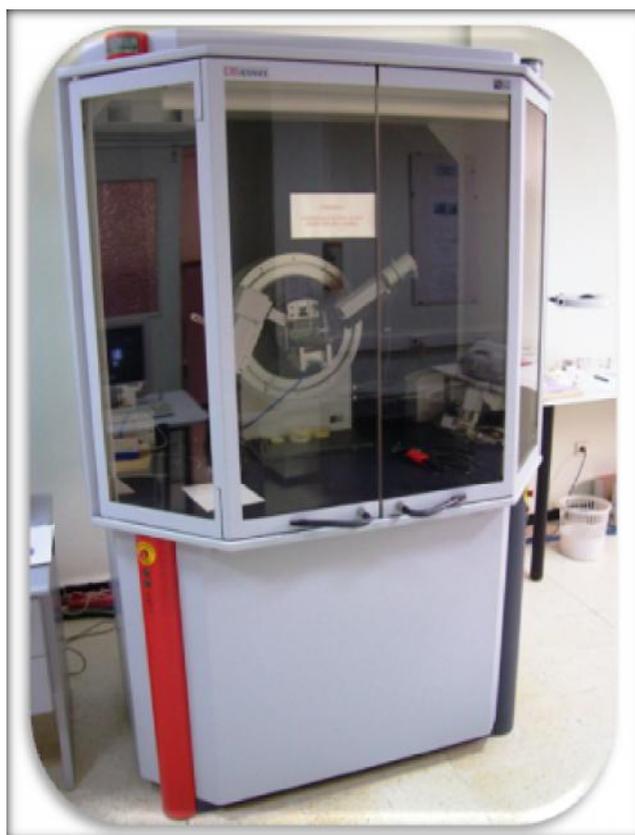


Figure II.5 diffractomètre Bruckers D8 Advance. ; (CDTA)-Centre de Développement des Technologies Avancées & Alger. [<http://www.cdta.dz/fr>]

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées par un diffractomètre Bruckers D8 Advance en utilisant la géométrie Bragg-Brentano avec une configuration θ -2 θ (figure II.5). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0.154056$ nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. Plage d'acquisition entre 0° et 90° avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01° .

Le principe du diffractomètre θ -2 θ est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle 2 θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (h,k,l) dans les conditions de Bragg est atteint, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchie. Ainsi, la position des pics sur un diagramme de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence θ est caractéristique du réseau cristallin. Lors de l'analyse des absorbeurs d'une épaisseur d'environ 20 nm, les échantillons ont été également analysés en mode incidence-rasante pour avoir une meilleure information sur le matériau de surface.

D'après la loi de Bragg, le balayage en θ -2 θ nous permet de mesurer la valeur de la distance inter-réticulaires $d_{(hkl)}$ du réseau cristallin. Prenons l'exemple du système hexagonal, qui est un système observé dans le composé ZnO que nous avons étudié, la distance $d_{(hkl)}$ est donnée par [78] :

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

où a et c sont les paramètres de la maille et (h, k, l) sont les indices de Miller des plans.

La diffraction des rayons X permet également de déterminer l'orientation des cristaux des couches et ainsi de déterminer les directions privilégiées de croissance. Le calcul des coefficients de la texture ($TC_{(hkl)}$) des différents pics s'effectue par la formule suivante [79].

$$TC_{(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (\text{II.3})$$

avec I_{hkl} est l'intensité du pic étudié pour un plan (hkl) donné, $I_{0(hkl)}$ est l'intensité du pic du composé de référence stocké dans la base de données (JCPDS 36–1451 card[80]), N est le nombre des réflexions considéré pour l'analyse du spectre.

Cette méthode a été aussi utilisée pour l'analyse quantitative, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum), afin de déterminer les tailles des cristallites D en utilisant la formule de Scherrer (Equation II.4) [81]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (\text{II.4})$$

où B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM), λ est la longueur d'onde des rayons X incidents (0.15406nm pour Cu Ka), θ est l'angle de diffraction de Bragg.

II.2.2.2 Spectroscopie Raman

Les techniques de la spectroscopie optique permettent d'obtenir rapidement des informations chimiques, électroniques et structurales sur des systèmes à l'état solide, liquide ou gazeux. Parmi elles, la spectroscopie Raman est particulièrement développée de par son caractère non destructif et son applicabilité dans de nombreux domaines scientifiques tels que la science des matériaux, la biologie, l'art et le patrimoine, mais aussi la pharmacologie. De par son excellente résolution spatiale définie par la taille d'un spot laser focalisé, cette technique est un outil très puissant de contrôle des matériaux semiconducteurs et métalliques. En effet, les informations obtenues concernent la position et le profil des bandes caractéristiques des semiconducteurs. Elles permettent ainsi de déduire la distribution spatiale de nombreuses grandeurs physiques telles que les contraintes et les orientations cristallographiques dans des volumes d'échantillons comparables aux dimensions des grains, ce que ne permet pas la diffraction DRX.

La spectroscopie Raman étant sensible aux modes vibrationnels du matériau analysé. Elle est due au phénomène de diffusion inélastique de la lumière, dit diffusion Raman, découverte par Chandrashekhara Venkata Râman et Leonid Mandelstam en 1928[82].

Le processus de diffusion s'interprète classiquement en considérant la variation de la polarisabilité électronique du matériau. Lorsqu'un composé est soumis à un rayonnement monochromatique, des photons peuvent être diffusés inélastiquement avec une légère perte d'énergie. Cette perte d'énergie est à l'origine de la création (processus Stokes) ou de la destruction (processus anti-Stokes) de vibrations dans l'échantillon étudié. En pratique seule la cote Stokes est enregistrée.

L'appareil utilisé est un spectromètre micro-Raman ARAMIS (Figure II.6), avec une excitation laser DPSS (diode pumped solid-state) de longueur égale à 532 nm, de puissance égale à 50 mW, et un temps d'intégration de 20 secondes. Le spectre obtenu résulte de la moyenne de dix acquisitions. Notons que cette mesure se limite à la surface de l'échantillon, la profondeur de pénétration du laser dans la couche étant, dans notre cas, de l'ordre de 150 nm à 300 nm. Le logiciel Labspec qui équipe l'appareil permet l'acquisition et le traitement des données. La spectroscopie Raman a été très utile pour la caractérisation structurale des couches minces du ZnO.



Figure II.6 La spectroscopie Raman; (LMOPS)-Université de Lorraine & Supélec.

[<http://www.lmops.univ-metz.fr>]

II.2.3 Spectroscopie ultraviolet-visible-infrarouge (UV-VIS-IR)

La Spectrophotométrie UV-VIS-IR est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière et l'estimation du gap optique ; elle peut aussi nous renseigner sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette méthode est basé sur un double faisceau l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de zinc + verre) fonctionnant dans la gamme ultraviolet-visible-proche infrarouge. Le faisceau est généré par deux lampes (Deutérium : D2, et Iodure de tungstène : WI) et focalisé par un monochromateur sur un miroir qui le transmet sur un diviseur de faisceau. Après la division du faisceau, celui-ci arrive dans la sphère intégratrice, en deux parties égales (50/50 %) : l'un des faisceaux passe par la référence et l'autre par l'échantillon à mesurer. La sphère intégrante permet de mesurer la partie diffusée de la lumière. Toute la lumière entrant dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, est continuellement réfléchié jusqu'à ce qu'elle arrive sur les détecteurs, qui sont situés dans la partie supérieure de la sphère.



Figure II.7 Spectroscopie UV-VIS-IR « Lamda 900 de Perkin Elmer » ; (LMOPS)-
Université de Lorraine & Supélec. [<http://www.lmops.univ-metz.fr>].

Les mesures sont effectuées également au même laboratoire de (LMOPS) - l'Université de Lorraine & Supélec, avec un spectrophotomètre Lamda 900 de Perkin Elmer, dans le domaine de l'ultraviolet-visible-proche de l'infrarouge (UV-VIS-PIR) entre 250 et 1100 nm. Le spectrophotomètre UV-VIS-IR est présenté sur la Figure II.7.

II.2.3.1 Détermination de l'épaisseur

Pour calculer l'épaisseur de la couche, la méthode suggérée par Swanepoel [83] est utilisée. Elle est fondée sur l'approche de Manifacier et *al.* [84] qui suggère que la création d'une enveloppe supérieure et inférieure du spectre de la transmission au-delà de la limite d'absorption. La figure II.8 illustre un spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales.

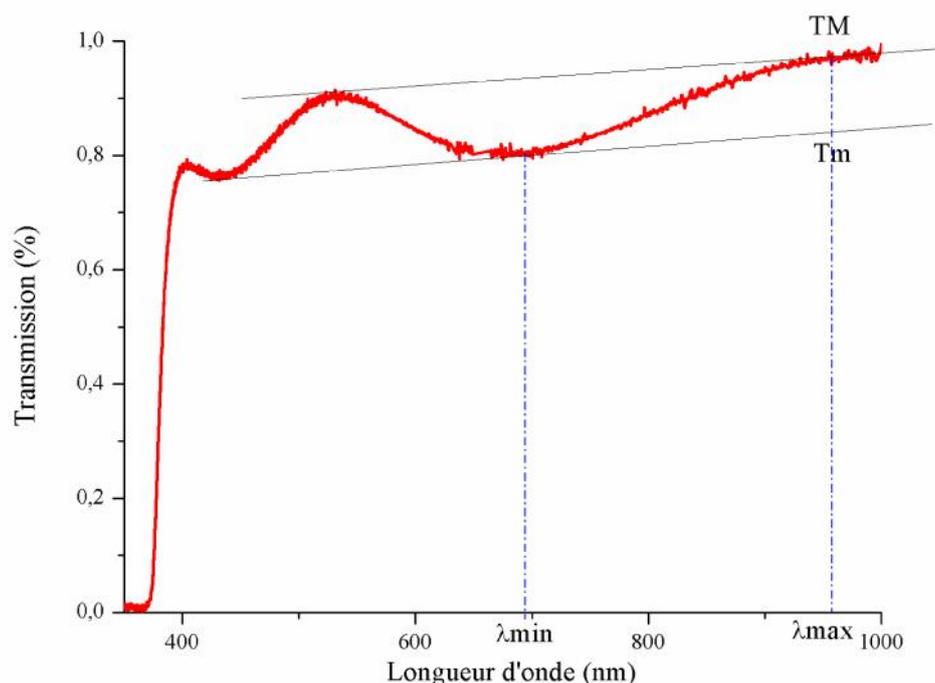


Figure II.8 Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO.

L'épaisseur « d » d'une couche mince est donnée par [83]

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.4})$$

avec n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 ; les indices n_1 et n_2 sont déterminés par les relations :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}} \quad (\text{II.5})$$

où;

$$N = 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{II.6})$$

n_s est l'indice de la réfraction du substrat en verre. Pour calculer n , il faut obtenir les valeurs de T_{\max} et T_{\min} à différentes longueurs d'onde λ .

II.2.3.2 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semiconducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation (III.7) relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α par la loi de Tauc [85, 86]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

où h est la constante de Planck, ν est exprimé par c/λ , et B est une constante et le coefficient d'absorption (α) est déterminé à partir des mesures expérimentales de l'absorbance (A) suivant la relation [87] :

$$\alpha = \frac{2.3026A}{d} \quad (\text{II.8})$$

En extrapolant la courbe pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$, nous en déduisons la valeur de E_g .

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [88]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_U}\right) \quad \text{avec} \quad E_U = \left[\frac{d \ln \alpha}{dhv}\right]^{-1} \quad (\text{II.9})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de hv , on peut accéder à la valeur de E_U .

II.2.3.3 Caractéristiques optiques d'un matériau

Il existe d'autres constantes optiques que l'on peut extraire à partir de ces mesures expérimentales telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et les constantes diélectriques.

L'indice de réfraction complexe est défini par [85]:

$$\hat{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (\text{II.10})$$

où $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice complexe de réfraction. La réflectivité se définit comme le rapport des intensités de la lumière réfléchie et de la lumière incidente. D'après le modèle de Fresnel [89], dans le cas où la lumière se propage en incidence normale par rapport au plan de l'échantillon, la réflexion R est reliée aux indices optiques n et k du matériau par la formule suivante:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{II.11})$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir l'indice de réfraction n [90]

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R}\right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (\text{II.12})$$

et k est le coefficient d'extinction qui peut être exprimé en fonction de coefficient d'absorption α [90] :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.13})$$

Les caractéristiques optiques d'un matériau sont également liées à sa fonction diélectrique. La partie réelle $\varepsilon_1(\lambda)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\lambda)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda)$ sont liées à l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ par les équations [91, 92]

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\lambda) &= n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \\ \varepsilon_2(\lambda) &= 2n(\lambda)k(\lambda)\end{aligned}\quad (\text{II.14})$$

Le comportement d'un matériau soumis à un champ électromagnétique est décrit par la fonction diélectrique ε , fonction complexe dépendant de la fréquence ω du rayonnement. Sous l'effet du rayonnement, les électrons vont osciller séparément à leur fréquence propre puis retourner à leur position d'équilibre avec une fréquence de relaxation. Il existe alors une fréquence de résonance, appelée fréquence plasma ω_p , pour laquelle les électrons vont vibrer de manière collective, cette fréquence étant définie par l'équation suivante [93] :

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 m^*}, \quad (\text{II.15})$$

où e est la charge d'électron (C), ε_0 la constante diélectrique dans le vide (F.m^{-1}) et m^* la masse effective d'électron (Kg), ε_∞ la constante diélectrique dans les hautes fréquences (sans unité) associée à l'ensemble des charges positives, appelée aussi permittivité à haute fréquence. La fréquence plasma est reliée aux indices optiques n et k du matériau par l'intermédiaire de la partie réelle et la partie imaginaire (ε_1 et ε_2) de la fonction diélectrique, les relations mathématiques étant les suivantes [93]:

$$\varepsilon_1 \approx \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{4\pi^2 c^2} \lambda^2 \quad \varepsilon_2 \approx \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{8\pi^3 c^3 \tau} \lambda^3 \quad (\text{II.16})$$

τ est le temps de relaxation (temps moyen entre deux chocs électroniques).

Nous pourrions modéliser les spectres à l'aide des équations (II.15) et (II.16), desquelles nous pourrions extraire la fréquence plasma ω_p , la constante diélectrique dans les hautes fréquences ε_∞ , le rapport entre la concentration en porteurs et la masse effective des porteurs libres N/m^* et le temps de relaxation τ .

II.2.4 Caractérisation électrique

II.2.4.1 Réalisation des contacts ohmiques

Avant toutes caractérisations, il faut s'assurer de l'ohmicité des contacts métalliques pris sur les couches à caractériser. D'après ce que nous venons de voir, pour réaliser un contact ohmique sur un échantillon du ZnO de type n , il faut choisir un métal dont le travail de sortie Φ_m est inférieur à l'affinité électronique du semiconducteur ($\chi_{ZnO} = 4.6 \text{ eV}$ [94]). Nous avons choisi pour l'ensemble de nos mesures, essentiellement un métal qui répond à ce critère : l'indium (In) (tableau II.1).

Métal	Pt	Au	Ni	Pd	Ag	Sb	Hg	Ti	Al	In
$\Phi_m(eV)$	5.64	5.47	5.12	5.22	4.64	4.63	4.48	4.33	4.16	4.09

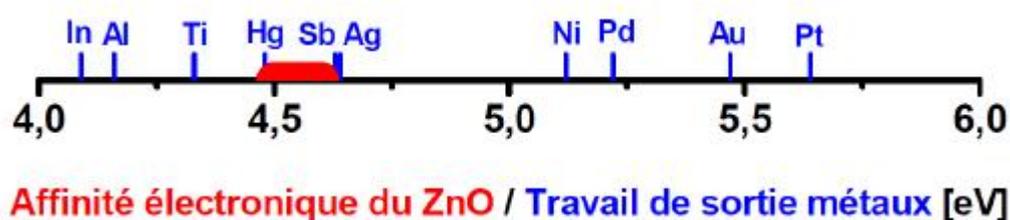


Tableau II.1 Travail de sortie des différents métaux [95-97].

Les échantillons sont d'abord découpés en morceaux de dimension $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Dans certains cas, les contacts ont été réalisés en géométrie Van der Pauw à l'aide de billes d'indium (In) disposées, à la main, aux 4 coins de l'échantillon (figure II.9). La reprise de contact se fait ensuite à partir d'un fil de cuivre (Cu) vers les appareils de mesure. L'utilisation de ces billes d'Indium, présente l'avantage de la simplicité de mise en œuvre.

Dans le cadre des mesures d'effet Hall, il faudra en outre être vigilant sur le positionnement des 4 contacts en périphérie de l'échantillon et surtout pas au centre de celui-ci [98, 99], ainsi qu'à l'ordre des câbles lors du raccordement aux appareils de mesure. En effet un mauvais positionnement, des inhomogénéités de l'échantillon, ou encore une inversion dans le câblage de l'échantillon peuvent conduire à une erreur quantitative sur la mesure du coefficient de Hall mais également sur son signe

et donc à une mauvaise identification du type de porteurs (électrons ou trous) responsable de la conductivité de l'échantillon.

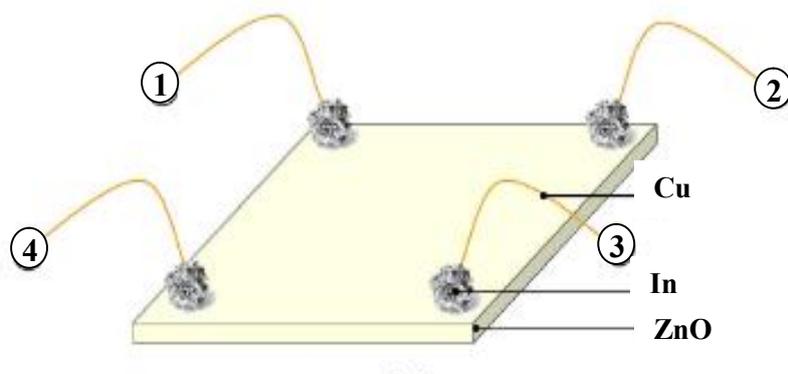


Figure II.9 Réalisation des contacts ohmiques à l'Indium pour les mesures d'effet Hall en configuration Van der Pauw sur une couche mince du ZnO.

II.2.4.2 Mesure par l'effet Hall

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges volumiques n , ont été déterminées par des mesures d'Effet Hall. L'effet Hall "classique" a été découvert par Edwin Herbert Hall en 1879. Les mesures par cet effet permettent de déterminer les propriétés électriques des échantillons massifs qui ont la forme de barreau. Cependant, il est difficile d'effectuer ces mesures sur les couches minces. De ce fait, L. J. Van der Pauw a trouvé une méthode qui permet d'effectuer les mesures de l'effet Hall sur les couches minces [100]. Le schéma de la figure II.10 et la figure II.11 permettent à la fois de faire des mesures électriques selon la technique Van der Pauw [101, 102] et des mesures sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall.

Le principe de cette méthode consiste à déterminer la résistivité électrique (ρ) et le coefficient de Hall (R_H). Un courant électrique (I) est injecté entre les contacts 1 et 2 de l'échantillon et une tension est mesurée entre les contacts 3 et 4, la résistance est $R_A = V_{34}/I_{12}$ (figure II.10).

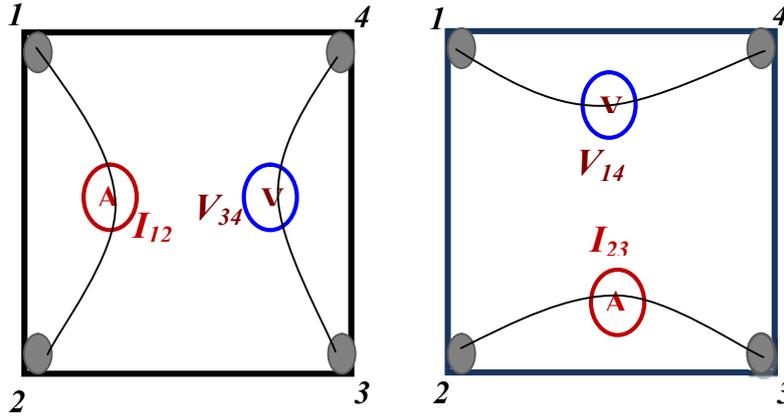


Figure II.10 Montage de mesure de la résistivité des couches minces par la méthode Van der Paw.

De l'autre côté de l'échantillon, on injecte un courant entre les contacts 2 et 3 et une tension entre 1 et 4 est mesurée, la résistance $R_B = V_{14}/I_{23}$ (figure II.10). Van der Pauw a démontré en 1958 la relation suivante liant R_A et R_B pour un échantillon donné :

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} \cdot R_A\right) + \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} \cdot R_B\right) = 1 \quad (\text{II.17})$$

où d est l'épaisseur de la couche analysée. La résolution de cette équation est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln.2} \cdot \frac{R_A + R_B}{2} \cdot f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \quad (\text{II.18})$$

où f est un facteur qui dépend du rapport R_A/R_B .

Dans le cas d'un échantillon symétrique et isotrope, on a $R_A = R_B$ et la solution donne :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln.2} \cdot R_A \quad (\text{II.19})$$

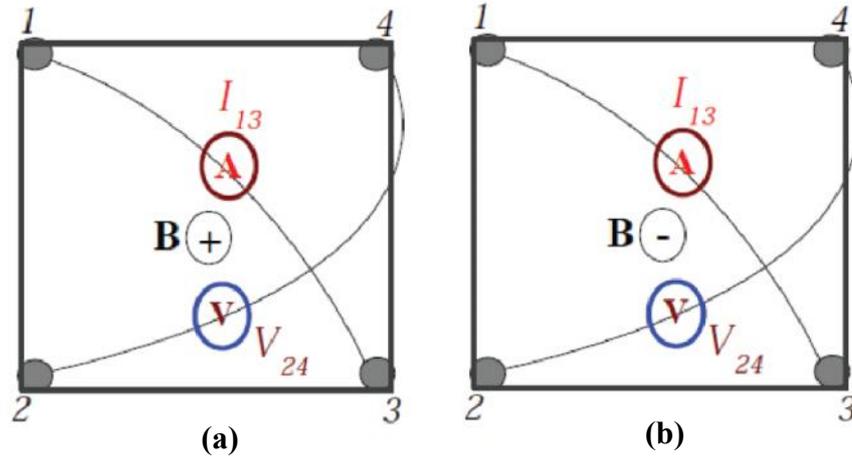


Figure II.11 Montage de la mesure de l'effet hall par la méthode Van der Pauw.

Pour la mesure de l'effet Hall, la méthode Van der Pauw consiste à utiliser le montage de la figure (II.11). On envoie le courant I entre les contacts 1 et 3 et on mesure une première fois la tension entre les contacts 2 et 4. On répète la mesure en appliquant un champ magnétique B perpendiculaire (positif ou négatif) à la surface de l'échantillon. Les deux résistances $R = V_{24}/I_{13}$ (sans champ magnétique) et $R' = V'_{24}/I_{13}$ (avec champ magnétique) sont différentes. Van der Pauw a démontré que :

$$R_H = \frac{d}{B}(R - R') \quad (\text{II.20})$$

Cette constante de Hall R_H nous permet de déterminer la résistivité électrique ρ en $\Omega \text{ cm}$, la densité de porteurs de charges n en cm^{-3} et la mobilité μ en $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ces grandeurs sont respectivement données par les relations suivantes :

$$\rho = R_H \frac{S}{L} \quad n = \frac{1}{R_H \cdot e} \quad \mu = \frac{1}{e^2 \cdot n \cdot R_H} \quad (\text{II.21})$$

Le caractère n et p du semiconducteur est aussi déterminé grâce au signe de R_H , où I est le courant d'excitation (mA), S la surface de la couche, L la longueur de la couche, B le champ magnétique induit (en Tesla (T)), la tension V_H exprime en V, R_H le coefficient de Hall (C^{-1}cm^3), d désigne l'épaisseur de l'échantillon et "e" la charge électrique de l'électron ($\sim 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$).

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'oxyde de zinc (ZnO) comme oxyde transparent conducteur. Ce semiconducteur à grand gap peut en effet présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts natifs intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction de dopants extrinsèques (substitution du zinc ou de l'oxygène) [64]. La présence de défauts intrinsèques, atomes de zincs interstitiels ou lacunes d'oxygène conduisant à une conduction de type n. Pour améliorer ses propriétés d'oxyde transparent conducteur du ZnO utilisé, a été dopé par un élément trivalent ou quadrivalent, comme l'aluminium et l'étain. Dans ces conditions, la conduction électronique intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque du même type.

L'oxyde de zinc a fait l'objet de nombreuses études, la plupart de celles-ci portent sur l'amélioration des techniques du dépôt afin d'obtenir des couches minces présentant de bonnes propriétés optoélectroniques mais aussi une bonne résistance mécanique ou encore des propriétés de durabilité chimique car ces problèmes étant au cœur des préoccupations des industriels. Ainsi l'objectif de ce chapitre est de proposer une étude fondamentale du ZnO dopé élaboré par la technique de pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse " sur des substrats de verre, d'étudier les propriétés structurales, électriques et optiques.

Les propriétés de transparence dans la région visible et de la conductivité électrique élevée font du ZnO des matériaux appropriés pour la réalisation des cellules solaires, des dispositifs optoélectroniques, etc. Depuis les premières études par Bougrine et *al.* [103] en 2003, de nombreux rapports portant sur les paramètres du

dépôt des couches minces du ZnO dopé de l'étain comme transparents et conducteurs ont été publiés. L'influence du taux du dopage de l'étain sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces du ZnO, au-dessus de 600 nm d'épaisseur, a été étudiée par de nombreux chercheurs [102, 103].

Dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons la couche mince du ZnO non dopé qui peut présenter une conduction électronique intrinsèque de type n due à la présence des défauts natifs. Ensuite, une étude des couches du ZnO dopé Sn sera proposée. Les couches minces du ZnO dopé Sn (TZO) ont été déposées sur des substrats en verre par la méthode de spray pyrolyse. La microstructure de ces couches a été caractérisée par la microscopie électronique à balayage à l'effet de champ (FESEM). Les mesures de transmission - absorbance dans l'UV-VIS-PIR ont été utilisés pour calculer les paramètres optiques et d'étudier l'influence de dopage par l'étain sur le gap optique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et les constantes diélectriques. Les autres constantes optiques ont été calculées en utilisant le modèle d'oscillateur unique (single oscillateur modèle) proposée par Wemple DiDomenico et *al.* [104]. Les propriétés électriques de nos échantillons du TZO sont déterminées par l'utilisation de la méthode de Van Der Paw.

Dans le dernier objectif de ce travail est d'étudier, pour la première fois, les couches minces du ZnO codopé Al-Sn (ATZO) comme conducteur électronique transparent et de comparer ses performances optoélectroniques à celles obtenues pour les TCOs dans la littérature. Peu de travaux sur le ZnO codopé Al-Sn sont rapportés dans la littérature [105-108]. A notre connaissance il n'y a aucun article dans la littérature décrivant le dépôt de codopage du ZnO par l'étain et aluminium en utilisant la technique de spray pyrolyse. De ce fait, l'effet de codopage par Al et Sn sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches du ATZO déposées sur des substrats en verre par technique spray pyrolyse, a été étudié.

III.1. Préparation des échantillons

Les couches minces du ZnO non dopé, dopé (Sn, Al) et codopé (Al-Sn) ont été déposées par la technique de pulvérisation chimique réactive : Spray pyrolyse sur un substrat en verre. Avant le dépôt, les substrats (25x25x1.33mm³) ont été nettoyés avec de l'acétone, rincés en eau distillée puis nettoyés avec de l'éthanol et finalement à l'eau distillée. L'appareil utilisé pour le dépôt des couches du ZnO a été décrit dans le chapitre précédent.

La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du zinc dihydraté ($[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$) de masse 1.053g et de méthanol (CH₃OH). Le chlorure de l'étain (SnCl₂-2H₂O) a été utilisé comme dopant avec différentes concentrations 0.5%, 1%, 1.5% et 2% pour préparer les couches minces du ZnO dopé Sn (TZO) ainsi que le chlorure de l'aluminium (AlCl₃) comme dopant avec le rapport Al/Zn = 1% pour préparer les couches minces du ZnO dopé Al (AZO).

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray
Précurseurs	Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O, SnCl ₂ -2H ₂ O, AlCl ₃
Substrat	Verre
Température de dépôt	350 °C
Débit de la solution	1ml/min
Débit de l'air	2 bar
Distance substrat-gicleur	32 cm

Tableau III.1 les conditions du dépôt optimisées.

Les couches minces du ZnO codopé Al-Sn (ATZO) ont été préparées en dissolvant l'acétate de zinc ,1% de chlorure de l'aluminium et 1% de chlorure de l'étain dans le méthanol. Ces mélanges rendent la technique Spray économique pour le dépôt des couches minces. Toutes les couches ont été préparées dans les mêmes

conditions et sont montrées dans le tableau III.1. Enfin pour assurer une décomposition complète de l'acétate du zinc et une bonne cristallisation du ZnO déposé, on effectue un recuit à l'air dans un four tubulaire à 350°C pendant 60 minutes.

Après le dépôt, les échantillons sont analysés par microscopie électronique à balayage afin de visualiser les différentes morphologies obtenues par cette voie de synthèse, par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie Raman pour mettre en évidence la nature du dépôt sur le substrat. Cette étude est complétée par une étude optique et électrique des couches élaborées.

III.2. Couches minces du ZnO non dopé

III.2.1. Caractérisation Morphologique et Structurale

III.2.1.1. Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage à l'effet de champ, effectuée par le Laboratoire d'étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine, montre la morphologie d'une couche du ZnO non dopé déposée à 350 °C par la technique spray pyrolyse sur substrat en verre (figure III.1).

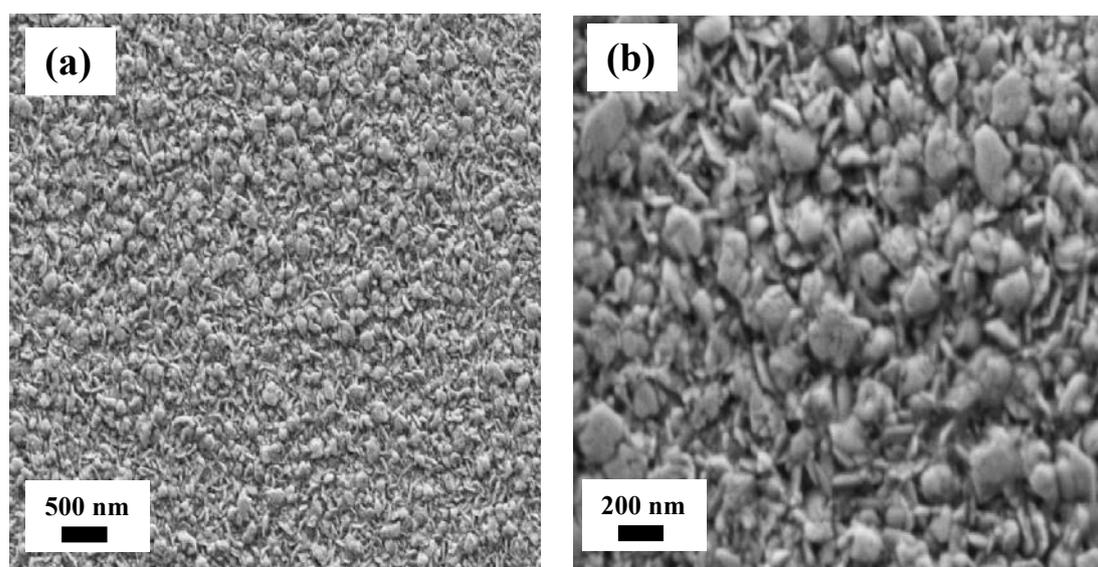


Figure III.1 Image MEB de la surface d'une couche mince du ZnO non dopé déposé par spray pyrolyse sur un substrat en verre.

La figure III.1 montre clairement des grains hexagonaux avec des surfaces très lisses dont leurs arrangements sont plus ou moins irréguliers et non-uniformes. La taille des grains est dans la gamme de 50 nm à 150 nm (la figure III.1(b)). Certains de ces grains semblent être orientés perpendiculairement à la surface. Cela va se confirmer par l'observation de la diffraction des rayons X (Figure III.2).

III.2.1.2. Diffraction des rayons X

Pour déterminer la structure cristalline et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Advanced Diffractometer: Bruker, doté d'un détecteur dans la configuration " θ - 2θ " (chapitre II). Les mesures ont été faites sur des couches du ZnO non dopé déposées à la température de 350°C.

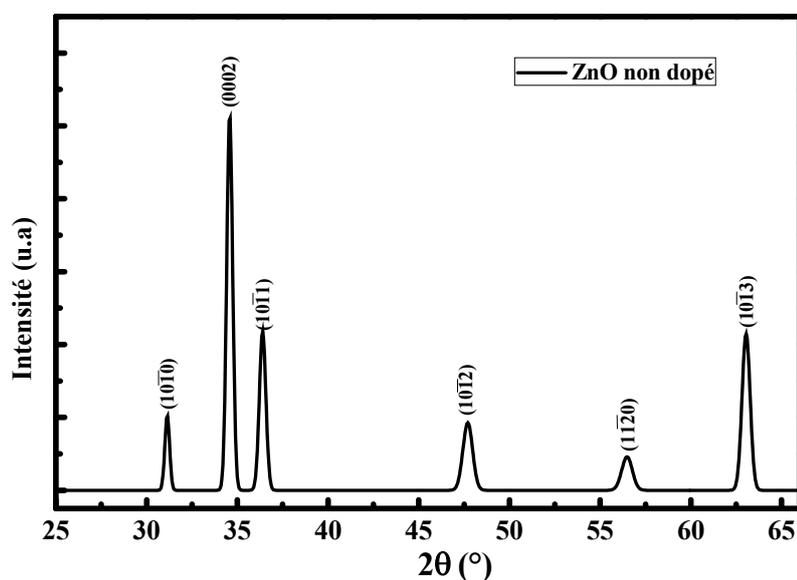


Figure III.2 Spectre de la diffraction des rayons X d'une couche du ZnO non dopé déposée sur un substrat en verre ; Les indices des pics correspondent à la phase Wurtzite du ZnO.

La figure III.2 montre les différents pics caractéristiques de la structure hexagonale d'oxyde de zinc (ZnO). Le spectre de diffraction des rayons X de couche mince du ZnO montre que la couche a une structure polycristalline et se cristallise selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Dans le même spectre, on observe un pic principal à un angle 2θ autour de 34°. Ce pic de Bragg correspond au plan (0002) est très intense par rapport aux autres plans $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$ et

(10 $\bar{1}$ 3) qui sont attribués au ZnO; ce qui implique que la couche mince est fortement orientée selon l'axe c de la structure cristalline hexagonale. Les positions des pics sont en bon accord avec JCPDS 36–1451 card [81]. Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX, ce qui montre que la couche élaborée possède une haute qualité cristalline.

Les paramètres de maille a et c sont calculés à partir de la loi de Bragg (équation (II.2)). Les valeurs des paramètres de maille obtenue pour la couche élaborée sont a = 3.2559 Å et c = 5.1837Å. Le rapport c/a est égale 1.5920. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs reportées sur la fiche JCPDS 36–1451 card [81] d'où l'on constate une légère différence des paramètres de maille qui est probablement due à la présence d'impuretés dans les couches déposées ou à la présence des contraintes liées à la méthode et aux conditions d'élaboration.

Les tailles des grains sont calculées à partir de la formule de Debye-Scherrer (équation (II.4)) en utilisant la largeur totale obtenue à mi-hauteur des pics (10 $\bar{1}$ 0), (0002), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 3). Les tailles des grains trouvées varient entre 21 et 53 nm. Les tailles des grains calculées à partir de DRX sont plus petites à celles observées par le MEB.

III.3. Couches minces du ZnO dopé d'étain (TZO)

III.3.1. Caractérisation Morphologique et Structurale

III.3.1.1. Microscopie électronique à Balayage

La figure (III.3) présente les images de la surface des couches minces du TZO obtenues par la microscopie électronique à balayage à l'effet de champ. Nous remarquons que la surface du substrat pour la couche du TZO de la concentration (0.5, 1, 1.5 et 2%) est entièrement couverte par des grains de formes hexagonales et distribués d'une façon presque uniforme. Cette morphologie est similaire à celle du ZnO non dopé.

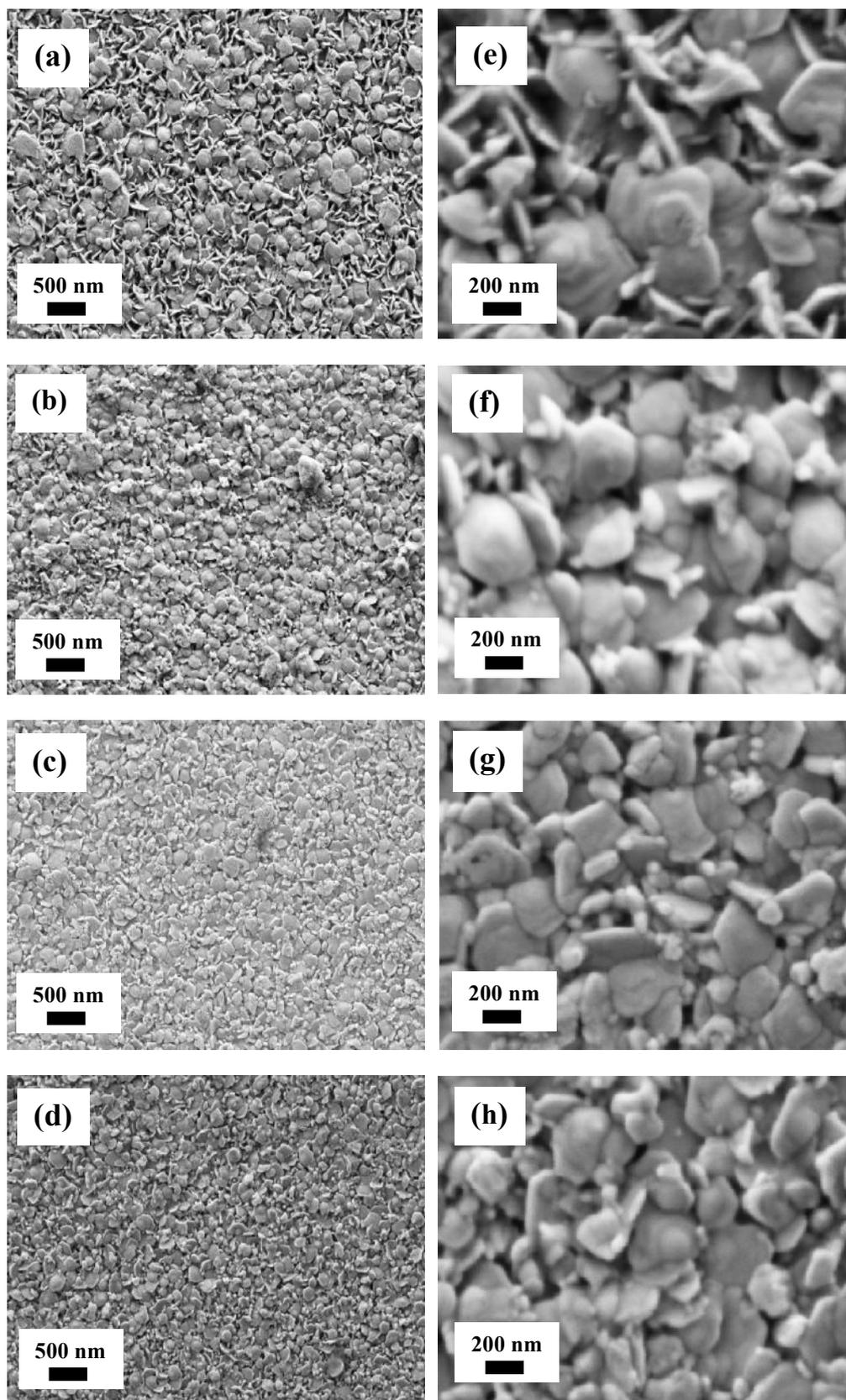


Figure III.3 Images MEB de la surface des couches minces du ZnO dopé par différentes concentrations de Sn (0.5%, 1%, 1.5% et 2%) déposées par spray pyrolyse sur les substrats en verre, (a-d) faible agrandissement, (e-h) grand agrandissement.

Les tailles des grains déterminées par le MEB varient entre 50 nm et 200 nm. Les concentrations d'étain supérieur à 0.5% de Sn permettent d'obtenir des couches du ZnO avec des grains de petites tailles. Cette diminution de la taille des grains est due à l'effet de l'étain sur la formation des grains. En outre, les grains montrent clairement une forme hexagonale surmontée d'une excroissance spiralée, comme la forme d'escargot, et cela est due probablement à la dislocation liée au processus de croissance. Cette morphologie observée est différente à celle de Bougrine et *al.* [103], sous la même technique d'élaboration pour le ZnO dopé Sn.

D'autre part les épaisseurs de ces couches minces du TZO sont estimées à partir des coupes transverses des échantillons ci-dessus, présentées à la figure III.4. Les épaisseurs des couches minces sont uniformes et présentent une structure granulaire où l'épaisseur pour différentes couches varie de 250 nm à 300 nm. Les images MEB des coupes transverses sont effectuées pour les couches minces du ZnO non dopé et du ZnO dopé 2% de Sn respectivement dans la figure III.4 (a) et la figure III.4 (b).

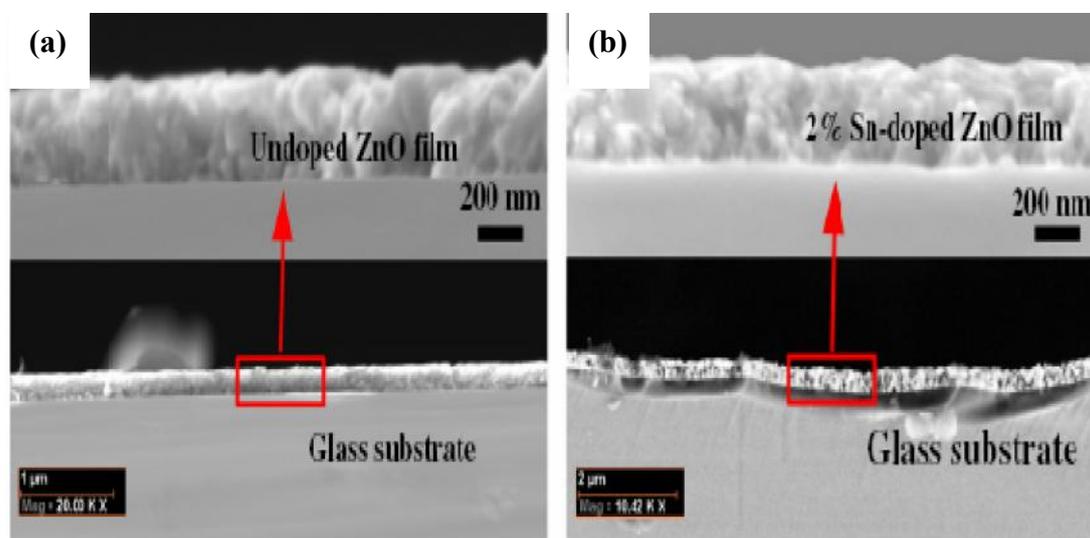


Figure III.4 Images MEB en coupe transverse des couches minces du ZnO non dopée (a) et du ZnO dopée Sn 2% (b) déposées par spray pyrolyse sur les substrats en verre.

III.3.1.2. Diffraction aux Rayons X

Comme nous l'avons signalé avant, la diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Elle fournit des informations sur les structures, les phases secondaires, les orientations cristallines préférentielles (texture), les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des grains. Pour les différents taux de dopage à l'étain, des couches minces du ZnO, les analyses de diffraction aux rayons X sont illustrées sur les figures III.5.

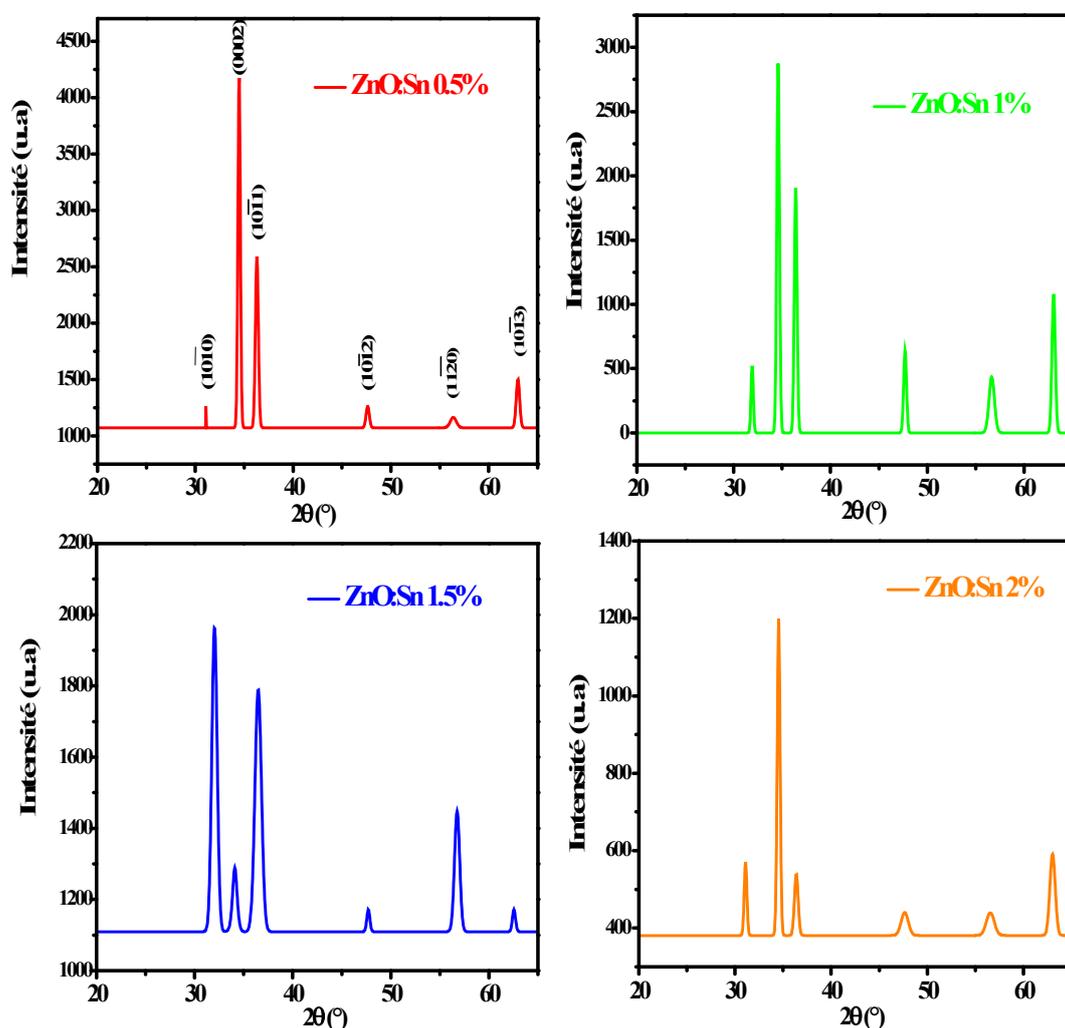


Figure III.5 Spectres de la diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour des couches minces du ZnO dopées par des différentes concentrations de Sn (0.5%, 1%, 1.5% et 2%).

Ces spectres nous montrent que les couches sont bien cristallisées et possèdent une structure hexagonale Wurtzite suivant l'axe c de la même direction préférentielle du ZnO non dopé, excepté le ZnO dopé 1.5% de Sn indiquant une préférentielle orientation suivant le plan $(10\bar{1}0)$. Le même comportement a été observé par S. Ilican *et al.* [109] sur des couches du ZnO dopé à l'étain préparées par la technique de sol gel. A l'aide des spectres de la diffraction des rayons X, nous pouvons observer que seuls les pics liés à la structure du ZnO sont présents. Aucun pic indiquant la formation de l'oxyde d'étain SnO_2 n'est observé.

La figure III.6 représente les coefficients de la texture selon les différents plans (hkl) des couches du TZO préparées à différentes concentrations. Les valeurs des coefficients de texture (TC_{hkl}) des différents pics sont calculées à partir de l'équation (II.3). On peut également observer que le ZnO dopé Sn avec les concentrations 0, 0.5, 1 et 2%, le coefficient de la texture du plan (002) est plus important que ceux des plans (100), (101) et (103).

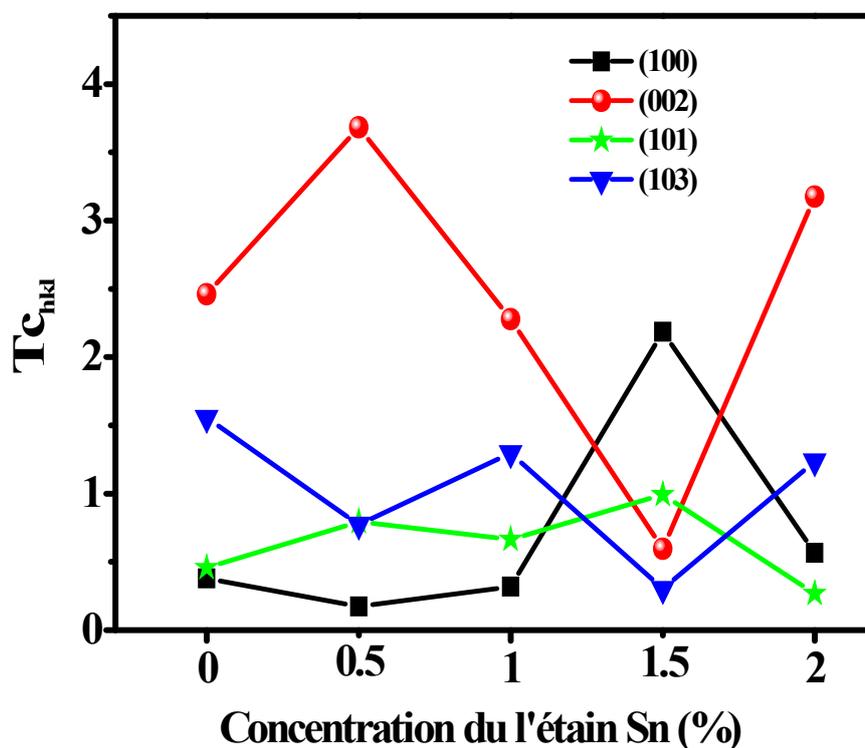


Figure III.6 Coefficient de la texture selon les plans (hkl) : (100), (002), (101) et (103) pour des couches du TZO préparées à différentes concentrations.

Cela indique que ces couches ont une orientation préférentielle suivant l'axe cristallographique c tandis que le TZO avec une concentration de 1.5% de l'étain, le coefficient de la texture selon le plan (101) est important par rapport aux autres plans.

La Figure III.7 montre un zoom du pic (0002) des couches minces du TZO. L'intensité du pic de la diffraction (0002) augmente avec l'incorporation de l'étain $\text{Sn}=0.5\%$ et l'augmentation du taux de dopage (1%, 1.5%, 2%) conduit à la diminution de l'intensité du pic de la diffraction (0002) des couches minces du TZO. En comparant les pics de la diffractions obtenus pour les couches, nous observons que l'amplitude des pics croît alors que leur largeur décroît traduisant une meilleure cristallisation et une augmentation de la taille des grains. Un décalage du pic vers des angles plus faibles (décalage de 34.57° à 34.04°) est observé avec l'augmentation du dopage. Un phénomène similaire a déjà été observé par d'autres chercheurs [110]. En outre, le décalage de la position du pic (0002) indique une dilatation de la maille cristalline qui peut être expliquée par la substitution du Zinc de rayon atomique de 0.075 nm par l'étain de rayon atomique de 0.069 nm similaire au Zinc [69].

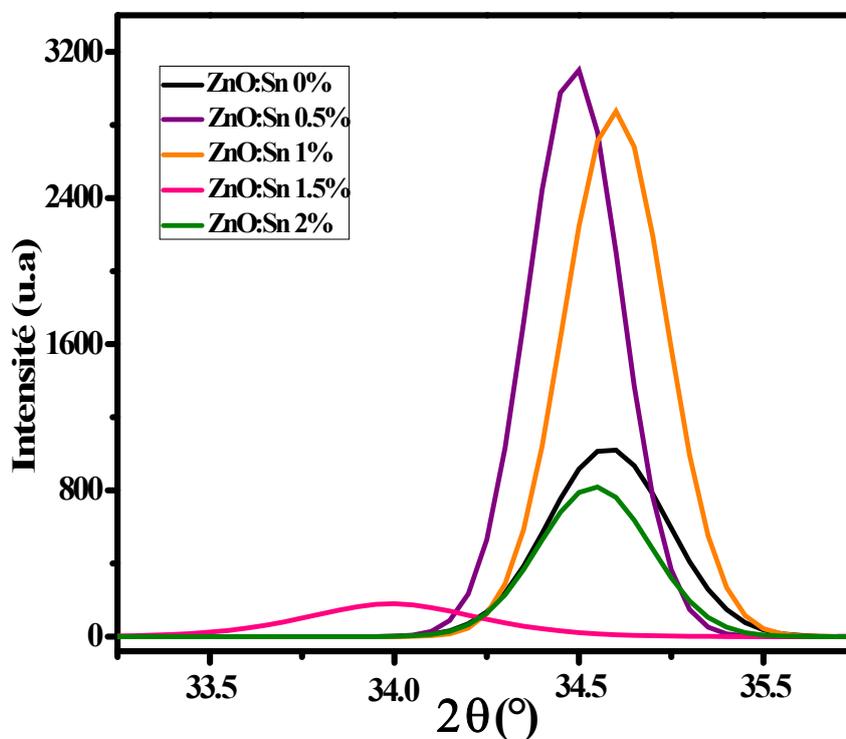


Figure III.7 Position de pic (0002) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les couches du TZO.

Les paramètres de la maille a et c pour différentes concentrations de Sn dans la solution sont regroupés dans le tableau III.2 et se modifient avec la concentration de l'étain.

Concentration de Sn %	a (Å)	c (Å)	c/a
0	3.2559	5.1837	1.5920
0.5	3.2558	5.195	1.5956
1	3.2489	5.1882	1.5968
1.5	3.2417	5.2547	1.6209
2	3.2515	5.1879	1.5955

Tableau III.2 Les paramètres de la maille du TZO.

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (figure III.8) et la formule de Scherrer, on a obtenu les valeurs des tailles des grains illustrées dans la figure III.8 pour les couches minces du TZO.

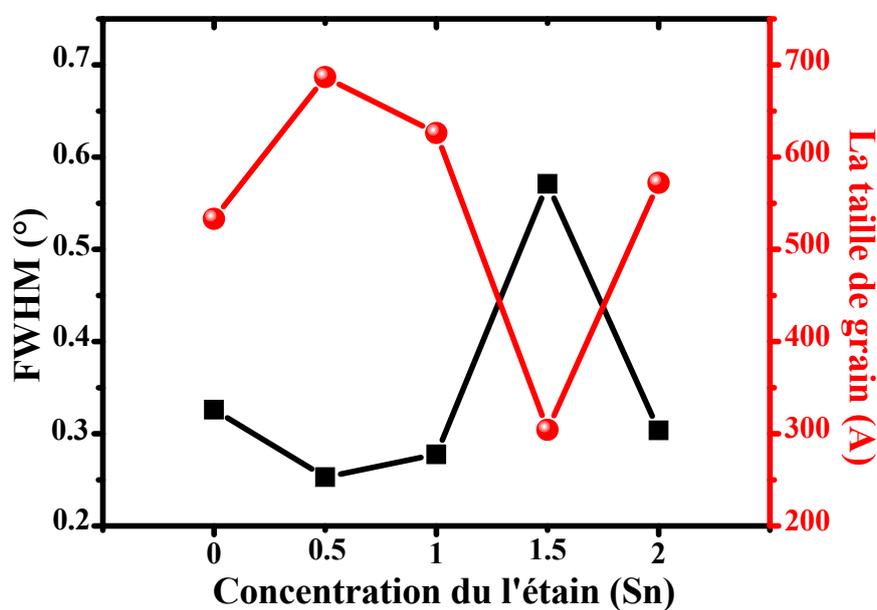


Figure III.8 La variation de la largeur à la mi-hauteur du pic (0002) FWHM et des tailles des grains en fonction du dopage de l'étain pour les couches minces du TZO.

Les résultats obtenus confirment les observations des rayons X. La couche dopée à 0.5% présente les tailles les plus grandes présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées à l'étain. Par conséquent, la taille des grains qui correspond aux grains parallèles au substrat (observation par MEB) est plus grande que celle calculée à partir du spectre de la diffraction des rayons X. Celle-ci est expliquée par le fait que les grains de grande taille observés par MEB sont formés par plusieurs cristallites calculées par la diffraction des rayons X.

III.3.2. Propriétés optiques

L'utilisation des couches du ZnO comme conducteur d'électrons et couche tampon dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du TZO sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Les spectres de la transmission $T(\lambda)$, de l'absorption $A(\lambda)$ et de la réflexion $R(\lambda)$ pour les couches minces du TZO déposées sur les substrats en verre sont obtenus à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 nm- 1100 nm), et sont reportés dans la figure (III.9). La figure III.9(a) montre que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm- 800 nm) avec une valeur de la transmission autour de 80%. Cette transparence élevée est attribuée à un effet de dispersion faible résultant de l'homogénéité structurale des couches et de la forte cristallinité apparente. Il convient de noter que la transmission est légèrement améliorée par le dopage, ce qui indique une bonne incorporation de l'étain dans la structure du ZnO. En outre, le phénomène d'interférence vu dans le spectre de transmission indique des surfaces relativement lisses et homogènes pour toutes les couches, en accord avec les observations au MEB des couches minces du TZO (Figure III.3). Les valeurs moyennes de la transmission obtenues entre 400 et 800 nm sont reportées dans le Tableau III.3.

A partir des données du spectre de la transmission optique et la méthode de Swanepoel [83], l'épaisseur « d » de chaque couche est déterminée par l'équation (II.4). Les épaisseurs des couches minces du TZO (0%, 0.5 %, 1%, 1.5% et 2%) calculées sont regroupées dans le tableau III.3. De ce fait, ces épaisseurs sont

comparables avec celles estimées à partir des mesures MEB en coupes transverses des échantillons, présentées dans la section III.3.1.1.

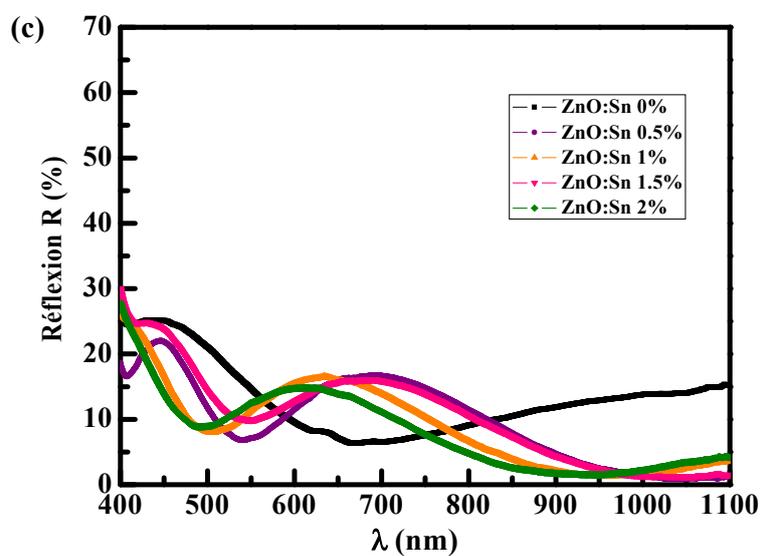
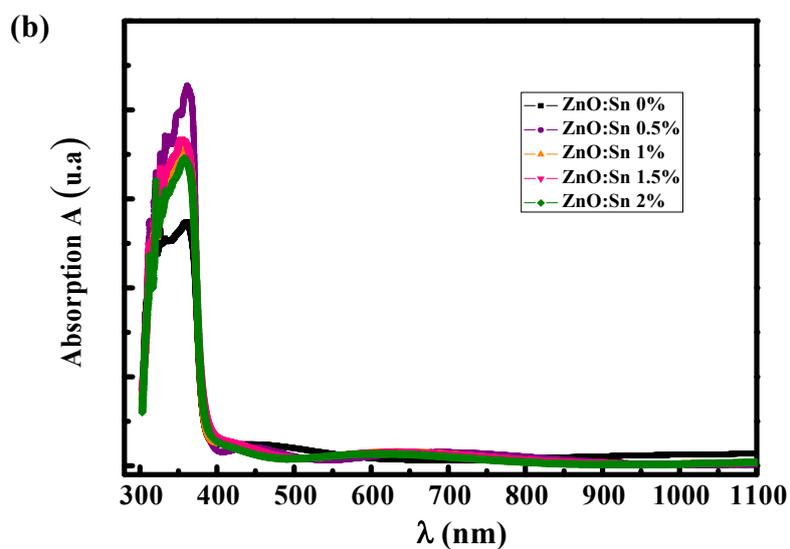
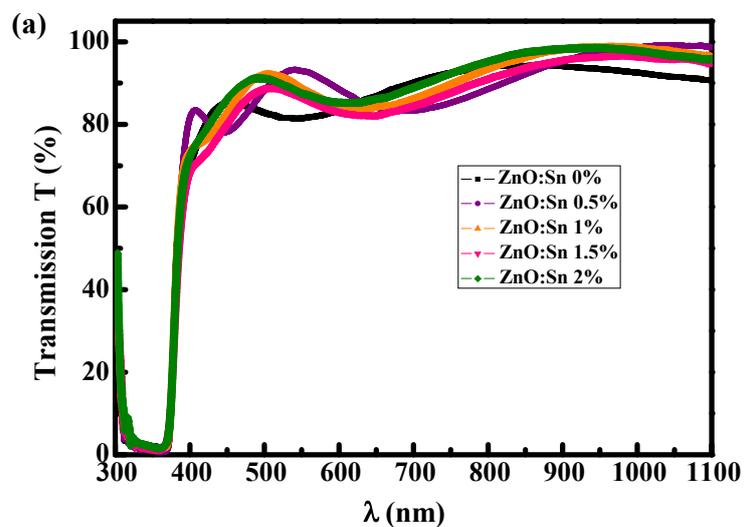


Figure III.9 Les spectres de (a) la transmission, (b) l'absorption et (c) la réflexion des couches minces du TZO préparées par spray pour des différentes concentrations de Sn (0%, 0.5%, 1%, 1.5% et 2%).

Concentration de Sn %	T (%)	R (%)	d (nm)
0	84	16	296
0.5	85	14	272
1	85	13	262
1.5	83	15	267
2	86	9	259

Tableau III.3 La valeur moyenne de T et R et la valeur de l'épaisseur d pour chaque couche du TZO.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans le ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Sur la figure III.9(b) est représentée l'évolution du spectre d'absorption dans le domaine UV-VIS des couches minces du TZO. Les spectres montrent généralement les mêmes tendances. L'absorbance augmente de façon importante entre 300 nm et 400 nm et prend une valeur maximale pour une concentration de 0.5% de l'étain. La figure III.9(c) montre la réflexion (R) sur la surface des couches minces du TZO déterminée à partir des spectres de la transmission (T) et de l'absorbance (A) suivant la relation [85, 111]:

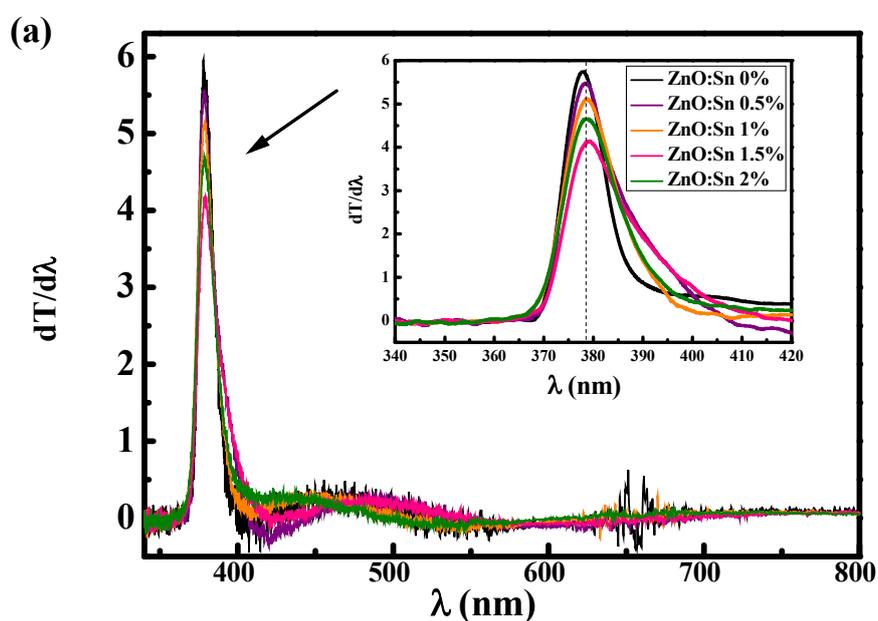
$$T = (1 - R^2)e^{-A} \quad (\text{III.1})$$

Bien que la transmission atteigne un niveau assez élevé, elle est limitée par la réflexion de la surface variant entre 9% et 16% dans la région visible pour tous les échantillons. Les valeurs moyennes de la réflexion obtenues entre 400 et 800 nm sont reportées dans le Tableau III.3. Dans le proche infrarouge la réflectivité diminue avec le taux de dopage de l'étain. Sur les spectres de la transmission et les spectres de réflexion, on peut remarquer la présence de franges d'interférence très peu contrastées, dues à des réflexions à la surface de la couche, à l'interface

couche/substrat ainsi qu'à la diffusion de la lumière qui est favorisée par les faibles tailles des grains [35].

III.3.2.1 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

La valeur de la bande interdite des couches minces du ZnO est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des couches minces et peut être calculée par la première dérivée de la transmission et la première dérivée de la réflexion. Cette méthode de calcul de la bande interdite a été utilisée par plusieurs auteurs [112- 114].



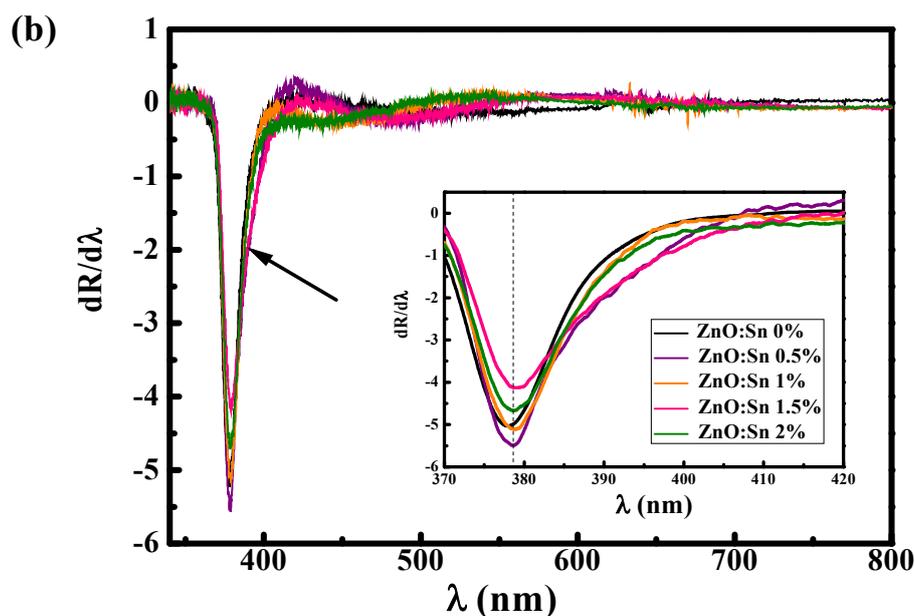


Figure III.10 Détermination de l'énergie de gap E_g pour les couches minces du TZO :

(a) courbe de $dT/d\lambda$ en fonction de λ ; (b) courbe de $dR/d\lambda$ en fonction de λ .

Les courbes de $dT/d\lambda$ en fonction de λ et les courbes de $dR/d\lambda$ en fonction de λ pour les couches minces du TZO sont présentées dans la figure III.10. L'insert de la figure III.10 (a, b) montre l'énergie de gap de chaque couche mince du TZO déterminée à partir du pic maximal de la première dérivée du spectre de la transmission et le pic minimal de la première dérivée du spectre de la réflexion. Les valeurs de l'énergie de gap pour les couches du TZO sont regroupées dans le tableau III.4. L'énergie du gap estimée à partir $dT/d\lambda$ (et $dR/d\lambda$) diminue légèrement de 3.281 eV (3.278 eV) à 3.272 eV (3.272 eV). De ces résultats, on peut déduire que les valeurs de E_g obtenues par ces deux méthodes sont très rapprochées.

Concentration de Sn %	$dT/d\lambda$	$dR/d\lambda$	$(\alpha h\nu)^2$
0%	3.281	3.278	3.270
0.5%	3.273	3.273	3.300
1%	3.272	3.272	3.290
1.5%	3.272	3.272	3.286
2%	3.275	3.275	3.288

Tableau III.4 les valeurs de l'énergie de gap E_g des couches minces du TZO.

En outre, la transition optique peut être la transition directe ou indirecte de l'électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). La valeur exacte de l'énergie de la bande interdite (E_g) avec des transitions directes permises a été évaluée en utilisant le modèle de Tauc (équation (II.7)). La valeur précise de E_g est alors déduite de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ avec l'axe de l'énergie, comme le montre la figure III.11.

Les valeurs de E_g sont également récapitulées dans le tableau III.4. Cependant, les valeurs exactes de E_g déterminées par le modèle de Tauc montrent que E_g du TZO se déplace vers les hautes énergies (Blue shift) par rapport à celui du ZnO pur (l'insert de la figure III.11) et prend une valeur maximale ($E_g=3.30$ eV) pour une concentration de 0.5% de l'étain. Nos valeurs de l'énergie de gap sont importantes à celles reportées par M.Ajili [102] et M. Vasanthi [103].

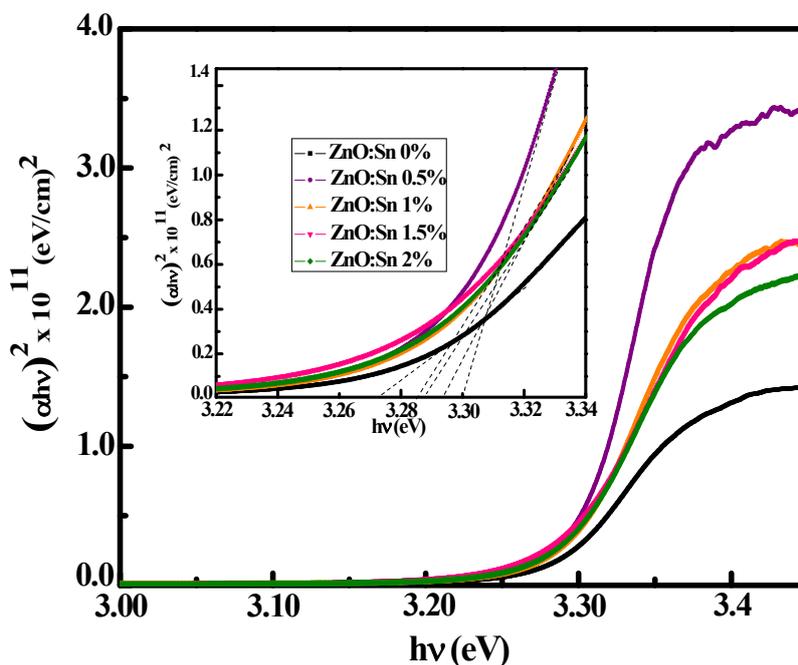


Figure III.11 $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces du TZO.

En général, les spectres d'absorption des semiconducteurs sont largement changés par les dopants. Ce changement de la bande interdite d'énergie peut s'expliquer par deux phénomènes contradictoires.

(1) Le premier phénomène est appelé le décalage Burstein-Moss: le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui provoque le niveau de Fermi de se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite avec la concentration de dopage [115, 116];

(2) La diminution d'énergie du gap est aperçue lors de l'insertion de l'étain dans la matrice du ZnO, ceci peut être due au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice du ZnO [117]. Ce phénomène devient dominant au-dessus d'une concentration seuil et correspond à l'augmentation du désordre introduit par dopage.

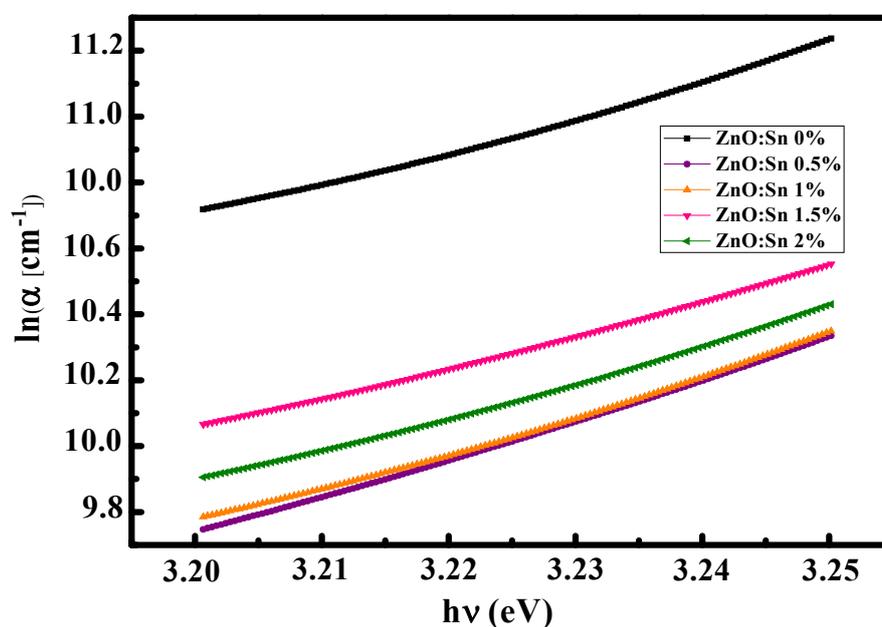


Figure III.12 $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces du TZO.

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (Figure III.12), on peut accéder aux valeurs d'énergie d'Urbach (E_U) pour les couches minces du TZO. Les valeurs d'énergie

d'Urbach qui sont obtenues pour les différentes couches du TZO, sont regroupées dans le tableau III.5 . L'énergie d'Urbach, est variée avec la concentration du Sn et montre une valeur minimale de 76 meV pour une concentration de 0.5% de l'étain et des valeurs maximales pour les autres concentrations et, est changée inversement avec l'énergie de gap (figure III.13). La réduction de l'énergie d'Urbach est attribuée à l'amélioration de la qualité de la couche du TZO.

Concentration de Sn %	E_U (meV)	β_U
0%	82	0.304
0.5%	76	0.328
1%	83	0.301
1.5%	91	0.274
2%	94	0.297

Tableau III.5 les valeurs de E_U et β_U .

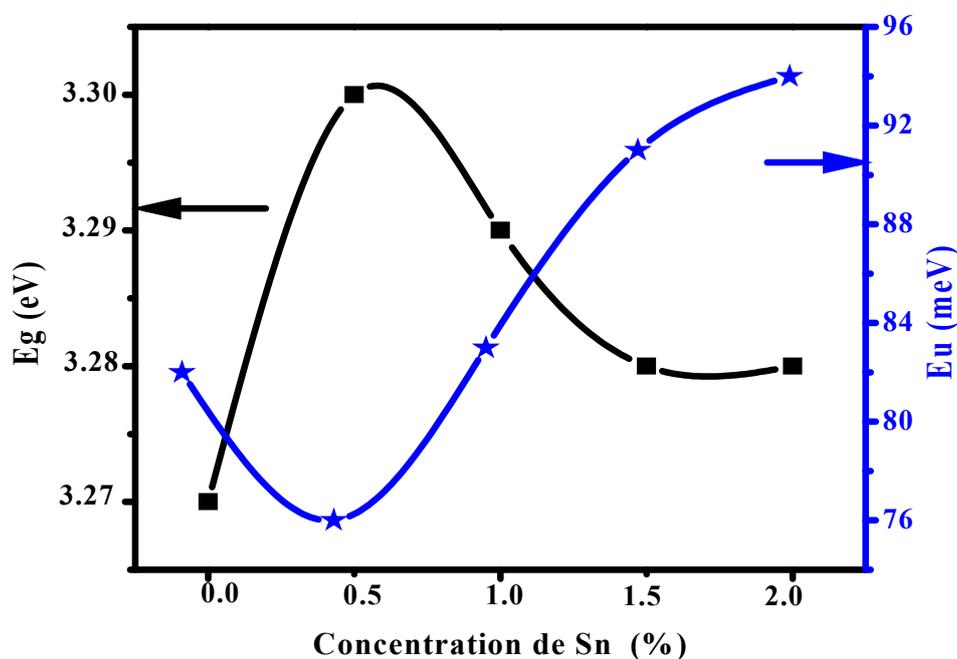


Figure III.13 La variation du l'énergie de gap et du désordre (queue d'Urbach) en fonction du taux de dopage de Sn.

Le dopage produit des états localisés dans la bande d'énergie qui provoque la réduction de l'énergie de gap et l'élargissement de la queue d'Urbach. Le paramètre β_U ($\beta_U = kT/E_U$) caractérise l'élargissement du seuil d'absorption qui est dû à l'interaction électron-phonon ou à l'interaction exciton-phonon [118]. Les valeurs calculées de β_U pour $T = 300$ K sont résumées dans le tableau III.5. Ces résultats confirment la dépendance du seuil d'absorption avec la concentration de l'étain et l'élargissement du seuil d'absorption de la couche du TZO avec 0.5% de Sn confirmant la bonne qualité structurale de cet échantillon.

III.3.2.2 Dispersion de l'indice de réfraction et les constantes optiques

La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle important dans la recherche des matériaux optiques et c'est une propriété importante en communication optique et à la conception des dispositifs de la dispersion spectrale. Les spectres des indices optiques $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ ont été calculés pour chaque couches du TZO à partir des équations (II.12) et (II.13) dans la longueur d'onde 300-1100 nm et sont présentées dans la figure III.14.

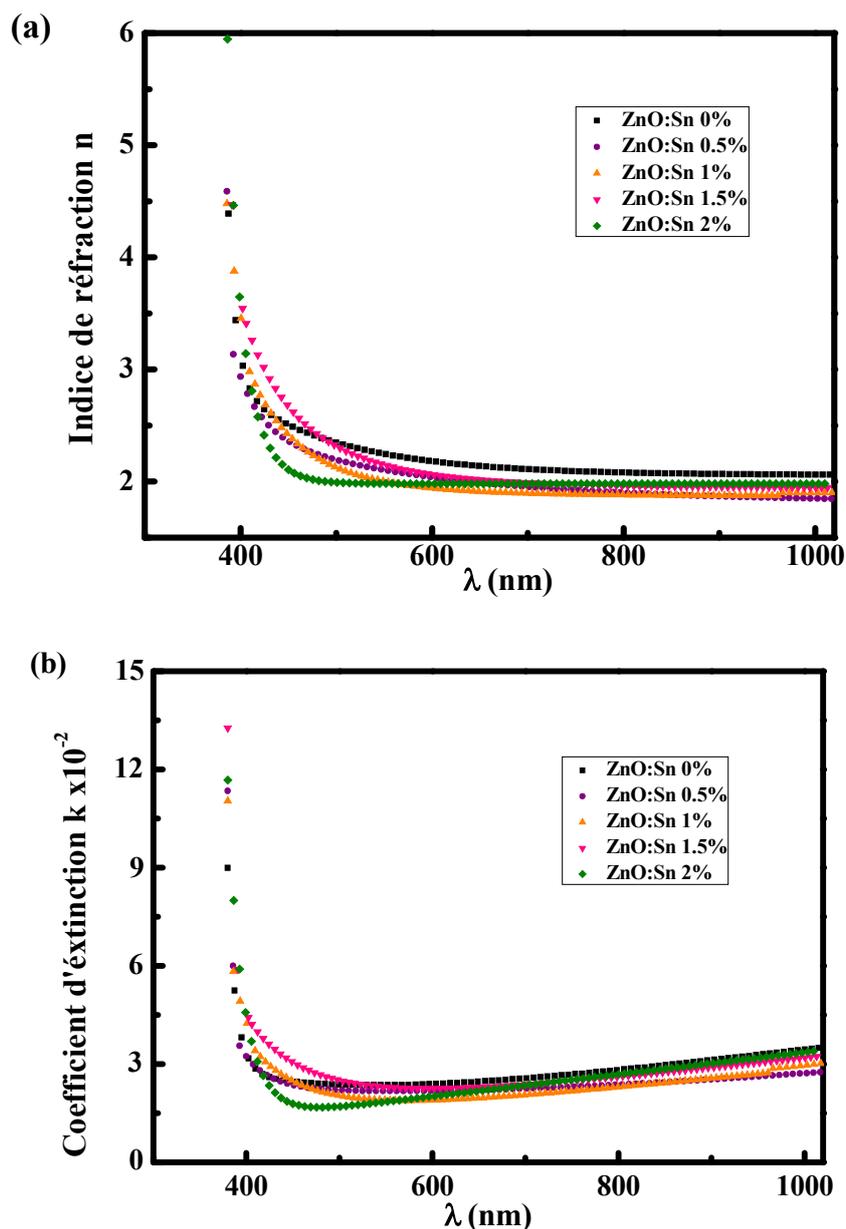


Figure III.14 la variation de (a) l'indice de réfraction, (b) le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces du TZO.

Les spectres de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction varient avec la longueur d'onde. Les spectres de l'indice de réfraction montrent une dispersion normale dans la région spectrale (400-800) nm. Ces indices optiques $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ changent avec la concentration de l'étain. Les valeurs de l'indice de réfraction du TZO diminuent avec le dopage de Sn. Les valeurs du coefficient d'extinction k sont très faibles dans les faibles énergies et augmentent avec l'augmentation de l'énergie du photon. Cela confirme que toutes les couches du TZO étudiées sont très homogènes et transparentes.

Afin de parvenir à une meilleure compréhension de la dispersion de l'indice de réfraction des couches minces du TZO, l'indice de réfraction $n(\lambda)$ a été analysé par le modèle d'oscillateur unique (single oscillateur modèle) proposé par Wemple et DiDomenico [104, 119, 120]. A faible absorption, l'indice de la réfraction n dépend de l'énergie photon par la relation:

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (\text{III.3})$$

où E_0 est l'énergie de l'oscillateur unique et E_d est l'énergie de dispersion correspondant à la force des transitions optiques inter-bandes.

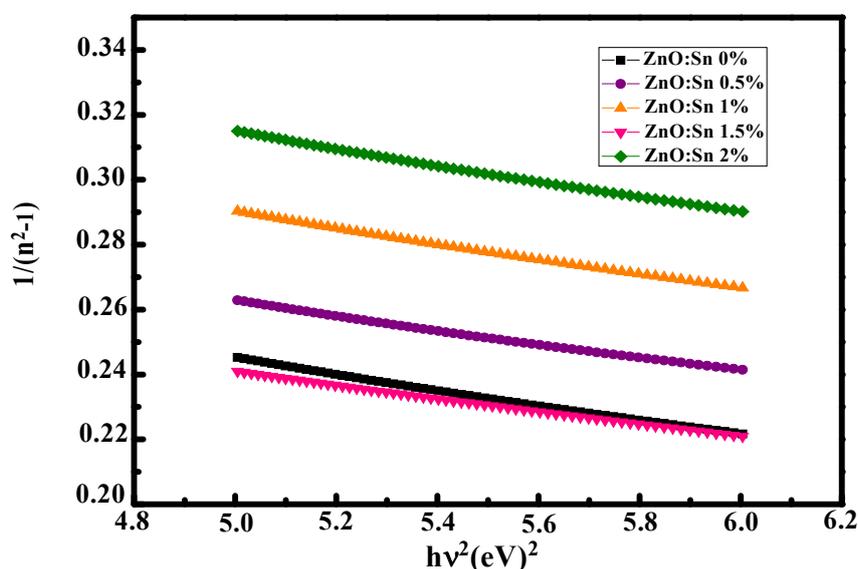


Figure III.15 : La variation de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction $h\nu^2$.

Les valeurs de E_0 et E_d sont donc déterminées à partir de la courbe de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de $(h\nu)^2$ (Figure III.15) et sont regroupées dans le tableau III.6 pour toutes les couches minces du TZO.

Concentration de Sn %	E_d (eV)	E_0 (eV)	f (eV) ²	β
0%	12.68	4.24	53.76	0.198
0.5%	13.59	4.59	62.37	0.212
1%	10.89	4.36	47.48	0.170
1.5%	11.96	4.17	49.87	0.186

2%	10.31	4.40	45.36	0.161
ZnO[3]	-	-	23.19	0.134

Tableau III.6 Les valeurs des constantes optiques des couches minces du TZO.

Le tableau III.6 montre les valeurs maximales pour E_O (4.59 eV) et E_d (13.59 eV) pour la couche du TZO dopée à 0.5% de l'étain. Pour des concentrations plus élevées de l'étain les valeurs de E_O et E_d sont plus faibles que celles obtenues pour le ZnO non dopé. Enfin, en utilisant la relation $f = E_O \times E_d$, les forces d'oscillateur f des couches minces du TZO sont calculées et présentées également dans le tableau III.6. La force d'oscillateur plus élevée obtenue à la concentration du seuil de 0.5% de l'étain.

Il est généralement admis que pour les grands groupes de cristaux contenant une seule espèce d'anions, l'énergie de dispersion E_d obéit à la relation empirique suivante [119]:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (\text{III.4})$$

où N_c , Z_a , et N_e sont respectivement les nombres de la coordination du cation du plus proche voisin de l'anion, la valence chimique de l'anion et le nombre effectif d'électrons de valence par l'anion. La constante β est égale à 0.26 ± 0.03 eV pour la plupart des oxydes ioniques et, est égale à 0.37 ± 0.04 eV pour les cristaux covalents [104, 119]. Pour les couches du ZnO, N_c , Z_a , et N_e sont respectivement égaux à 4, 2, et 8 [119, 121, 122]. Le tableau III.6 présente les valeurs de β calculées pour les couches du TZO. À notre connaissance, pour les couches minces du ZnO dopé de Sn, les valeurs de E_O , E_d , et β n'ont pas encore été rapportés dans la littérature [123]. Cependant, il semble que toutes les couches minces étudiées dans ce travail sont ioniques.

III.3.2.3 Caractérisation diélectrique et la conductivité optique

Les propriétés optiques des TCOs sont affectées par les propriétés électriques. Les valeurs des constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 des couches minces du TZO ont été calculés à partir des équations (équation (II.14)). La dépendance de ϵ_1 et la dépendance de ϵ_2 des couches minces du TZO en fonction de la longueur d'onde sont représentées dans la figure III.16. Les valeurs de la partie réelle ϵ_1 sont élevées par rapport aux valeurs de la partie imaginaire ϵ_2 . Ces résultats confirment que les couches sont transparentes. Puisque k est faible par rapport à n , pour l'ensemble des couches minces du TZO, le comportement de ϵ_1 est similaire à n^2 dans la gamme de longueurs d'onde étudiées.

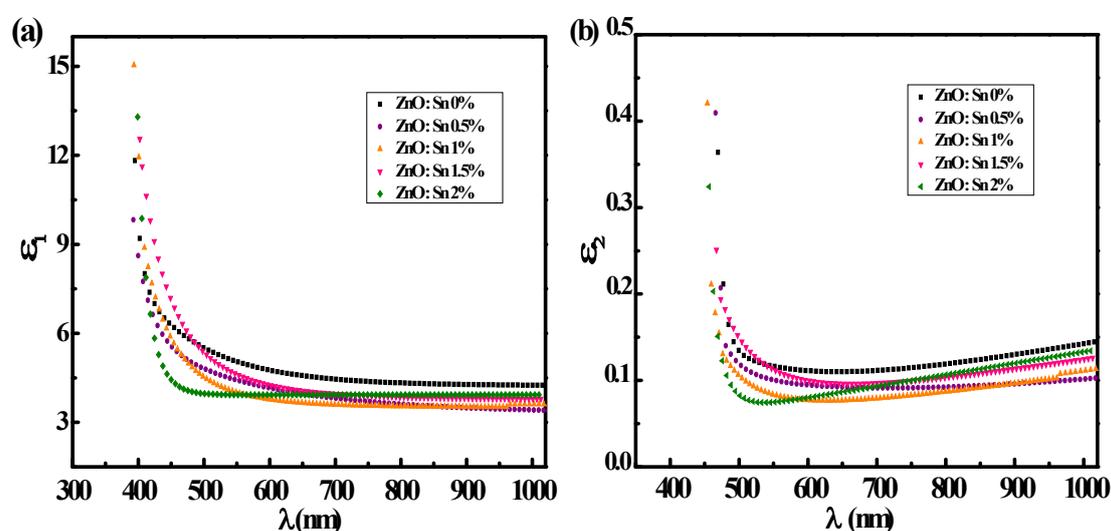


Figure III.16 la variation des constantes diélectriques ϵ_1 (a) et ϵ_2 (b) en fonctions de la longueur d'onde pour les couches minces du TZO.

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être simulées à partir des équations précédentes (équation (II.16)), reliant la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité à la concentration en porteurs N , la constante diélectrique dans les hautes fréquences ϵ_∞ , la fréquence de plasma ω_p , le temps de relaxation τ , la masse effective des porteurs libres m^* et la longueur d'onde λ (lumière source).

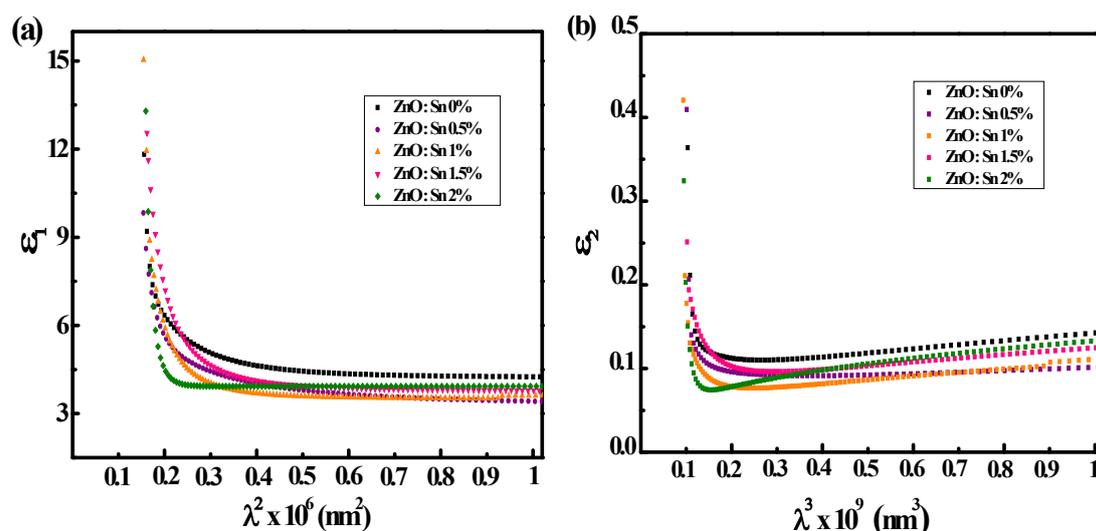


Figure III.17 (a) la variation de ϵ_1 en fonction λ^2 pour les couches minces du TZO ; (b) la variation de ϵ_2 en fonction λ^3 pour les couches minces du TZO.

Les valeurs ϵ_∞ , ω_p et τ sont donc déterminées à partir des courbes de la constante diélectrique ϵ_1 en fonction λ^2 et des courbes de la constante diélectrique ϵ_2 en fonction λ^3 (figure III.17). Les valeurs de ϵ_∞ , ω_p et τ sont regroupées dans le tableau III.7 pour toutes les couches minces du TZO. Les paramètres optiques sont couplés à la charge du transport et la densité de charge N est reliée par la fréquence de plasma par l'équation II.15. En utilisant l'équation II.15, les valeurs de N/m^* sont également regroupées dans le tableau III.7.

Concentration de Sn (%)	ϵ_∞	ω_p ($10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$)	τ (10^{-15} s)	N/m^* ($10^{47} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$)
0%	4.32	2.22	0.80	1.09
0.5%	3.54	4.00	1.97	2.81
1%	3.59	2.74	7.66	1.34
1.5%	3.91	3.56	0.62	2.46
2%	3.93	2.49	3.02	1.21
ZnO [3]	-	-	-	0.37

Tableau III.7 les valeurs des constantes optiques des couches minces du TZO.

Ces paramètres changent avec le taux du dopage de Sn et la concentration des électrons libres N prend une valeur maximale pour le TZO avec une concentration de

0.5% de l'étain. La fréquence plasma n'a pas une valeur fixe, mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs N.

La conductivité optique complexe $\sigma^*(\lambda) = \sigma_1(\lambda_1) + i\sigma_2(\lambda_2)$ est reliée à la constante diélectrique. Par conséquent, la partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité complexe s'écrivent [124]:

$$\sigma_1 = \omega \varepsilon_2 \varepsilon_0 \quad \sigma_2 = \omega \varepsilon_1 \varepsilon_0 \quad (\text{III.5})$$

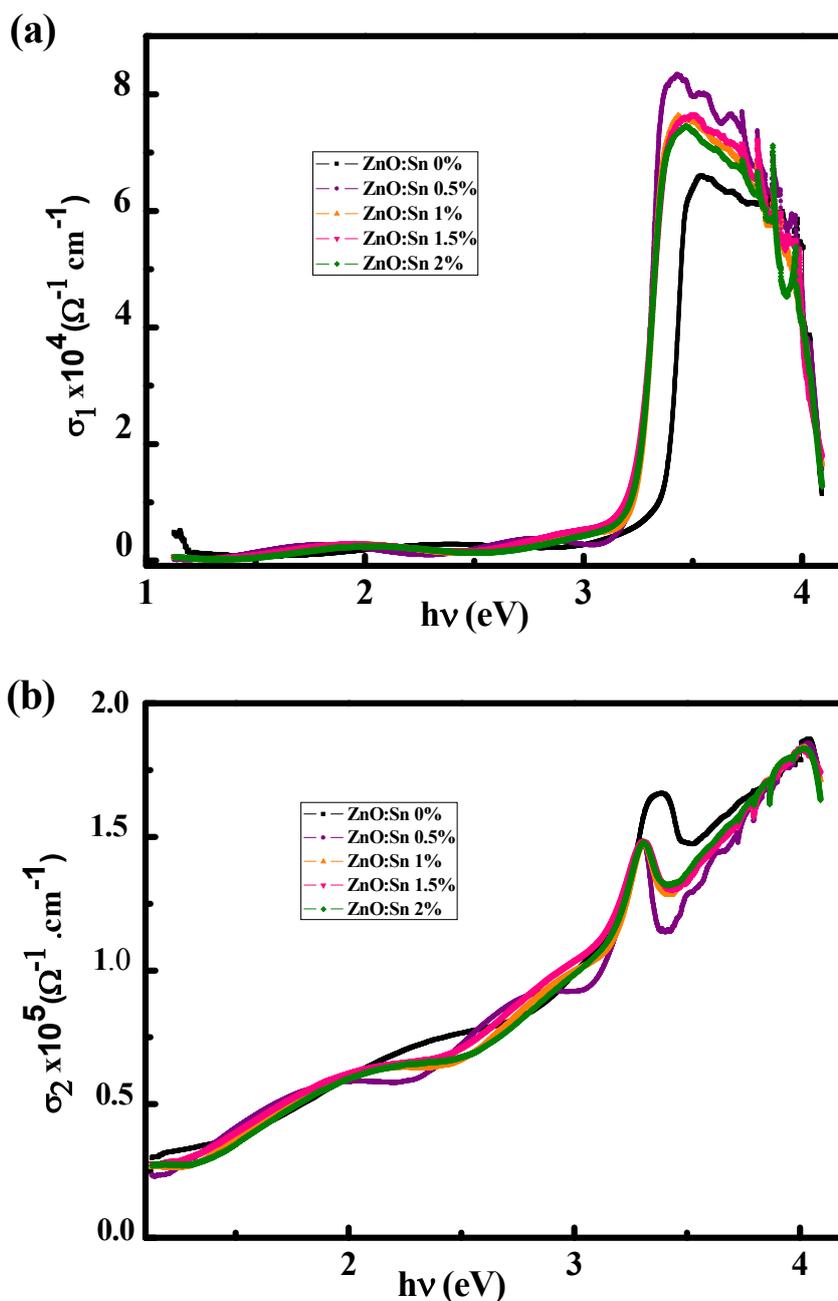


Figure III.18 La variation de la partie réelle σ_1 et la partie imaginaire σ_2 de la conductivité optique en fonction de l'énergie du photon pour les couches minces du TZO.

Le comportement en fréquence de la partie réelle et de la partie imaginaire de la conductivité optique complexe $\sigma^*(\omega)$ a été étudié pour les couches minces du TZO. La variation de la conductivité σ_1 et la variation de la conductivité σ_2 des couches minces du TZO en fonction de l'énergie du photon, représentées à la figure III.18, ont des tendances similaires pour toutes les couches minces du TZO. Toutefois, la conductivité optique imaginaire, σ_2 , est de l'ordre de $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, tandis que la partie réelle de la conductivité optique, σ_1 , est de l'ordre de $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Aux faibles énergies, σ_1 est indépendante de l'énergie du photon et au-delà de 3 eV, σ_1 augmente avec l'énergie du photon. Au-delà de 3 eV, σ_1 et σ_2 sont fortement influencées par le taux du dopage de l'étain, en particulier pour le TZO avec Sn = 0.5%.

3.3 Propriétés électriques

Dans le cas de la couche du ZnO non dopé, les porteurs de charges proviennent des lacunes d'oxygène et les interstitiels du zinc. Pour les couches minces du ZnO dopé Sn, les ions Sn^{4+} sont incorporés dans les emplacements substitutionnels de cation de Zn^{2+} [102, 109]. Ces substitutions produisent des électrons libres qui contribuent à la conduction, ce qui fait des TZO des semiconducteurs de type n .

Les propriétés électriques des couches minces du TZO sont mesurées à la température ambiante en utilisant la méthode de Van Der Pauw [125] décrit précédemment. Les valeurs de la résistivité électrique (ρ), la mobilité de Hall (μ) et la concentration des porteurs (n) pour des couches minces du TZO avec une concentration (Sn : 0, 0.5, 1, 1.5, 2%) sont représentées dans la figure III.19. L'incorporation de l'étain dans le réseau du ZnO a influencé énormément sur les propriétés électriques. On remarque que la densité des porteurs de charges du ZnO non dopé est de $3.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur augmente à $4.42 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour la couche mince du TZO avec une concentration de 1% de Sn, puis diminue en augmentant la concentration des dopants.

La variation de la densité des porteurs de charges induit une variation de la résistivité électrique qui diminue de $25 \Omega \cdot \text{cm}$ (ZnO non dopé) à $2.62 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour TZO (dopé 1% de Sn). Cette diminution de la résistivité peut être expliquée par le remplacement du cation Zn^{2+} par les ions Sn^{4+} dans les sites, engendrant ainsi des électrons libres, comme indiqué précédemment.

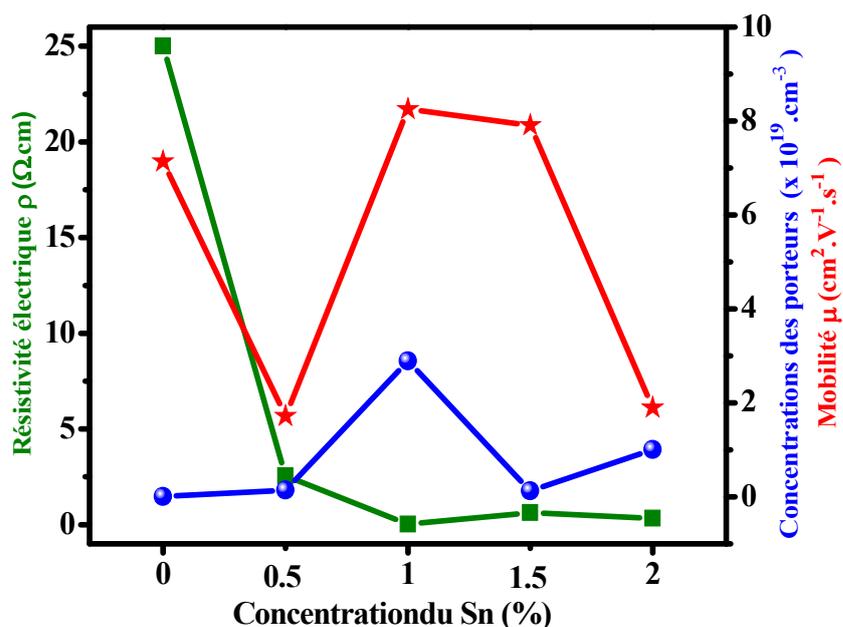


Figure III.19 La variation de la résistivité électrique (ρ), la mobilité de Hall (μ) et la concentration des porteurs (N) en fonction de la concentration de Sn pour des couches minces du TZO (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%).

Ensuite, elle augmente légèrement lorsque le taux de l'étain augmente dans la solution. Cette augmentation de la résistivité électrique peut être expliquée par l'amplification des mécanismes de diffusion (vibration d'atomes, dislocations, joints de grains, impuretés ionisées et impuretés neutres) due aux forts taux de dopage. En outre, dans la Figure III.19, la mobilité de Hall a montré également une augmentation progressive avec l'augmentation de la concentration du dopant de l'étain jusqu'à la concentration de 1% de Sn, pour atteindre une valeur de $8.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. L'augmentation de la mobilité peut être attribuée à l'augmentation des porteurs de charge. Elle diminue au-dessus du TZO avec une concentration de 1% de l'étain.

Le tableau III.8 présente les valeurs de la résistivité électrique pour les couches minces du TZO déposées par différentes techniques. Il est intéressant de noter que la meilleure valeur de la résistivité électrique obtenue dans ce travail est inférieure à celle obtenue par la technique spray et la technique de sol-gel.

ρ ($10^{-2} \Omega.cm$)	d (nm)	Technique de dépôt et précurseurs	Réf.
2.62	263	Spray (350°C, Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O , SnCl ₂)	Notre travail
8.32	3490	Spray (440°C, Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O , SnCl ₂)	[102]
340000	~200	sol-gel + 500°C (Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O , SnCl ₄)	[54]

Tableau III.8 La valeur de la résistivité électrique de la couche du TZO comparée à celles obtenues dans la littérature.

Par conséquent, nous avons montré que les couches minces du TZO réalisées par spray pyrolyse ont de bonnes propriétés structurales, optiques et électriques, ce qui les rend très intéressantes pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques.

III.4. Couches minces du ZnO codopé par l'aluminium et l'étain (ATZO)

III.4.1. Caractérisation Morphologique et Structurale

III.4.1.1. Microscopie électronique à Balayage

La figure III.20 montre les images MEB de la morphologie de surface pour les couches minces du AZO, TZO et ATZO déposées sur des substrats en verre. Toutes les couches présentent un arrangement très dense avec une microstructure uniforme, polycristalline et irrégulier. La morphologie de la couche du TZO montre des nanoparticules hautement agrégées avec une taille moyenne de ~ 150 - 200 nm, est présentée sur la figure III.20(b). Les nanostructures du TZO changent de morphologie sous forme de crayon (pencil-shap) après l'incorporation de l'Aluminium comme le montre la figure III.20(c).

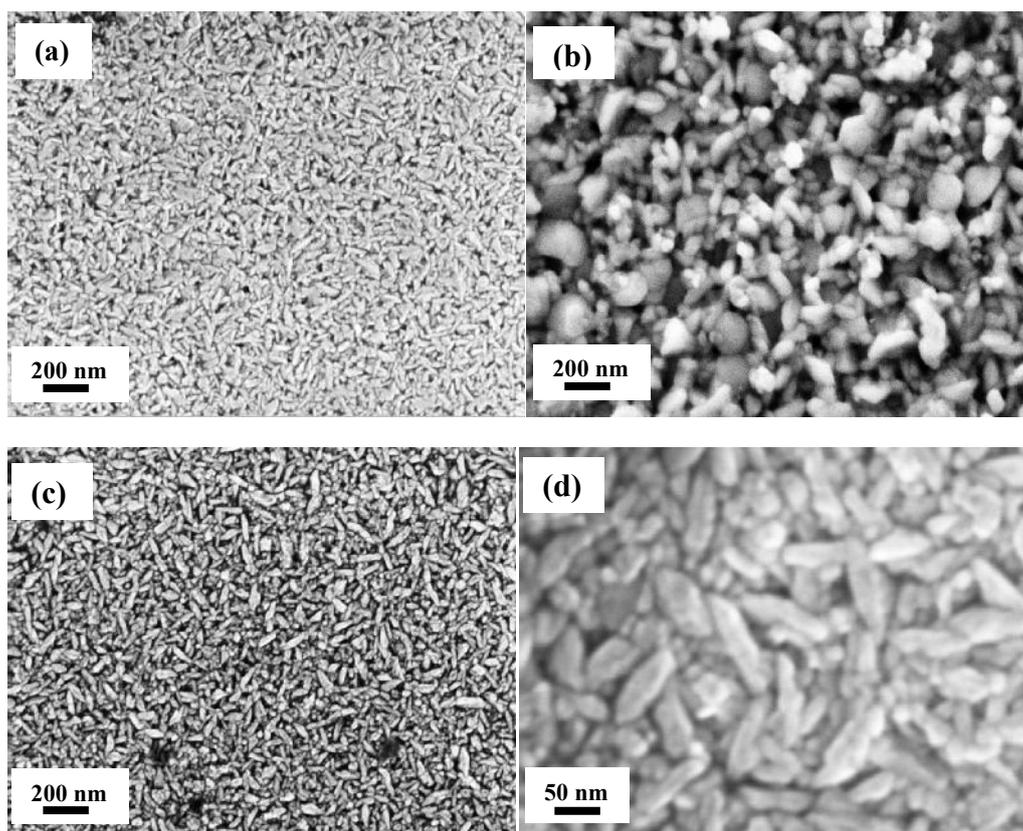


Figure III.20 Image MEB de la surface des couches minces de (a) AZO, (b) TZO, (c) ATZO, (d) grand agrandissement de l'image MEB de ATZO.

L'image de la figure III.20(d) est une image de grand agrandissement de la couche ATZO. Cette couche est constituée des petites nanoparticules agrégées avec une taille moyenne de 60 nm. On constate que la morphologie de la couche du ATZO est similaire à celle du AZO (la Figure III.20 (a)) avec la taille des grains de la couche du ATZO plus grande que celle du AZO. En outre, les grains des couches minces du AZO et du ATZO sont homogènes et indiquant que leurs cristallinités sont élevées.

Par conséquent, deux phénomènes sont observés avec l'incorporation des deux éléments Al et Sn dans les couches minces du ZnO; la substitution des ions Al^{3+} influence la forme de la morphologie, tandis que l'addition des ions Sn^{4+} est plus efficace sur la qualité cristalline des couches.

III.4.1.2. Diffraction aux Rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO, TZO, AZO et ATZO sont représentés dans la figure III.21.

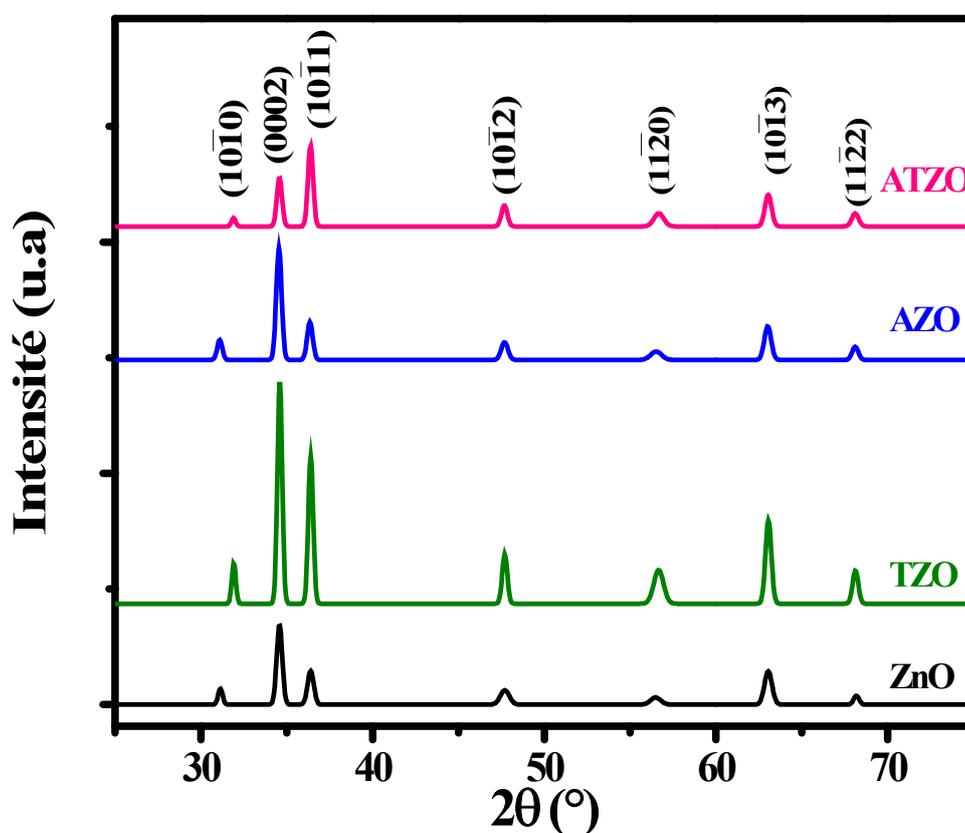


Figure III.21 Spectres des rayons X des couches minces du ZnO, AZO, TZO et ATZO.

Le diffractogramme de la figure III.21 montre que les couches minces sont polycristallines avec une structure hexagonale Wurtzite du ZnO (JCPDS data card No. 36-1451) [81]) où aucune autre phase n'est détectée. Ceci indique que les ions Zn ont été substitués par les ions Al et Sn. Toutes les couches présentent six pics cristallographique correspond aux plans $(10\bar{1}0)$, (0002) , $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}3)$ de la structure hexagonale du ZnO. On note que les couches du ZnO, AZO et TZO ont une orientation préférentielle suivant le plan (0002) , tandis que l'orientation de la couche du ATZO est suivant le plan $(10\bar{1}1)$. Les paramètres structuraux a , c et a/c et la taille des grains D de toutes les couches sont montrés dans le tableau III.9. Les tailles des grains de chaque échantillon sont calculées en utilisant la formule de Scherrer (équation (II.4)).

Echantillons	a (Å)	c (Å)	c/a	D (Å)
ZnO	3.2559	5.1837	1.5920	532
AZO	3.2540	5.1883	1.5944	554
TZO	3.2489	5.1882	1.5968	626
ATZO	3.2458	5.1840	1.5971	582

Tableau III.9 Différents paramètres structuraux pour les couches minces du ZnO, AZO, TZO et ATZO.

III.4.1.3 Spectroscopie Raman

Les quatre précédents échantillons (ZnO, AZO, TZO et ATZO) ont été aussi étudiés par la spectroscopie Raman dans des conditions expérimentales présentées dans la section précédente (chapitre II). La spectroscopie Raman peut nous renseigner sur les propriétés structurales des matériaux et cela par l'identification des différents modes de vibration du réseau cristallin. Ainsi, on peut obtenir des informations sur la qualité de l'échantillon.

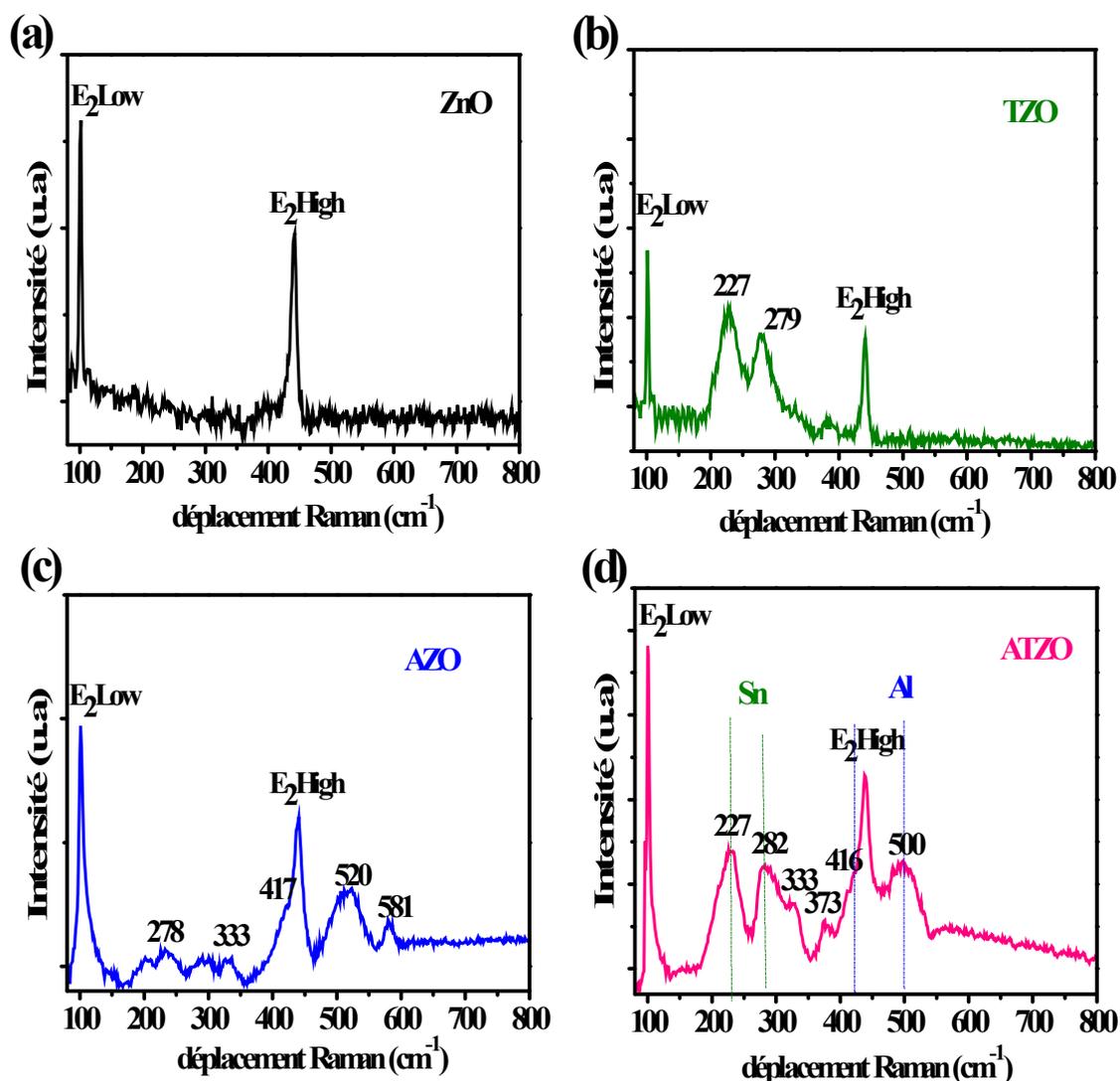


Figure III.22 (a-d) les spectres Raman des couches minces du ZnO, AZO, TZO, ATZO. Les pics supplémentaires dus à l'incorporation de l'Aluminium et de l'étain dans la structure du ZnO sont représentés respectivement avec la ligne verticale pointillée bleu et verte.

La structure hexagonale wurtzite du ZnO appartient au groupe d'espace $C_{6v}^4(P6_3mc)$ [126]. La théorie de groupe prévoit l'existence des modes optiques au point Γ de la zone de Brillouin suivants: $\Gamma = 1A_1(z) + 2B_1 + 1E_1(x, y) + 2E_2$ [127]. Les modes A_1 et E_1 sont polaires et représentent des phonons optiques transversaux (TO) et (LO) longitudinaux dus aux champs électriques macroscopiques liés aux phonons. Les modes A_1 et E_1 sont actifs en Raman. Les modes E_2 non polaires sont actifs en Raman et ont deux fréquences E_{2High} et E_{2Low} dont le mode basse

fréquence est assimilé aux vibrations du sous-réseau du zinc tandis que le mode E_2^{High} est relatif aux vibrations des oxygènes plus légers [36]. Il en résulte que six modes phonons du premier ordre sont actifs en spectroscopie Raman aux vibrations : E_2^{Low} , A_1 (TO), E_1 (TO), E_2^{High} , A_1 (LO), E_1 (LO)[36]. Les modes B_1 sont inactifs en Raman [128, 129].

Figure III.22 (a-d) montre les spectres de Raman des couches minces du ZnO, AZO, TZO et ATZO à la température ambiante excitées par un laser de longueur d'onde 523nm (2.24 eV). L'énergie du photon d'excitation est inférieure à la valeur de l'énergie de gap (E_g) du ZnO et, est conforme à la condition du Raman non-résonance RS [130]. Le spectre Raman de la couche mince du ZnO non dopée (Figure III.22(a)) montre deux pics intenses et fortes correspondant au mode de vibration de type Wurtzite E_2 du ZnO: Le pic E_2^{High} , situé à 439 cm^{-1} , est associé aux vibrations du réseau contenant uniquement des atomes d'oxygène; le pic E_2^{Low} , situé à 100 cm^{-1} , est associé à la vibration du réseau d'atomes de zinc [36]. On peut ainsi remarquer que leur fréquence est proche de celles obtenues des autres groupes [36]. Le mode E_2 est très actif en Raman et montre la cristallinité élevée des couches minces. Ces deux pics sont également observés dans les autres spectres Raman présentés dans la figure III.22(b-d).

Les différents pics pour la couche mince du ATZO sont 227, 282, 333, 373, 416 et 500 cm^{-1} , sont observés dans la figure III.22(d). Comparées à des études théoriques et expérimentales, les pics à 373 et à 416 cm^{-1} sont attribués aux modes A_1 (TO) et E_1 (TO) qui sont également des modes optiques du premier ordre de type wurtzite du ZnO. Les pics observés à 227 et à 333 cm^{-1} sont attribués à $2E_2^{\text{Low}}$ et à $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$, qui sont des caractéristiques du second ordre causées par des processus multiphonons [36, 131]. Les pics autour de 282 cm^{-1} sont les modes de B_1 .

Les pics larges autour de 227 cm^{-1} et de 282 cm^{-1} apparaissent dans les deux couches du TZO et du ATZO et absent pour la couche du AZO; ce qui montre que les pics Raman situés à 227 cm^{-1} et à 282 cm^{-1} sont liés par l'incorporation de l'étain dans la matrice du ZnO. Par ailleurs, les pics autour de 416 cm^{-1} et de 500 cm^{-1} apparaissent dans les deux couches AZO et ATZO, mais ne sont pas observés dans la couche du TZO, indiquant ainsi que les pics Raman situés à 416 et à 500 cm^{-1} sont liés par l'incorporation de l'aluminium dans la matrice du ZnO.

Un autre phénomène est observé avec l'incorporation du Sn et Al dans la structure du ZnO: les pics liés au dopage par Al situés à 417 et 520 cm^{-1} (la Figure III.22(c)) se déplacent vers les faibles énergies (à 416 et 500 cm^{-1}), et, les pics situés à 227 cm^{-1} et 279 cm^{-1} (la Figure III.22(b)) liés au dopage par Sn se déplacent vers les hautes énergies (à 227 cm^{-1} et 282 cm^{-1}).

Les faibles pics situés à 333 et 373 cm^{-1} (la Figure III.22(d)) sont des modes supplémentaires, observés pour le ATZO et absent pour les autres couches. Ces vibrations peuvent être interprétées par la présence de deux éléments (Al et Sn) dans le réseau du ZnO.

Dans la Figure III.22(c), on observe un faible pic autour de 581 cm^{-1} et non observé dans la figure III.22 (a, b et d) et, est situé juste entre le mode $A_1(\text{LO})$ (574 cm^{-1}) et le mode $E_1(\text{LO})$ (590 cm^{-1}) du ZnO massif et, peut être interprété comme un quasi mode LO avec une mixte symétrie A_1 et E_1 induite par les défauts apparaissant souvent par les impuretés de Al. Ce pic est déjà observé dans les travaux de M. Zhao et *al.* [132].

III.4.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches élaborées ont été mesurées à la température ambiante par la méthode de Van Der Pauw. Les valeurs de la résistivité électrique (ρ), la concentration des porteurs (n) et Hall mobilité (μ) sont regroupées dans le tableau (III.10). On remarque que la résistivité électrique du ZnO non dopé est de 25 $\Omega\cdot\text{cm}$. Cette valeur diminue rapidement avec le dopage (Al et Sn) et prend une valeur minimale ($4.56 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$) pour le codopage qui est mieux que celle reportée dans la littérature [108]. Cette faible résistivité électrique du ATZO est due à la forte concentration des porteurs qui est environ à $6.41 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. On constate aussi, que la densité des porteurs de charges (n) augmente avec le codopage et que la mobilité diminue. Cette diminution de la mobilité peut être expliquée par les interactions entre les porteurs de charges et les centres de diffusion. Ces centres sont les vibrations des atomes, les dislocations, les joints de grains, les impuretés ionisées et les impuretés neutres.

Echantillons	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	n (cm^{-1})	ℓ (\AA)
ZnO	25	7.14	3.48×10^{16}	0.475
AZO	0.0262	8.25	2.88×10^{19}	5.159
TZO	0.0286	8.54	8.55×10^{19}	5.155
ATZO	0.00456	2.13	6.41×10^{20}	3.747

Tableau III.10 les propriétés électriques des couches minces du ZnO, AZO, TZO, ATZO.

Le libre parcours moyen ℓ des porteurs libres est calculé en utilisant la formule [133].

$$\ell = \left(\frac{h}{2e} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \mu \quad (\text{III.6})$$

ou h et e sont respectivement la constante de Planck et la charge d'électron. Les valeurs du libre parcours moyen calculées sont récapitulées également dans le tableau III.10. Ces valeurs sont considérablement plus petites que la taille des grains estimée par la DRX indiquant que l'influence de diffusion aux joints des grains est négligeable. Par conséquent, les impuretés ionisées et /ou les impuretés neutres sont les mécanismes de diffusion dominants dans ces couches [134].

III.4.4 Propriétés optiques

Les spectres de la transmission de toutes les couches minces sont mesurés dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 800 nm, présentés dans la figure III.23. La transparence des couches minces est considérablement élevée dans le domaine du visible. La transmission moyenne dans le domaine du visible des couches minces du ZnO, TZO et AZO est supérieure à 80%, et d'environ 72% pour la couche du ATZO. Il est à noter que le facteur de transmission du ATZO a été détériorée d'environ 10% en raison de l'incorporation de deux éléments Al^{3+} et Sn^{4+} . L'absence des franges d'interférence dans les spectres de transmission est liée aux mécanismes de diffusion. Ceci est en accord avec la faible taille des grains (observation par DRX et MEB).

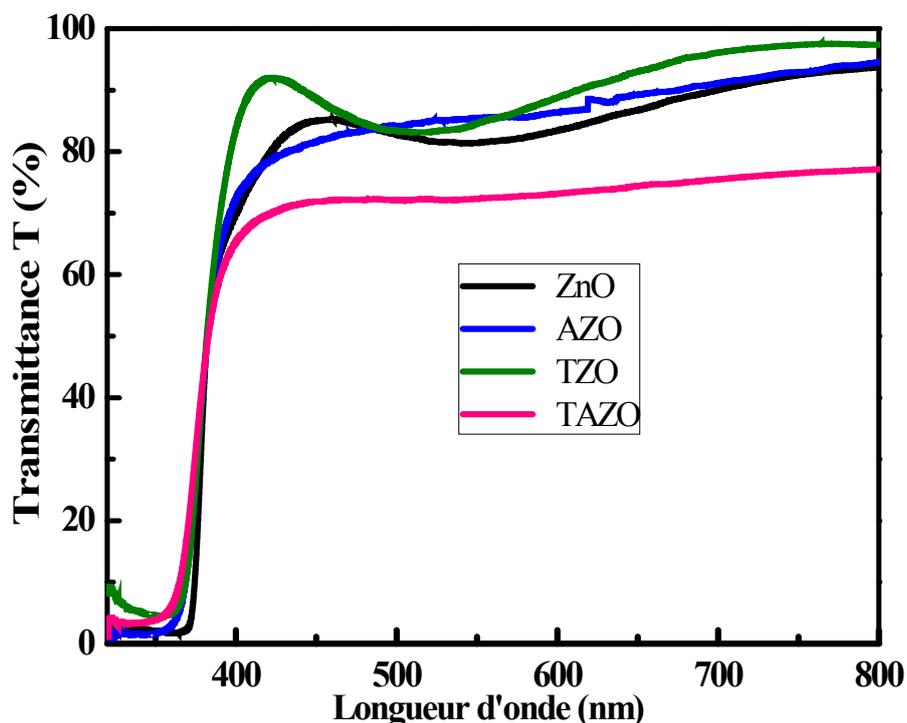


Figure III.23 Les spectres de la transmission pour les couches minces du ZnO, TZO, AZO et ATZO.

La figure III.24 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour différents échantillons. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe d'énergie donne les valeurs de l'énergie de gap pour chaque couche. On observe que les énergies de gap du TZO, AZO et ATZO sont supérieures à celle du ZnO (3.27eV) et a pris une valeur maximale pour la couche du ATZO (3.31 eV). Ces énergies de gap présentent un déplacement vers haute énergie (bleu-shift). Théoriquement, le déplacement de l'énergie de gap (blue-shift) par rapport à la valeur typique pourrait être attribuée à deux effets opposés, à savoir par l'élargissement de la bande de gap (BGW : bandgap widening) et le rétrécissement de la bande de gap (BGN : bandgap narrowing), ceci est due à l'augmentation de la concentration de porteurs dans les semiconducteurs dégénérés [135, 136].

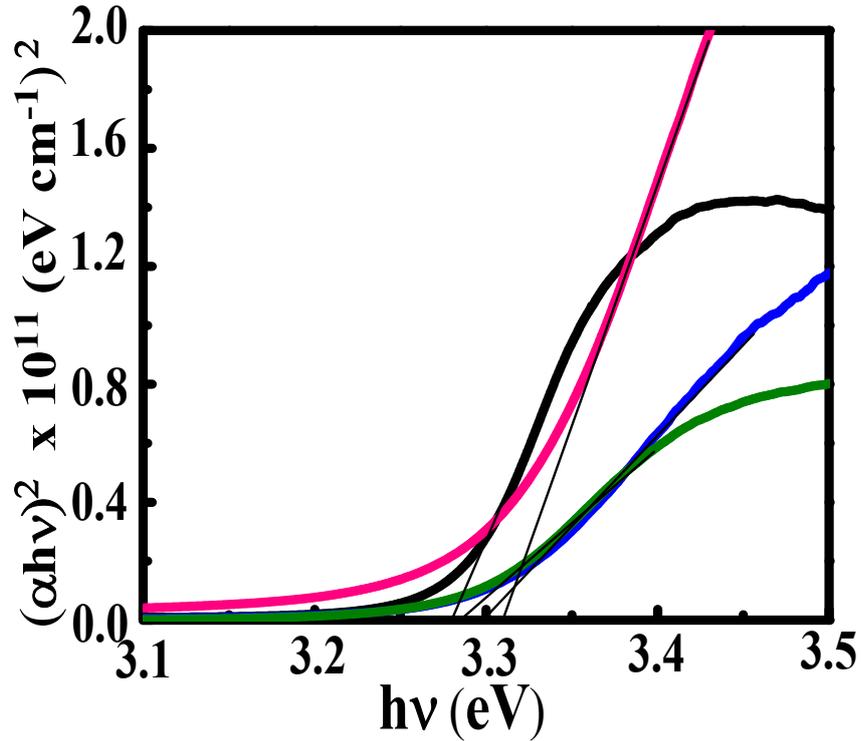


Figure III.24 la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces du ZnO, TZO, AZO et ATZO.

Le BGW s'explique par l'effet de Burnstein-Moss (BM) [115], dans lequel le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction avec la position de l'énergie qui dépend de la densité des électrons libres, décrit par:

$$\Delta E_{BM} = \frac{h^2}{8\pi} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{m^*} \right) \quad (\text{III.7})$$

Où ΔE_{BM} est le bleu-shift du gap optique, h est la constante de Planck, n est la densité de porteurs et m^* ($m^* = 0.28 m_e$, m_e c'est la masse de l'électron libre) est la masse effective des électrons dans la bande de conduction [137- 139].

Le (BGN) peut être expliqué par les interactions entre les porteurs libres ou entre porteurs libres et les impuretés ionisées [140]. Ce phénomène est décrit par Roth et *al.* [140]

$$\Delta E_{BGN} = An^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.8})$$

où A est une constante d'un paramètre d'ajustement. Cette valeur est égale à 7.54×10^{-8} eV cm, proche de la valeur ($A = 3.6 \times 10^{-8}$ eV.cm) calculée par Roth et al..

Ensuite, l'expression de l'énergie de gap est écrite:

$$E_g = E_0 + \Delta E_{BM} - \Delta E_{BGN} \quad (III.9)$$

Où E_g est l'énergie de gap expérimentale et E_0 est la bande gap du ZnO massif soit 3.37 eV [141].

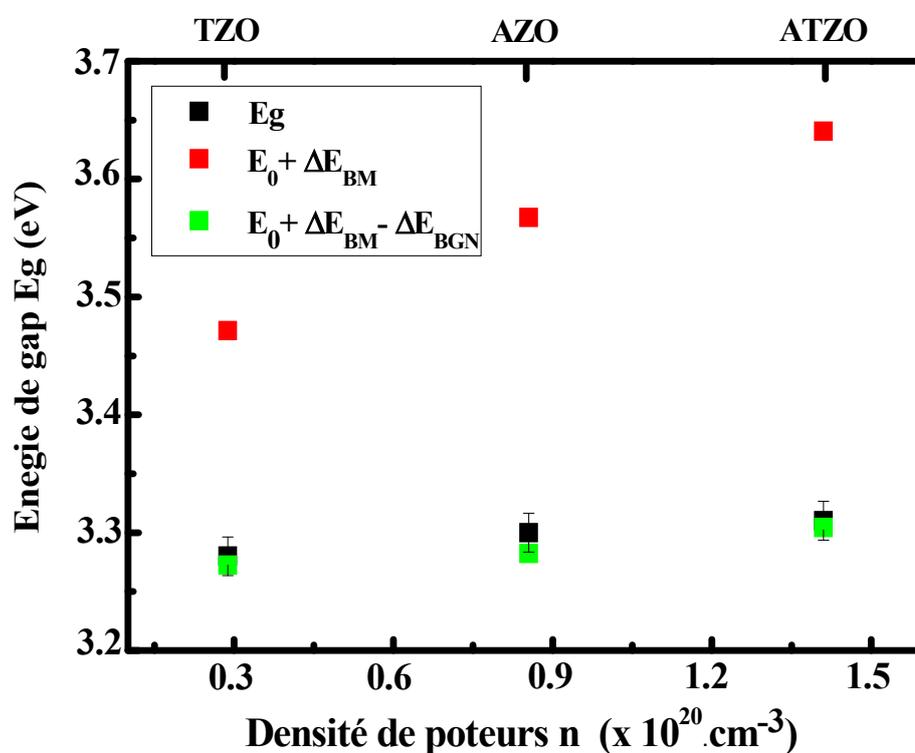


Figure III.25 L'énergie de gap optique en fonction de la concentration des porteurs n des couches minces du AZO, TZO, ATZO. Les valeurs expérimentales et théoriques de E_g tracées en fonction de n sont présentées dans la figure III.24. Dans cette figure, les points noirs représentent les résultats expérimentaux et les points rouges et les points verts sont les calculs théoriques. Les points rouges prennent en compte la loi Burnstein-Moss (BGW) (équation (III.7)). Les points verts prennent en compte à la fois le BGW et le BGN (équation (III.9)). Pour ces calculs, nous prenons $E_0 = 3.37$ eV, $m = 0.28m_e$.

Les valeurs expérimentales et théoriques de E_g tracées en fonction de n sont présentées dans la figure III.25. Il est observé que l'énergie de gap est proportionnelle à n , c-à-d l'énergie de gap augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs. Les points rouges sont les calculs théoriques de l'élargissement de la bande de gap qui répond seulement à la loi de Burstein-Moss, comme tracée par $E_0 + \Delta E_{BM}$ en fonction de n . L'élargissement BM est calculé à partir de l'équation III.7 avec $E_0 = 3.37\text{eV}$ et $m = 0.28m_e$. Les valeurs expérimentales de E_g (points noirs dans la figure III.25) diffèrent fortement de celles théoriques (points rouges dans la figure III.25). Ce résultat indique que l'effet de Burstein-Moss n'est pas bien adapté pour expliquer le déplacement de l'énergie de gap dans nos couches.

L'énergie de gap de toutes les couches qui envisagent des effets BM et BGN est tracée par $E_0 + \Delta E_{BM} - \Delta E_{BGN}$ en fonction de n , comme indiqué par les points verts dans la figure III.25. Ce résultat théorique est en bon accord avec les valeurs expérimentales. Par conséquent, on démontre que, à la concentration des porteurs élevée ($n_e > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), l'augmentation de E_g de toutes les couches est due à la combinaison des deux phénomènes BM et BGN.

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité, et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières.

L'impact de l'effet de codopage Al-Sn sur la performance du TCO à base du ZnO a été estimé par le facteur de mérite ϕ_{TC} . Le facteur de mérite est proposé par Haacke [17], est le rapport entre la transmission (T) et la résistance surfacique (R_s), s'exprimant en Ω^{-1} et donné par la relation :

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{III.10})$$

Avec

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{III.11})$$

où d est l'épaisseur de la couche mince de TCO.

La valeur du facteur de mérite pour la couche du ATZO est de l'ordre $1.69 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ qui est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature sur les TCOs [142, 143]. Par conséquent, ces résultats peuvent présenter un intérêt dans le domaine des oxydes conducteurs transparents compte tenu de la simplicité et du coût de fabrication des couches minces du ZnO par la technique pulvérisation chimique, ainsi que fait que le dépôt sur des grandes surfaces peut également être mis en œuvre.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'élaboration des couches minces du ZnO non dopé et dopé par la technique de pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse " sur des substrats de verre, la caractérisation morphologique et structurale des couches obtenues ainsi que la mesure de leurs propriétés optiques et électriques. L'analyse des propriétés de ces échantillons a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations morphologiques, structurales et physiques: la diffractométrie de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman, la spectroscopie UV-VIR-IR, et l'effet Hall.

Une optimisation sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces du ZnO dopé avec différentes concentrations du dopant à base d'étain (Sn : 0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) a été effectuée. Ces couches préparées à 350°C sont composées de petits grains hexagonaux d'ordre de 50 nm à 200 nm de diamètre et d'épaisseur variant de 250 à 300 nm. Tous les spectres de DRX de nos couches minces du TZO ont montré une croissance polycristalline où tous les pics observés correspondent à la structure hexagonale Wurtzite du ZnO avec une orientation préférentielle le long de la direction [0002]. Seul la couche mince du ZnO dopé à 1.5 % du Sn se cristallise suivant le plan (10 $\bar{1}$ 1). La caractérisation optique UV-VIS-PIR par spectrophotométrie montre que toutes les couches minces ont une haute transparence d'environ 80% dans le domaine du visible. Ces couches de bonnes qualités cristallines et optiques ont été confirmées par la faible valeur du coefficient d'extinction. L'énergie de gap des couches minces du ZnO dopé Sn varie entre 3.27 à 3.3 eV et présente un déplacement vers les hautes énergies (bleu-shift) correspondant à l'effet Burstein-Moss. La dispersion de l'indice de réfraction a été analysée en utilisant le modèle d'oscillateur unique (single oscillator model).

CONCLUSION GENERALE

Les constantes optiques (la constante diélectrique, l'impulsion plasma, le rapport entre la concentration des porteurs libres et la masse effective d'électron et la conductivité optique) varient avec le taux du dopage de l'étain. Les mesures électriques d'effet Hall ont montré que les couches minces du TZO présentent une conductivité électrique de type n. Les meilleures valeurs de la résistivité électrique et la mobilité sont respectivement de l'ordre de $2.62 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ et $8.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtenues dans la couche minces du ZnO dopé à 1 % de Sn qui est mieux que celle reportée dans la littérature.

Une étude comparative sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces du ZnO non dopé et dopé avec différents dopants à base d'étain Sn (1%), aluminium Al(1%) et le codopage de l'étain-aluminium (Al/Sn=1%) a été effectuée et, cela pour voir l'effet du codopage sur les propriétés physiques en vue de l'utilisation de la couche mince du ATZO comme oxydes transparents conducteurs dans les cellules solaires. Tous les spectres du DRX des couches du ZnO, TZO, AZO et ATZO ont montré une croissance polycristalline suivant le plan (0002), tandis que l'orientation de la couche du ATZO suivant le plan (10 $\bar{1}$ 1). L'analyse par spectroscopie Raman illustre l'incorporation de Al et Sn par l'apparition des modes de vibration. La spectrophotométrie UV visible de la couche mince du ATZO confirme qu'il est possible d'obtenir de bonnes couches transparentes du ZnO avec une transmission d'environ de 72% dans la région du visible. Cette couche est également un gap optique d'environ 3.31 eV. Les mesures électriques ont été effectuées aussi et ont donné une résistivité électrique minimale de l'ordre $4.56 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Leur limitation est attribuée à la faible valeur de la mobilité de l'ordre $2.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, expliquée par les mécanismes de diffusion (dislocations, joints de grains, impuretés ionisées et impuretés neutres). Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO à base du ATZO selon ses principales propriétés optiques et électriques, la valeur de figure de mérite ϕ_{TC} qui est autour de $1.69 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ est en bon accord avec la littérature. Par ailleurs nous avons constaté que les couches minces du ATZO préparées par spray pyrolyse, sont transparentes dans le visible et présentent une faible résistivité, ce qui suggère que notre méthode d'élaboration permet d'obtenir des TCOs à base des couches minces du ZnO en vue de leurs applications dans les cellules solaires.

CONCLUSION GENERALE

Comme perspectives à ce travail, nous essayerons d'améliorer les propriétés optiques et électriques de ces couches minces par des traitements thermiques adéquats et sous des atmosphères contrôlées. Des analyses plus approfondies comme la photoluminescence et le Raman pour nos échantillons sont envisagées.

REFERENCE

- [1] K. Baedeker, *Ann. Phys.* 22 (1907) 749.
- [2] J.T. Littleton, US Patent, 2118795 (1938).
- [3] H.A. McMaster, US Patent, 2429420 (1947).
- [4] G. Rupprecht, *Zeitschrift fur, Physik* 139 (1954) 504.
- [5] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3444.
- [6] G. Haacke, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 73.
- [7] T. Minami : *MRS Bull.* 8 (2000) 38.
- [8] Roy G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25 (2000) 52-57,.
- [9] C.F. Bohren , D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles.* New York, (1998). ISBN 0471293407.
- [10] H. Serier, thèse doctorat, *Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés optoélectroniques et magnéto-électroniques*, Université Bordeaux 1(2009).
- [11] H. Mizoguchi, P. M. Woodward. *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 5233-5248.
- [12] P. D. C. King, T. D. Veal, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 334214.
- [13] H. Kawazoe and K. Ueda, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 3330-3336,.
- [14] D. Segev, S. Wei. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 71 (2005) 125129/1-125129/11.
- [15] S. Logothetidis, A. Laskarakis, S. Kassavetis, S. Lousinian, C. Gravalidis, and G. Kiriakidis. *Thin Solid Films*, 516(7) (2008) 1345-1349.
- [16] R. Ayouchi, D. Leinena, F. Martin, M. Gabasa, E. Dalchieleb, and J. R. Ramos-Barradoa. *Thin Solid Films*, 426 (2003) 68-77.
- [17] G. Haacke, *Journal of Applied Physics* 47 (1976) 4086.12.
- [18] C. Kilic, A. Zunger, *Physical Review Letters* 88 (2002) 076104-2.

REFERENCE

- [19] K. Sreenivas, T. Sudersena Rao, A. Mansingh, and S. Chandra, *Journal of Applied Physics* 57 (1985) 384.
- [20] M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1458.
- [21] P.K. Biswas, A. De, N.C. Pramanik, P.K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, *Materials Letters* 57 (2003) 2326.
- [22] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, *Journal of Materials Science* 2 (1991) 40. 75.
- [23] A. De, S. Ray, *Journal of Physics D: Applied Physics* 24 (1991) 719.
- [24] A. Douayrah, thèse doctorat, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Université Rabat (2013).
- [25] S. M Parka, T. Ikegama, K. Ebiharab, P.K. Shinc, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1522–1527.
- [26] X. L. Chen, F. Wang, X. H. Geng, D. K. Zhang, C. C. Wei, X. D. Zhang, Y. Zhao, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 4092–4096.
- [27] J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins, *Journal of Physical: Condensed Matter* 2 (1990) 6207.
- [28] T. J. Coutts, D. L. Young, and X. Li. Characterization of transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, 25 (2000) 58-65.
- [29] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 263.
- [30] T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, *Phys. Stat. Sol.*, 204 (9) (2007) 3145.
- [31] K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, M. Matsubara, H. Tampo, S. Niki, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 274.
- [32] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, A. Olsen, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8479.
- [33] A. Wei, L. Pan, W. Huang, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1409.
- [34] T. Pauporte, D. Lincot, B. Viana, F. Pelle, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 233112.
- [35] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033708.
- [36] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (4) (2005) 041301.

REFERENCE

- [37] L. Gerward, J. S. Olsen, *Journal of Synchrotron Radiation* 2 (1995) 233.
- [38] K. H. Hellwege, O. Madelung, *Landolt-Bornstein New Serie, Group III, 17a* (Springer, Berlin, 1982).
- [39] P. RA, S. WE, McMenamin JC, Photoemission studies of wurtzite zinc oxide, *Physical Review B*, 6 (1972) 3056.
- [40] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Physica B* 403 (2008) 3326–3330.
- [41] A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B. Benyoucef, *Opt. Mater.* 36 (7) (2014) 1123–1130.
- [42] M. D. McCluskey, S.J. Jokela, *J. Appl. Phys.* 106(7) (2009) 071101.
- [43] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68 (3) (1996) 403.
- [44] C. G. Van de Walle, *Physical Review Letters* 85 (2000) 1012.
- [45] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, *Physica B* 405 (2010) 2226.
- [46] T. V. Vimalkumar, N. Pornima, C. Sudha Kartha, K.P, Vijayakumar, *Materials Science and Engineering B* 175 (2010) 29.
- [47] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7844.
- [48] A. Douayar, R. Diaz, F. Cherkaoui El Moursli, G. Schmerber, A. Dinia, M. Abd-Lefdil, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 53 (2011) 20501.
- [49] J. T. Luo, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2177.
- [50] H. Kawamura, H. Yamada, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai, *Vacuum* 74 (2004) 567.
- [51] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, *Physica B* 401-402 (2007) 399.
- [52] S. T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 571.
- [53] S. Yeop Myong, K. Su Lim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (2005) 105.
- [54] C. Y. Tsay, H.C. Cheng, Yen-Ting Tung, W.H. Tuan, C. K. Lin, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032–103.
- [55] G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega, F. Dipietrantonio, E. Verona, P. Verardi, L.C. Nistor, C. Ghica, G. Van Tendeloo, M. Dinescu, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 79.

REFERENCE

- [56] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [57] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, (1999)165.
- [58] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [59] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh. Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni, M. Ashok, Journal of Alloys and compounds 485 (2009) 413.
- [60] A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, Materials Science and Engineering B 129 (2006) 144.
- [61] S. J. Kang, Yang Hee Joung, Applied Surface Science 253 (2007) 7330.
- [62] Z. Serbetci, H. M. El-Nasser, Fahrettin Yakuphanghu, Spechimica Acta Part A86 (2012) 405.
- [63] C.Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-Haotsai, Journal of Alloys and compounds 495 (2010) 126.
- [64]K. Ellmer, Journal of Physics D : Applied Physics, 33 :R17-R32, 2000.
- [65] F. Paraguay D., M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada L., Thin Solid Films 373 (2000) 137.
- [66] N. Han, X. Wu, D. Zhang, G. Shen, H. Liu, Y. Shen, Sens. Act. B: Chem. 152 (2011) 324–329.
- [67] A.D. Acharya , S. Moghe, R. Panda , S.B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi , D.M. Phase , V. Ganesan, Journal of Molecular Structure 1022 (2012) 8–15
- [68] Z. Pan , X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hu, Z. Wei, Superlattices and Microstructures 54 (2013) 107–117.
- [69] R. Deng, X.T. Zhang, J. Lumin. 128 (2008) 1442.
- [70] S. T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu, Oleg I. Lupan, Sensors and Actuators B 107 (2005) 379–386.
- [71] X.Sh. Fang, Ch.H. Ye, L.D. Zhang, Y. Li, Z.D. Xiao, Chem. Lett. 34 (2005) 436–437.
- [72] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 7204–7210. ;
- [73] H. Abdullah, M.N. Norazia, S. Shaari, M.Z. Nuawi, N.S. Mohamed Dan, Am. J.Eng. Appl. Sci. 3 (2010) 171–179.
- [74] S. Ameen Akhtar, M. Shaheer, H.K. Seo, Y.S. Kim, H.S. Shin, Chem. Eng. J. 187 (2012) 351–356.
- [75] N. Ye, J. Qi, Z. Qi, X. Zhang, Y. Yang, J. Liu, Y. Zhang, J. Power Sources 195 (2010) 5806–5809.

REFERENCE

- [76] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, Vacuum 82 (2008)495-500.
- [77] J.H. Jou, M.Y. Han, J. Appl. Phys. 71 (1992) 4333-4336.
- [78] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Prentice Hall, 2001.
- [79] C. Barret, T.B. Massalski, Structure of Metals, Petgamon, Oxford, 1980, p1923.21, 22.
- [80] JCPDS Card No. 36–1451 (ZnO hexagonal).
- [81] P. Scherrer, Gottinger Nachrichten 2, 98 (1918).
- [82] D.A. "Long, The Raman effect : a unified treatment of the theory of scattering by molecules", John Wiley and Sons Ltd. Chichester (2002).
- [83] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214-1222.
- [84] J C Manificier, J Gasiot and J P Fillard J. Phys. E: Sci. Instrum. (1976) 9 1002.
- [85] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall Inc.,Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [86] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol. 15 (1966) 627-637.
- [87] M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, Appl. Surf. Sci. 202 (2002) 47–56.
- [88] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [89] A. Ashour, N. El-Kadry, S.A. Mahmoud, Thin Solid Films 269 (1995) 117.
- [90] F. Abeles, Optical Properties of Solids, North-Holland, Publishing Company, London, UK, 1972.
- [91] A.K. Wolaton, T.S. Moss, Proc. R. Soc. A 81 (1963) 5091.
- [92] M.A. Omar, Elementary Solid State Physics, Addison-Wesley Publishing Company, New-York, 1993.
- [93] F. Gervais, Optical conductivity of oxides, Mater. Sci. Eng. R 39 (2002) 29–92.
- [94] C. G. Van de Walle et J. Neugebauer. Nature 423.6940 (2003) 626 628.
- [95] C. Jagadish et S. J. Pearton. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications. Elsevier, (2006)15, 23, 43.
- [96] U. Ozgur, D. Hofstetter et H. Morkoç. Proceedings of the IEEE 98.7 (2010)1255 1268.
- [97] H. L. Skriver et N. M. Rosengaard. Physical Review B 46.11 (1992) 7157–7168.
- [98] L. J. Van Der Pauw. Philips Res. Rep 13.1 (1958) 44.
- [99] O. Bierwagen, T. Ive, C. G. Van de Walle et J. S. Speck. Applied Physics Letters 93.24 (2008) 242108.
- [100] C. G. Van de Walle. Physica B : Condensed Matter 308-310 (2001) 899–903.
- [101] G. Vincent, D. Bois et P. Pinard. Journal of Applied Physics 46.12 (1975) 5173.

REFERENCE

- [102] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell et W. C. Harsch. *Solid state communications* 105.6 (1998), 399–401(cf. p. 103, 124).
- [103] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, M. Troyon, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 438-445.
- [102] M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turki, *Superlatt. Microstruct.* 53 (2013) 213-222.
- [103] M. Vasanthi, K. Ravichandran, N. Jabena Begum, G. Muruganatham, S. Snega, A. Panneerselvam, P. Kavitha, *Superlatt. Microstruct.* 55 (2013) 180-190.
- [104] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *J. Phys. Rev. B* 3 (1971) 1338.
- [105] Z. Pan, X. Tian, G. Hu, C. Xiao, Z. Wei, S. Wu, Z. Li, J. Deng, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 587.
- [106] X. Qu, S. Lü, D. Jia, S. Zhou, Q. Meng, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1057.
- [107] X. Tian, Z. Pan, H. Zhang, H. Fan, X. Zeng, C. Xiao, G. Hu, Z. Wei, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6497.
- [108] Min-I Lee, Mao-Chia Huang, David Legrand, Gilles Lerondel, Jing-Chie Lin, *Thin Solid Films* (2014) in press.
- [109] S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7204-7210.
- [110] Imran Khan, Shakeel Khan, Razia Nongjai, Hilal Ahmed, Wasi Khan, *Optical Materials* 35 (2013) 1189-1193.
- [111] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay, *Inter, J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5249–5254.
- [112] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7900-7908.
- [113] I.S. Yahia, A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, *Superlattices and Microstructures* 53 (2013) 63-75.
- [114] Linhua Xu, Gaige Zheng, Juhong Miao, Fenglin Xian, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7760-7765.
- [115] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [116] C.E. Kim, P. Moon, S. Kim, J.M. Myoung, H. Woo Jang, J. Bang, I. Yun, *Thin Solid Films* 518 (2010) 6304–6307.
- [117] K. Leary, S. Zukotynski, J.M. Perz, *J. Non-Cryst Solids* 210 (1997) 249-253.
- [118] H. Mahr, *Phys. Rev.* 125 (1962) 1510.
- [119] M. DiDomenico, S.H. Wemple, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 720.
- [120] S.H. Wemple, *J. Phys. Rev. B* 7 (1973) 3767.
- [121] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *J. Appl. Phys.* 40 (2001) 334.
- [122] A. Korbecka, J.A. Majewski, *Low Temp. Phys.* 35 (2009) 53.

REFERENCE

- [123] F.Z. Bedia , A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, B. Benyoucef, *Journal of Alloys and Compounds* 616 (2014) 312–318.
- [124] M.M. Abdel-Aziz, E.G. El-Metwally, M. Fadel, H.H. Labib, M.A. Afifi, *Thin Solid Films* 386 (2001) 99–104.
- [125] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [126] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, *Phys. Rev.* 181 (3) (1969) 1351–1363.
- [127] D. Shuang, J.B. Wang, X.L. Zhong, H.L. Yan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 10 (2007) 97–102.
- [128] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, *Journal of Applied Physics*, 93(2003) 126-133.
- [129] H.Y Lu., S.-Y. Chu, S.-H. Cheng *Journal of Crystal Growth*, 274 (2005) 506-511.
- [130] X. Zhu, H.Z. Wu , D. J. Qiu, Z. Yuan, G. Jin, J. Kong, W. Shen. *Optics Communications* 283 (2010) 2695-2699.
- [131] R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. G. Wang, and M. J. Callahan. *Phys. Rev. B*, 75(16) (2007)165202.
- [132] M. Zhao, X. Wang, J. Cheng, L. Zhang, J. Jia, X. Li a *Current Applied Physics* 13 (2013) 403-407.
- [133] S. Noguchi, H. Sakata, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 13 (1980) 1129.
- [134] M. Oshima, K. Yoshino, *J. Electronic Mater.* 39, (2010) 819.
- [135] I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 3240.
- [136] S.C. Jain, J.M. McGregor, D.J. Roulston, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 3747.
- [137] B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Zin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10244.
- [138] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboek, A.V. Rodina, *Phys. Status Solidi B* 241 (2004) 231.
- [139] J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, Y.Z. Zhang, L.P. Zhu, H.P. He, B.H. Zhao, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 083705.
- [140] A.P. Roth, J. B. Webb and D. F. Williams, *Phys. Rev. B*, 25 (1982) 7836.
- [141] D.C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383.
- [142] H.J. Park, J.H. Park, J.I. Choi, J.Y. Lee, J.H. Chae, D. Kim, *Vacuum* 83, (2009) 448.
- [143] L.C. Gontijo, R. Machado, V.P. Nascimento, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 780-784.

REFERENCE

ANNEXE

Publications internationales

1. F.Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, B. Benyoucef, « Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique», Journal of Alloys and Compounds, 616 (2014) 312–318.
2. A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B. Benyoucef, « Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique», Optical Materials 36 (2014) 1123–1130.
3. F.Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, F. Genty, B. Benyoucef, « Influence of Al-doped ZnO transparent contacts deposited by a spray pyrolysis technique on performance of HIT solar cells», Energy Procedia 50 (2014) 853–861.
4. A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, « Influence of the thickness on optical properties of sprayed ZnO hole-blocking layers dedicated to inverted organic solar cells», Energy Procedia 50 (2014) 603 – 609.
5. F.Z. Bedia, A. Bedia, B. Benyoucef and S. Hamzaoui, « Electrical characterization of n-ZnO/p-Si heterojunction prepared by spray pyrolysis technique», Physics Procedia 55 (2014) 61–67.
6. A. Bedia, F.Z. Bedia, B. Benyoucef and S. Hamzaoui, « Electrical characteristics of Ultraviolet photodetector based on ZnO nanostructures», Physics Procedia 55 (2014) 53 – 60.
7. A. Bedia, F. Z. Bedia , B. Benyoucef, « 2D device modeling and simulation / FET for biomedical applications», Physics Procedia 21 (2011) 35 – 41.

Communications

1. F.Z. Bedia, A. Bedia, B. Benyoucef « Charge transport modeling in solar cells based on P3HT: PCBM », Seventh International Conference on Material Sciences (CSM7), Beirut-Lebanon, May 20-22, 2010.
2. A. Bedia, F. Z. Bedia, B. Benyoucef, 2D device modeling and simulation / FET for biomedical applications, Seventh International Conference on Material Sciences (CSM7) Beirut-Lebanon, May 20-22, 2010.
3. FZ. Bedia, A. Bedia, B. Benyoucef « modelisation et optimization de la couche mince ZnO comme TCO dans les cellules solaires », First International conference On New Materials and Active Devices (NMCA) , Oum El-Bouaghi-Algeria, May 23-25 , 2011.
4. A. Bedia, FZ. Bedia, B. Benyoucef « Les proprietes photoélectriques d'un photodétecteur UV à base de nanofile ZnO », First International conference On New Materials and Active Devices (NMCA) Oum El-Bouaghi-Algeria, May 23-25 , 2011.
5. FZ. Bedia, A. Bedia, T. Baghdadli, S. Bensmaine, B. Benyoucef « Temperature effect on current voltage characteristic in ZnO nanowire », 15th international meeting on thermal science (JITH), Tlemcen- Algeria, September 24-26 2011.
6. F.Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, F. Genty, B. Benyoucef, « Influence of Al-doped ZnO transparent contacts deposited by a spray pyrolysis technique on performance of HIT solar cells », The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability - TMREES14 International Conference, Beirut-Lebanon, April 10-13, 2014.
7. A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, « Influence of the thickness on optical properties of sprayed ZnO hole-blocking layers dedicated to inverted organic solar cells », The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability - TMREES14 International Conference, Beirut-Lebanon, April 10-13, 2014.
8. F.Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, « Single-oscillator model and optical dispersion parameters of Sn doped zinc oxide thin

- films», 1^{er} Congrès International sur les Plasmas et les Matériaux (CIPM'14), Tlemcen- Algeria, Novembre 15-17, 2014.
9. A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, « Non-resonant Raman scattering and photoluminescence in ZnO nano-pyramidals », 1^{er} Congrès International sur les Plasmas et les Matériaux (CIPM'14), Tlemcen- Algeria Novembre 15-17, 2014.
 10. F.Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, « Growth and Characterization of Tin Doped Zin Oxide Thin Films », Humboldt-Kolleg /International Conference, Theory and Computation in Sciences and Bio-Sciences (TCSBS 2014), Tlemcen- Algeria, Novembre 16– 18, 2014.
 11. A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, , N. Maloufi, B. Benyoucef, « Comparative Morphology, Structure and Optical Properties of Al, Cu and Sn Doped ZnO Nanostructure Synthesized by Spray Pyrolysis », Humboldt-Kolleg/ International Conference, Theory and Computation in Sciences and Bio-Sciences (TCSBS 2014), Tlemcen- Algeria, Novembre 16– 18, 2014.



Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique



F.Z. Bedia^a, A. Bedia^a, N. Maloufi^{b,c,*}, M. Aillerie^{d,e}, F. Genty^{d,e}, B. Benyoucef^a

^aURMER, Abou-Bakr Belkaid University, 13000 Tlemcen, Algeria

^bLaboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), UMR-CNRS 7239, Université de Lorraine, 57045 Metz, France

^cLaboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, France

^dLMOPS-EA 4423, Université de Lorraine, 57070 Metz, France

^eSupelec, LMOPS, 57070 Metz, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2014

Received in revised form 7 July 2014

Accepted 10 July 2014

Available online 24 July 2014

Keywords:

Sn-doped ZnO thin films

Spray pyrolysis

Optical band gap

Urbach energy

Optical constants

Single oscillator model

ABSTRACT

Sn-doped ZnO thin films with 0%, 0.5%, 1%, 1.5% and 2% Sn were grown by spray pyrolysis method on glass substrates under optimized conditions. High resolution Field Effect Scanning Electron Microscopy characterization showed that the films consist of hexagonal-like grains. A comprehensive study of the optical properties was performed and the dispersion constants were determined. The effect of Sn content on the optical band gap and the optical constants (refractive index, extinction coefficient, dielectric constants, and dispersion parameters) was studied. These Sn-doped ZnO thin films are highly transparent (73–93%) in the visible region. A blue shift of the optical band gap, attributed to the Burstein Moss effect, was observed for the Sn-doped films. All the optical dispersion parameters depend on the Sn content of the films, but were found to reach threshold values at a Sn content of 0.5%. These optical parameters are discussed in terms of the single oscillator model. This study demonstrated that this 0.5% Sn-doped ZnO thin film has enhanced physical properties, allowing its better integration in optoelectronic devices.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

ZnO has potential applications for a variety of optoelectronic devices because of its unique combination of physical properties. Compared to other II–VI semiconductors such as ZnSe and ZnS or to III–V compounds such as GaN, ZnO combines many advantages: (1) ZnO is a n type semiconductor with a direct wide band gap of 3.37 eV; (2) ZnO possesses a large exciton binding energy of 60 meV (compared to GaN: 25 meV, ZnSe: 22 meV, ZnS: 40 meV); (3) ZnO is non-toxic; (4) ZnO occurs in many forms such as bulk single crystal, powder, thin film, nanowires, nanotubes, etc.. Furthermore, ZnO thin films are widely studied because they can be grown on different substrates at low temperature. These films are optically transparent in the visible spectrum. Depending on the specific process used for their growth, ZnO films can have widely varying electrical resistivity from 10^{-4} to $10^{12} \Omega \text{ cm}$ [1,2]. To optimize their electrical and optical properties for specific applications, ZnO thin films are often deliberately doped with group III elements (B, Al, In, Ga) and/or group IV elements (Pb, Sn). Paraguay et al. [3] studied the relationships between microstructure and a

variety of dopants (Al, Cu, Fe, In and Sn) in ZnO films grown by spray pyrolysis. Further studies by Han et al. [4] examined the functional properties of undoped, and Al, Fe, Ni, and Sn-doped ZnO films prepared by co-precipitation method.

Sn is considered one of the most promising of these dopants because Sn can easily substitute for Zn due to their similar ionic radii (0.074 nm for Zn^{2+} and 0.069 nm for Sn^{4+}), resulting in a small lattice distortion [5]. The substitution of Zn with Sn results in a large increase in the electrical conductivity due to the presence of additional free electrons. At present, Sn has proven to be the best n type dopant for high quality ZnO thin films [6,7]. For these reasons Sn-doped ZnO films possess excellent sensing properties, making them ideal candidates for gas sensor devices [8–10]. Additionally these Sn-doped ZnO films have applications as dye sensitized solar cells (DSSC), as reported by Ameen et al. [11] and Ye et al. [12]. These films can also be used as transparent electrode materials [6] or anti-reflecting coatings (ARC) in semiconductor solar cells [13].

Since the first studies by Bougrine et al. [14] in 2003, many reports dealing with the deposition parameters of transparent and conductive Sn-doped ZnO thin films have been published. Numerous techniques can be used for the deposition of Sn-doped ZnO films on glass substrates such as the sol-gel processes

* Corresponding author.

E-mail address: nabila.maloufi@univ-lorraine.fr (N. Maloufi).

[6,13,15], the hydrothermal method [11,12,16], the SILAR technique and the rapid photothermal processing (RPP) [10], the thermal evaporation method [8,17], the pulsed laser deposition (PLD) [18], the chemical vapor deposition (CVD) [19], and the spray pyrolysis method [14,20–22]. Compared to other techniques, the spray pyrolysis method, which was initially developed for conductive oxide deposition on solar cells applications, has several advantages: the spray pyrolysis method allows large area deposition; it is flexible for process modifications; it is simple and non-expensive. Furthermore, to optimize the physical properties requested by the large panel of applications, the ZnO thin films produced with this technique can be doped with a great variety of elements.

The influence of the concentration of dopants, such as Ni, Mo, V, F, Cu, on the structure and/or the optical constants of ZnO thin films has been studied by various research groups [7,23–26]. The refractive index, the absorption index, and the dielectric constant

were analyzed from the transmittance spectra [26]. The effect of doping with Sn on the structure and optical and electrical properties of relatively thick Sn-doped ZnO films, over 600 nm, has been studied by a number of researchers. Ajili et al. [20] found that films doped from 0% to 1% Sn have a constant optical band gap of 3.25 eV, while Vasanthi et al. [27] found an optical band gap varying from 3.18 to 3.24 eV for films doped from 0% to 10% of Sn.

While Sn-doped ZnO films have received extensive attention, many aspects of the material behavior have not been well characterized. In particular, the effect of Sn-dopants on the optical constants of thin ZnO films have not been evaluated. Furthermore, the role of processing by spray pyrolysis on these optical constants has not been studied in relation to doping levels and microstructure. In this work, Sn-doped ZnO thin films were grown on glass substrates by the spray pyrolysis method. The microstructure of these films was characterized by high resolution scanning electron

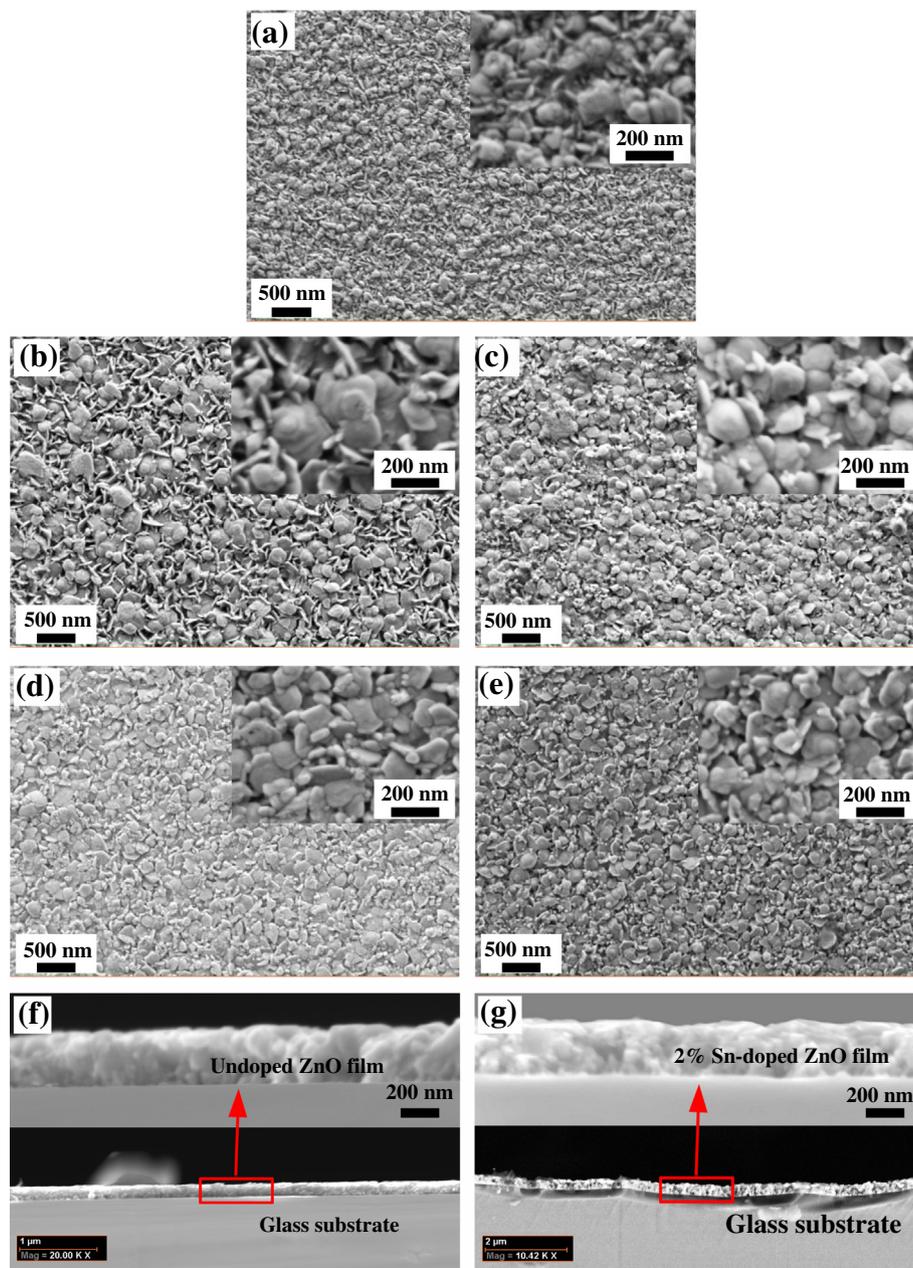


Fig. 1. High resolution SEM micrographs of undoped and Sn-doped ZnO thin films. (a–e) show the surface morphology of the films for different Sn contents: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1%, (d) 1.5%, (e) 2%. (f) and (g) are the cross-sectional micrographs of the undoped and 2% Sn-doped ZnO thin films respectively. High magnification SEM images are shown in the insets.

microscopy (FESEM). Measurements of transmittance – absorbance in the UV–VIS–NIR range were used to calculate the optical parameters and to study the influence of Sn-doping on the optical band gap, refractive index, extinction coefficient, and dielectric constants. The single oscillator energy (E_0) and the dispersion energy (E_d) linked to the charge distribution within each unit cell and chemical bonding were calculated using the single oscillator model proposed by Wemple and DiDomenico [28].

2. Experimental procedures

The Sn-doped ZnO thin films were deposited on glass substrates at 350 °C using the spray pyrolysis method. The glass substrates ($25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$) were ultrasonically cleaned successively in acetone, ethanol, and distilled water, then dried in nitrogen. Compressed ambient air was used to atomize the solution of 1.053 g of zinc acetate dehydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolved in 60 ml of methanol (CH_3OH). The flow rate was kept about 2 ml/min during preparation of samples. The nozzle-substrate distance was maintained at 32 cm. The substrates were heated on a conventional hot plate and the temperature controlled to 350 ± 2 °C using a PID temperature controller and K-type thermocouple. Tin doping was achieved by adding a small quantity of tin chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in the solution. Five samples were prepared with Sn/Zn molar ratios equal to 0%, 0.5%, 1%, 1.5% and 2%. After film deposition, a post growth treatment was carried out at 350 °C for an hour, in order to react the films in to the final doped ZnO structures and eliminate any residual organic products.

The microstructure of the synthesized thin films were characterized in a Zeiss supra 40 high resolution thermal field emission gun scanning electron microscope. The optical transmittance $T(\lambda)$ and absorbance $A(\lambda)$ were determined from the UV–VIS–NIR spectra recorded at room temperature using a Perkin–Elmer Lambda 900 spectrophotometer, taking the glass substrate as reference. The thickness of the films was determined by both the Swanepoel's envelop method applied to the transmittance data [29] and by cross sectional SEM measurements taken at different points of the film.

The optical band gap, refractive index n , extinction coefficient k , dispersion parameters, and dielectric constants of the films were computed from transmittance–reflectance data using appropriate models [29–32]. The methods for each of these parameters are discussed in greater detail in following sections.

3. Microstructural characterization

Representative SEM images of Sn-doped ZnO thin films having Sn concentrations of 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% are presented in Fig. 1(a)–(e), respectively. All films exhibit polycrystalline closely packed arrangements with uniform microstructures of irregular hexagonal shaped grains (consistent with the wurtzite structure of ZnO) with lateral sizes varying from ~ 50 nm to ~ 200 nm. The distribution of the grain sizes and morphologies appeared uniform over each sample. In all of the films, the grains clearly exhibit a spiral, snail-like shape, most likely due to a growth process associated with screw dislocations (insets of Fig. 1(a)–(e)). Nevertheless, it can be seen that Sn content influences the lateral diameter of these hexagonal grains, with the maximum size of ~ 200 nm for the 0.5% Sn-doped film.

The thicknesses of the Sn-doped ZnO film were measured on SEM cross-sections, prepared by fracturing the samples. These thicknesses were found to be uniform for a given sample (within the variations caused by the granular nature of the surface), with the thickness of the different samples varying from about 250 to 300 nm. Examples of such cross-sectional images are shown for the pure ZnO film and the 2% Sn-doped ZnO film in Fig. 1(f) and (g) respectively. The accuracy of the layer thickness measurements is mainly limited by the quality of the sharpness of the edges of the fractured films. These thicknesses of undoped and Sn-doped ZnO films were compared to calculated values from optical measurements, as outlined in the following section.

4. Optical properties

The transmittance $T(\lambda)$, absorbance $A(\lambda)$, and reflectance $R(\lambda)$ spectra in the UV–VIS–NIR range (300–1100 nm) of the series of Sn-doped ZnO thin films are presented in Fig. 2.

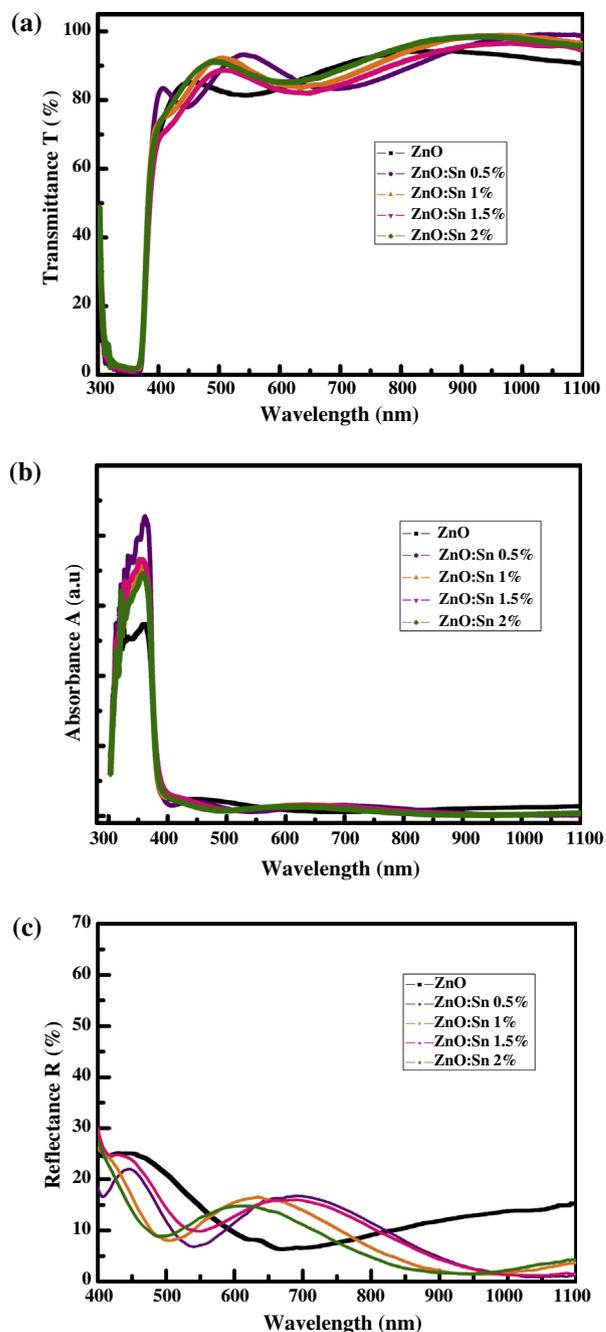


Fig. 2. (a) Transmittance, (b) absorbance and (c) reflectance spectra of undoped and Sn-doped ZnO (0.5%, 1%, 1.5%, 2%) thin films.

The transmittance spectra of the films, reported in Fig. 2(a), show that all the samples exhibit a high transmission ratio, with a mean value around 80% in the visible range above 400 nm, and a sharp absorption edge around 360 nm. This high transmittance is attributed to a low scattering effects resulting from the structural homogeneity of the films and the apparent high crystallinity. It should be noted that doping slightly enhances the transmission, indicating good incorporation of the dopant in the ZnO lattice structure. In addition, the interference phenomenon seen in the transmission spectra indicates relatively smooth and homogeneous surfaces for all films, consistent with the SEM observations of the films (Fig. 1).

Based on the optical transmission spectra $T(\lambda)$ and Swanepoel's interferometric envelop method, the thickness d of each film was calculated via the formula [29]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (1)$$

where n_1 and n_2 are the refractive indices of the films measured at two different wavelengths λ_1 and λ_2 and determined from the transmission spectra using the envelope curve for T_{\max} and T_{\min} respectively, through the formula:

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad (2)$$

where

$$N = 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (3)$$

In Eqs. (2) and (3) n_s is the refractive index of the glass substrate. The thickness of the 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% Sn-doped films were calculated to be 296, 272, 262, 267, and 259 nm respectively. These results are in very good agreement with those measured from cross sectional SEM, but should reflect a much better accuracy.

Fig. 2(b) presents the variation of the absorbance $A(\lambda)$ for all films in the series, showing the same general trends. Nevertheless, the absorbance of pure ZnO film is significantly lower at short wavelengths than the doped films, with the highest absorbance noted for the 0.5% Sn-doped ZnO film.

The reflectance $R(\lambda)$ at the film surfaces in the UV–VIS–NIR spectral range Fig. 2(c) was determined by considering both the transmittance $T(\lambda)$ and the absorbance $A(\lambda)$, through the relation [30,31]:

$$T = (1 - R^2)e^{-A} \quad (4)$$

Although the transmittance reaches quite a high level, it is limited by surface reflectance varying between 9% and 16% in the visible region for all samples.

4.1. Optical band gap and Urbach energy

The absorption band edge of Sn-doped ZnO thin films can be determined from the position of the maximum of the first derivative $dT/d\lambda$ of the optical transmittance and the minimum of the first derivative $dR/d\lambda$ of the optical reflectance spectra, as shown in Fig. 3(a) and (b) respectively.

The values of the optical band gaps of the films are reported in Table 1. It is found that with increasing Sn doping, the optical band gaps calculated from $dT/d\lambda$ (and $dR/d\lambda$ respectively) decrease slightly from 3.281 eV (3.278 eV) to 3.272 eV (3.272 eV). It is important to note that the deduced values from transmittance and reflectance agree well.

Furthermore, as optical transition can take place via direct or indirect transitions between the valence and conduction bands, the exact value of the optical band gaps with allowed direct transitions have been evaluated using Tauc's model [31,32]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^m \quad (5)$$

where B is an energy-independent constant, α being the absorption coefficient equal to $2.3026 A/d$, A being the absorbance, and d the thickness of the film [33]. The index m is characteristic of the nature of the optical absorption process and is theoretically equal to $1/2$ and $3/2$ for allowed and forbidden direct transitions respectively, and to 2 and 3 for allowed and forbidden indirect transitions respectively. Because the transition in ZnO is direct, m is set equal to $1/2$, and using formula (5), the precise value of E_g is then deduced from the intercept of the linear portion of the plot $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$ with energy axis, as shown in Fig. 3(c). The E_g values are also reported in Table 1.

To summarize, it is worth noting that by using the three methods described above, the values of E_g are found to be around 3.28 eV for all samples, with a variation of less than 1.7%, which is lower than the best expected experimental accuracy. However, the exact values determined from Tauc's law indicate that the

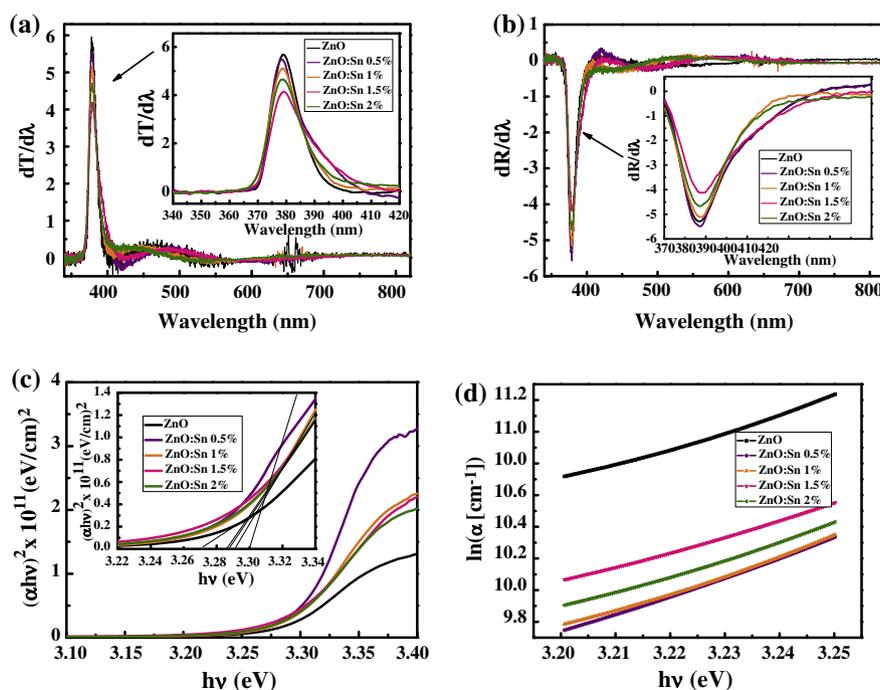


Fig. 3. Determination of the band gap energy E_g ((a–c)) and Urbach energy (d) for undoped and Sn-doped ZnO (0.5%, 1%, 1.5%, 2%) thin films via the following methods: (a) plot of the first derivative of the transmittance $dT/d\lambda$ vs. λ , (b) plot of the first derivative of the reflectance $dR/d\lambda$ vs. λ , (c) plot of $(\lambda h\nu)^2$ vs. photon energy $h\nu$, (d) plot of $\ln(\lambda)$ vs. photon energy ($h\nu$).

Table 1

Values of Band gap energy E_g and Urbach energy E_U of undoped and Sn-doped ZnO thin films.

Sn content %	Band gap energy E_g (eV)			Urbach energy E_U	
	$dT/d\lambda$	$dR/d\lambda$	$(\alpha h\nu)^2$	E_U (meV)	β_U
0%	3.281	3.278	3.270	82	0.304
0.5%	3.273	3.273	3.300	76	0.328
1%	3.272	3.272	3.290	83	0.301
1.5%	3.272	3.272	3.286	91	0.274
2%	3.275	3.275	3.288	94	0.297

optical band gap reaches a maximum of 3.30 eV for the 0.5% Sn-doped film, corresponding to a blue-shift in the band gap.

Generally, the absorption spectra of semiconductors are largely altered by dopants. This change in the energy band gap can be explained by two competing phenomena. (1) The first phenomenon is called the Burstein Moss shift: the doping creates degenerate energy levels with band-filling that causes the Fermi level to move above the conduction band edge. This phenomenon induces an increase in the band gap with the doping concentration [34,35]; (2) The doping results in the rise of additional band tail states, leading to shrinkage of the band gap [36]. This phenomenon becomes dominant above a threshold concentration and corresponds to the increase of the disorder introduced by doping.

The optical transitions between occupied states in the valence band tail to unoccupied states of the conduction band edge induce an exponential dependence of the absorption coefficient α on photon energy near the band edge [37]. To describe this phenomenon, the Urbach energy E_U is introduced. E_U refers to the width of the exponential absorption edge deduced from inverse of the slope of the curve $\ln(\lambda)$ as a function of $h\nu$, as shown in Fig. 3(d) and described by:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (6)$$

$$\text{i.e. } E_U = \left[\frac{d \ln \alpha}{dh\nu}\right]^{-1} \quad (7)$$

where α_0 is a constant. For these doped ZnO films, the Urbach energy varies with tin content and exhibits a minimum value of 76 meV for the 0.5% Sn-doped ZnO film, while E_U is larger for the other Sn concentrations (Table 1).

As mentioned above, dopants produce localized states in the energy band. As a result, both a decrease in the optical gap and a broadening of the Urbach tail occurred. The steepness parameter $\beta_U = kT/E_U$ can be introduced in Eq. (4) as a characteristic parameter of the broadening of the absorption edge due to the electron-phonon interaction or exciton-phonon interaction [38]. Thus equations (6) can be rearranged to:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[\frac{\beta_U}{kT}(E)\right] \quad (8)$$

allowing the determination of the steepness parameter β_U for all the films. The calculated values of β_U for $T = 300$ K are summarized in Table 1. These results confirm both the dependence of the absorption edge on the Sn concentration and the absorption edge broadening of the 0.5% Sn-doped ZnO film, therefore confirming the high structural quality of this sample.

4.2. Refractive index dispersion and optical constants

The complex optical refractive index is given by the following relation [31]:

$$\hat{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (9)$$

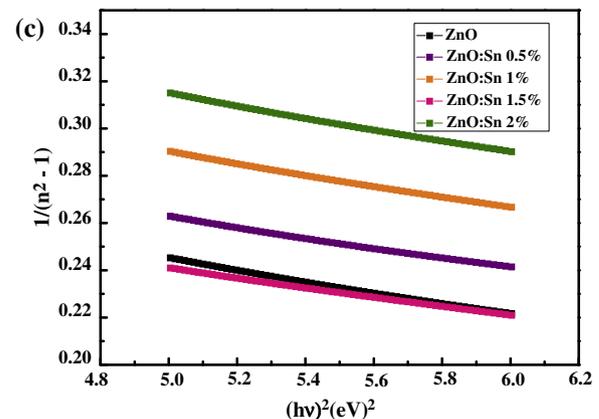
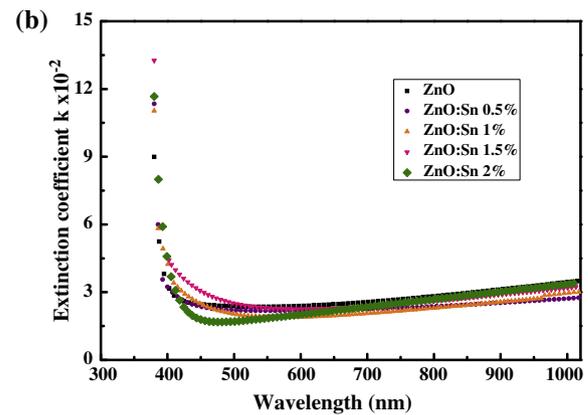
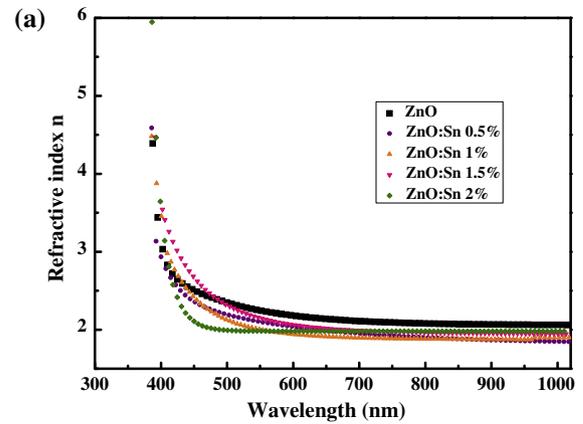


Fig. 4. Dependence of: (a) refractive index $n(\lambda)$ on the wavelength λ , (b) extinction coefficient $k(\lambda)$ on the wavelength λ , (c) $1/(n^2 - 1)$ on the photon energy square $(h\nu)^2$, for undoped and Sn-doped ZnO (0.5%, 1%, 1.5%, 2%) thin films.

where $n(\lambda)$ being the real part or refractive index related to the reflectance $R(\lambda)$ through the relation [39]:

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R}\right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (10)$$

and $k(\lambda)$ being the imaginary part or extinction coefficient given by [39]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (11)$$

$n(\lambda)$ and $k(\lambda)$ were computed for each of the films from the corrected reflectance data in the wavelength range 300–1100 nm, and are presented in Fig. 4. Both the refractive index (Fig. 4(a))

Table 2
Optical parameters of undoped and Sn-doped ZnO thin films.

Sn content %	E_d (eV)	E_o (eV)	f (eV) ²	β	ϵ_∞	ω_p (10 ¹⁴ rad s ⁻¹)	N/m^3 (10 ¹⁷ cm ⁻³ g ⁻¹)
0%	12.68	4.24	53.76	0.198	4.32	2.22	1.095
0.5%	13.59	4.59	62.37	0.212	3.54	4.00	2.81
1%	10.89	4.36	47.48	0.170	3.59	2.74	1.34
1.5%	11.96	4.17	49.87	0.186	3.91	3.56	2.46
2%	10.31	4.40	45.36	0.161	3.93	2.49	1.21

and the extinction coefficient (Fig. 4(b)) vary with the wavelength λ and depend on the film composition. It should be mentioned that in the wavelength range of 400–800 nm, the refractive index exhibits a normal dispersion and the extinction coefficient k value is very low, the later confirming that of all the films studied in this work are homogeneous and highly transparent.

Due to its straightforward link with the dispersion energy, the refractive index $n(\lambda)$ remains an important physical property of materials dedicated to optical devices. In order to achieve a better understanding of the refractive index dispersion of the Sn-doped ZnO thin films, $n(\lambda)$ was analyzed by the single oscillator model proposed by Wemple and DiDomenico [28,40,41]. In this model, in the region of low absorption the photon energy dependence of the refractive index n is expressed by:

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (hv)^2} \quad (12)$$

where E_o is the single oscillator energy and E_d is the dispersion energy corresponding to the average strength of the interband optical transitions. E_o and E_d are therefore determined through a linear fit of the plot of $1/(n^2 - 1)$ as a function of $(hv)^2$ (Fig. 4(c)). The slope is $(E_o E_d)^{-1}$ and the intercept with the zero photon energy axis gives (E_o/E_d) . The values of E_o and E_d are reported in Table 2 for all of the films. The maximum of E_o (4.59 eV) and E_d (13.59 eV) occurs for the 0.5% Sn-doped ZnO film. For higher Sn concentrations the values of E_o and E_d are lower than those obtained for the undoped film.

Finally, using the relation $f = E_o E_d$, the oscillator strengths f for Sn-doped ZnO films are calculated and reported in Table 2. As with the other optical parameters, the highest oscillator strength is obtained at the threshold concentration of 0.5% Sn.

It is generally accepted that for large groups of crystals containing a single anion species, the dispersion energy E_d obeys to the following empirical relationship [40]:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (13)$$

where N_c , Z_a , and N_e are the coordination number of the cation nearest-neighbor to the anion, the formal chemical valence of the anion, and the effective number of valence electrons per anion, respectively. The constant β is equal to 0.26 ± 0.03 eV for halides and most oxides with ionic structures, and equal to 0.37 ± 0.04 eV for bonded crystalline and amorphous chalcogenides with covalent structures [28,40]. For ZnO films, N_c , Z_a , and N_e are equal to 4, 2, and 8, respectively [40,42,43]. Table 2 reports the values of β calculated for the films in this study. To our knowledge, for Sn-doped ZnO films, the values of E_o , E_d , and β have not yet been reported in literature. However, it appears that all the thin films studied in this work are ionic; this is particularly evident for the 0.5% Sn thin film that shows β of 0.21 eV.

4.3. Dielectric characterization and optical conductivity

The optical characteristics of a material are also linked to its dielectric function. The real $\epsilon_1(\lambda)$ and the imaginary $\epsilon_2(\lambda)$ parts of complex dielectric function $\epsilon(\lambda) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ are related to refractive index $n(\lambda)$ and extinction coefficient $k(\lambda)$ via the relationships [44,45]:

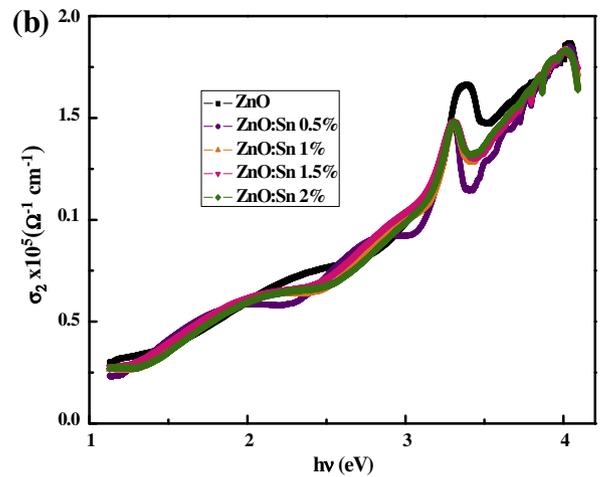
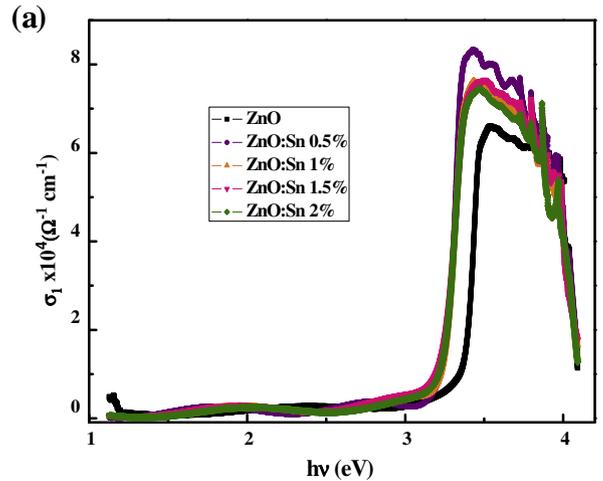


Fig. 5. Dependence of the real (a) and imaginary (b), parts of the optical conductivity on the photon energy hv for undoped and Sn-doped ZnO (0.5%, 1%, 1.5%, 2%) thin films.

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\lambda) &= n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \\ \epsilon_2(\lambda) &= 2n(\lambda)k(\lambda) \end{aligned} \quad (14)$$

As k is weak compared to n for all the Sn doped ZnO films, the behavior of ϵ_1 is similar to n^2 in the wavelength range studied.

As was shown, in infrared range for oxides ϵ_1 is a linear function of the square of wavelength and can be written as [46]:

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{4\pi^2 c^2} \lambda^2 \quad (15)$$

where ϵ_∞ is the high frequency dielectric function and ω_p is the plasma resonance frequency. The near infrared optical parameters are coupled to the charge transport, and the density of charge carriers N is related to the plasma frequency ω_p by:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*} \quad (16)$$

where e is the electron charge, ϵ_0 is the dielectric constant of vacuum, and m^* is the electron effective mass. Using ϵ_∞ and ω_p deduced from the fit of the dielectric spectra in the infrared range and using Eq. (16), the free carrier concentration-to-effective mass ratio N/m^* can be extracted for all samples. These new parameters $\epsilon_\infty\omega_p$, and N/m^* are summarized in Table 2. These parameters change with tin dopant level, and the free carrier concentration N also reaches a maximum value for the 0.5% Sn-doped film.

The complex optical conductivity $\sigma(\lambda) = \sigma_1(\lambda) + i\sigma_2(\lambda)$ is related to the complex dielectric constant by the relation [47]:

$$\sigma_1 = \omega\epsilon_2\epsilon_0 \quad \text{and} \quad \sigma_2 = \omega\epsilon_1\epsilon_0 \quad (17)$$

Fig. 5(a) and (b) shows plots of the real and imaginary parts of the optical conductivity as a function of the photon energy.

The variations of σ_1 and σ_2 with photon energy follow similar trends for all Sn concentrations. However, the imaginary optical conductivity, σ_2 , is of the order of 10^5 S cm^{-1} , while the real part of the optical conductivity, σ_1 , is of the order of 10^4 S cm^{-1} . Unlike lower energies, where σ_1 and σ_2 are not affected, beyond about 3 eV, σ_1 and σ_2 are strongly influenced by Sn content, particularly for the film with 0.5% Sn, distinguishing it again from other dopant levels.

5. Conclusions

Nanostructured Sn-doped ZnO thin films with Sn contents of 0%, 0.5%, 1%, 1.5% and 2% were grown on glass substrates by the spray pyrolysis technique. These films consist of ZnO grains with hexagonal morphology, with sizes that range from about 50 nm to 200 nm. Compared to the other samples in the series, the 0.5% Sn-doped ZnO film displays the largest crystallites. All of Sn-doped ZnO films are highly transparent with a transmittance between 73% and 93% in the visible wavelength region. The high quality of the films is confirmed by the low value of the extinction coefficient. The optical band gap E_g of Sn-doped films exhibits a blue-shift attributed to the Burstein–Moss effect. In particular, for the 0.5% Sn-doped ZnO film, the band gap E_g and the Urbach energy E_U reach threshold values of 3.30 eV and 76 meV respectively. In this study, the refractive-index dispersion was analyzed using the single oscillator model. The parameter β , related to the ionicity of the films deduced from the dispersion energy E_d , indicates that these Sn-doped ZnO thin films are ionic. The optical constants (dielectric constant at high frequencies ϵ_∞ , pulse plasma ω_p , free carriers concentration-to-effective mass ratio N/m^* , and optical conductivity) vary with tin content and achieve extremes for the 0.5% Sn-doped ZnO film, indicating this concentration is the threshold concentration.

Finally, to summarize, in the present study of low concentration Sn-doped ZnO thin films grown on glass substrates by the simple and low cost spray pyrolysis technique, the doping improves the optical properties of the films, especially for a 0.5% Sn concentration, facilitating the incorporation of such films in to low cost optoelectronic devices.

Acknowledgement

The authors would like to thank Prof. M. Crimp of Michigan State University for helpful comments on the manuscript.

References

- [1] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Physica B* 403 (2008) 3326–3330.
- [2] A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B. Benyoucef, *Opt. Mater.* 36 (7) (2014) 1123–1130.
- [3] F. Paraguay D., M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada L., *Thin Solid Films* 373 (2000) 137.
- [4] N. Han, X. Wu, D. Zhang, G. Shen, H. Liu, Y. Shen, *Sens. Act. B: Chem.* 152 (2011) 324–329.
- [5] R. Deng, X.T. Zhang, *J. Lumin.* 128 (2008) 1442.
- [6] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7204–7210.
- [7] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) 7900–7908.
- [8] Sh.C. Navale, I.S. Mulla, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 1317–1320.
- [9] X. Li, Y. Chang, Y. Long, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012) 817–821.
- [10] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, O.I. Lupan, *Sens. Act. B* 107 (2005) 379–386.
- [11] S. Ameen Akhtar, M. Shaheer, H.K. Seo, Y.S. Kim, H.S. Shin, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 351–356.
- [12] N. Ye, J. Qi, X. Zhang, Y. Yang, J. Liu, Y. Zhang, *J. Power Sources* 195 (2010) 5806–5809.
- [13] H. Abdullah, M.N. Norazia, S. Shaari, M.Z. Nuawi, N.S. Mohamed Dan, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 3 (2010) 171–179.
- [14] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, M. Troyon, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 438–445.
- [15] C.Y. Tsay, H.Ch. Cheng, Y.T. Tung, W.H. Tuan, Ch.K. Lin, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032–1036.
- [16] J. Yang, J. Lee, K. Im, S. Lim, *Physica E* 42 (2009) 51–56.
- [17] W. Zhou, D. Tang, R. Liu, B. Zou, *Mater. Lett.* 91 (2013) 369–371.
- [18] E. Holmelund, J. Schou, S. Tougaard, N.B. Larsen, *Appl. Surf. Sci.* 467 (2002) 197–198.
- [19] X.Sh. Fang, Ch.H. Ye, L.D. Zhang, Y. Li, Z.D. Xiao, *Chem. Lett.* 34 (2005) 436–437.
- [20] M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turki, *Superlatt. Microstruct.* 53 (2013) 213–222.
- [21] Y. Caglar, S. Aksoya, S. Ilican, M. Caglar, *Superlatt. Microstruct.* 46 (2009) 469–475.
- [22] N. Chahmat, A. Haddad, A. Ain-Souya, R. Ganfoudi, N. Attaf, M.S. Aida, M. Ghers, *J. Mod. Phys.* 3 (2012) 1781–1785.
- [23] A. Mhamdi, A. Boukhachem, M. Madani, H. Lachheb, K. Boubaker, A. Amlouk, M. Amlouk, *Optik* 124 (2013) 3764–3770.
- [24] A. Boukhachem, B. Ouni, M. Karyouli, A. Madani, R. Chtourou, M. Amlouk, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 15 (2012) 282–292.
- [25] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2353–2359.
- [26] M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3039–3044.
- [27] M. Vasanthi, K. Ravichandran, N. Jabena Begum, G. Muruganatham, S. Snega, A. Panneerselvam, P. Kavitha, *Superlatt. Microstruct.* 55 (2013) 180–190.
- [28] S.H. Wemple, M. Didomenico, *J. Phys. Rev. B* 3 (1971) 1338.
- [29] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214–1222.
- [30] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay, *Inter. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5249–5254.
- [31] J.L. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [32] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627–637.
- [33] M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* 202 (2002) 47–56.
- [34] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [35] C.E. Kim, P. Moon, S. Kim, J.M. Myoung, H. Woo Jang, J. Bang, I. Yun, *Thin Solid Films* 518 (2010) 6304–6307.
- [36] K. Leary, S. Zukotynski, J.M. Perz, *J. Non-Cryst Solids* 210 (1997) 249–253.
- [37] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [38] H. Mahr, *Phys. Rev.* 125 (1962) 1510.
- [39] F. Abeles, *Optical Properties of Solids*, North-Holland, Publishing Company, London, UK, 1972.
- [40] M. DiDomenico, S.H. Wemple, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 720.
- [41] S.H. Wemple, *J. Phys. Rev. B* 7 (1973) 3767.
- [42] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *J. Appl. Phys.* 40 (2001) 334.
- [43] A. Korbecka, J.A. Majewski, *Low Temp. Phys.* 35 (2009) 53.
- [44] A.K. Wolaton, T.S. Moss, *Proc. R. Soc. A* 81 (1963) 5091.
- [45] M.A. Omar, *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, New-York, 1993.
- [46] F. Gervais, *Optical conductivity of oxides*, *Mater. Sci. Eng. R* 39 (2002) 29–92.
- [47] M.M. Abdel-Aziz, E.G. El-Metwally, M. Fadel, H.H. Labib, M.A. Affif, *Thin Solid Films* 386 (2001) 99–104.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons préparé des couches minces, du ZnO non dopé, dopé (étain, aluminium) et codopé aluminium-étain sur des substrats de verre par la technique de pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse". Les couches obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation structurale, optique et électrique. L'étude des propriétés morphologiques et structurales des différents échantillons nous montre que les couches minces du ZnO non dopé et dopé ont une structure polycristalline avec une structure hexagonale de type Wurtzite. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer l'effet du dopage sur la taille des grains. Des mesures par la spectrophotométrie UV-VIS-PIR ont montré que toutes les couches ont une haute transparence dans la région du visible. Les mesures d'effet Hall présentent une résistivité électrique de l'ordre de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$. L'étude des propriétés optiques et électriques a montré que nos couches sont très prometteuses dans le domaine des cellules solaires.

Mots – clefs : TCO, ZnO dopé (Sn, Al), ZnO codopé Al-Sn, couches minces, spray pyrolyse, DRX, MEB, UV-VIS-PIR, Raman, effet Hall.

Abstract

In this work, the undoped and doped ZnO (tin and aluminum) and codoped ZnO (aluminum-tin) thin films deposited on glass substrates by spray pyrolysis technique. The so-obtained films were analyzed by various techniques such as structural, optical and electrical characterization. The study of the morphological and structural properties of different samples shows that the undoped and doped ZnO thin films were polycrystalline structure with a hexagonal Wurtzite structure. Images of scanning electron microscopy (SEM) were used to observe the effect of doping on grain size. Spectroscopy measures in UV-VIS-IR wavelength range have showed that all films have a high transmission. The Hall measurements exhibit that an electrical resistivity is about $10^{-3} \Omega \text{ cm}$. The optoelectrical study showed that our films are very promising in the field of photovoltaic application.

Keywords: TCO, (Sn, Al) doped ZnO, Al-Sn codoped ZnO, thin film, spray pyrolysis, XRD, SEM, UV-VIS-IR, Raman, Hall effect.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك النقية و مطعمة بالقصدير وبالألومنيوم و مطعمة مرتين ب الألومنيوم/ القصدير) على الزجاج بواسطة تقنية التفاعل الكيميائي الرش الحراري. وقد تم تحليل الشرائح الناتجة من خلال تقنيات مختلفة: خواص البلورية SEM، والضوئية والكهربائية. وتظهر دراسة الخصائص المورفولوجية والهيكلية لعينات مختلفة أن شرائح أكسيد الزنك النقية و مطعمة ذات هيكل سداسي Wurtzite. تم استخدام صور المجهر الإلكتروني (SEM) لمراقبة تأثير التطعيم على حجم البلورات. وأظهر الطيف الأشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء أن جميع العينات لديها شفافية عالية في المنطقة المرئية. القياسات الكهربائية بطريقة هول أظهرت أن العينات لديها مقاومة كهربائية تقدر حوالي $10^{-3} \Omega \text{ cm}$. أظهرت دراسة الخصائص البصرية والكهربائية التي تحصلنا عليها بأن لدينا العينات واعدة جدا في مجال الخلايا الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية

شريحة رقيقة , أكسيد الزنك , الرش الحراري , XRD, SEM, UV-VIS-IR, Raman , تأثير هول.