

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :  
Série:

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES  
EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

*THEME*

---

ETUDE ET REALISATION DE STRUCTURES A BASE  
D'OXYDE DE ZINC

---

Par

*Fayssal YNINEB*

Soutenu le: 17/12/2015

Devant le jury :

<b>Président :</b>	<b>M. S. AIDA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. des frères Mentouri Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>N. ATTAF</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. des frères Mentouri Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>S. KASOUIT</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. des frères Mentouri Constantine</b>
	<b>N.E. DEMAGH</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbes Sétif 1</b>
	<b>A. AZIZI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbes Sétif 1</b>
	<b>S. ZARKOUT</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. 20 Août 1955 Skikda</b>

*À mes parents,  
À mes frères et sœurs,  
À mon neveu Ayoub et ma nièce Aridj.*

---

# Remerciements

---

J'ai eu la chance d'effectuer ce travail de thèse au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces de l'université des frères Mentouri - Constantine.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse monsieur **N. ATTAF**, professeur à l'Université des frères Mentouri - Constantine, pour sa patience, sa disponibilité, ses conseils précieuses et qualités humaines exceptionnelles. En son présence, j'ai eu la chance d'avoir beaucoup appris, de découvrir le monde de la recherche et d'avoir une très bonne formation dans le domaine des sciences des matériaux. Je vous remercie monsieur pour m'avoir transmettre avec passion ce goût de la recherche et pour l'opportunité de déplacement en formation.

Je tiens également à remercier très chaleureusement monsieur **M. S. AIDA**, professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine, tout d'abord pour son dynamisme, pour la confiance qu'il m'a accordé et pour ses aides à tout moment, que ce soit durant le travail expérimental ou lors de l'interprétation des résultats ou encore dans les perspectives de la recherche. Je salue son esprit critique et ses orientations scientifiques qui m'ont permis de mener ce travail à terme dans d'excellentes conditions.

J'exprime toute ma gratitude à messieurs **S. KASOUIT**, maître de conférence classe A à l'université des frères Mentouri - Constantine, **N. E. DEMAGH** et **A. AZIZI** professeurs à l'université Sétif 1 et **S. ZARKOUT** professeur à l'université 20 août 1955 de Skikda pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de consacrer une partie précieuse de leurs temps pour rapporter ce travail.

Une bonne partie expérimentale de ce travail de thèse a été effectuée au sein de l'institut Jean Lamour du département Chimie et Physique des Solides et Surfaces (CP2S) de l'Université de Lorraine (Vandoeuvre-lès-Nancy-France). A cette occasion, je tiens à remercier monsieur **J. BOUGDIRA** professeur et directeur du pôle scientifique M4 et responsable du projet CMEP (10/812), de m'avoir accueilli en tant

que stagiaire au sein de son laboratoire dans l'Institut Jean Lamour UMR 7198 de l'Université de Lorraine de m'avoir mis dans de bonnes conditions scientifiques. Qu'il soit assuré de toute ma sympathie et de ma reconnaissance.

Je remercie également, tous les membres de l'institut Jean Lamour, qui ont contribué aux résultats de ce travail, pour leur aide et leur gentillesse, en particulier : M. BELMAHI, G. MEDJAHDI, H. RINNERT, D. GENEVE, S. MATHIEU, M. BOUVOT, AMINE et PASCAL.

Un remerciement spécial au directeur du laboratoire LCMI, et à mon ami ADEL pour ses encouragements permanents sans oublier Djamel, Sana, Imad Eddine, Saad, Kader et tous les collègues du laboratoire LCMI de Constantine.

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

Constantine, Décembre 2015

***Fayssal YNINEB***

*« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de  
l'information. »*

*- Albert Einstein -*

# TABLE DES MATIERES

---

ABREVIATIONS & SYMBOLES	I
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	XI
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>

---

## CHAPITRE I

### ETAT DE L'ART DU ZnO ET SES MELANGES & STRUCTURES

---

I.1 Oxydes Transparents Conducteurs	4
I.1.1 Qu'est-ce qu'un matériau TCO ?	5
I.1.2 Couplage des propriétés optiques et électroniques	6
I.1.3 Enjeu économique	8
I.1.4 Critère de choix des TCO	9
I.2 Matériaux étudiés	11
I.3 Propriétés de ZnO	12
I.3.1 Structure cristalline	13
I.3.2 Propriétés optiques	14
I.3.2.1 Structure des bandes d'énergie	15
I.3.2.2 Défauts et émissions	18
I.3.3 Propriétés électriques	21
I.3.3.1 ZnO type n et p	22
I.4 Mélanges à base de ZnO	23
I.5 Structures à base de ZnO	24
I.5.1 Hétéro-structure ZnO/p-Si	26
I.6 Quelques applications de ZnO	29
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	31

---

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES A BASE DE ZnO

---

#### PARTIE A : METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES A BASE DE ZnO

II.A.1 Mesure de l'épaisseur	38
II.A.1.1 Par profilométrie	38
II.A.1.2 Par MEB (Cross section)	39
II.A.2 Caractérisation structurale	40
II.A.2.1 Diffraction des rayons X	40
II.A.3 Caractérisation de la morphologie de surface et composition des films	42
II.A.3.1 Microscopie à force atomique	43
II.A.3.2 Microscopie électronique à balayage	44
II.A.4 Caractérisation optique	45
II.A.4.1 Spectroscopie UV-visible	46
II.A.4.2 Photoluminescence	48
II.A.5 Caractérisation électrique	50
II.A.5.1 Technique des deux pointes	50
II.A.5.2 Mesures des caractéristiques courant-tension	52
II.A.5.3 Mesures des caractéristiques capacité-tension	54

#### PARTIE B : SYNTHÈSE DES COUCHES MINCES A BASE DE ZnO

II.B.1 Techniques de synthèse des couches minces de ZnO	56
II.B.1.1 Méthodes physiques	56
II.B.1.2 Méthodes chimiques	57
II.B.2 Choix de la technique de dépôt : Spray Pyrolyse Ultrasonique (SPU)	58
II.B.2.1 Description de la technique de dépôt SPU	58
II.B.2.2 Processus d'évolution des gouttelettes entre bec-substrat	60
II.B.2.3 Réactions pyrolytiques sur le substrat	62
II.B.2.4 Choix des précurseurs	63

II.B.2.5 Choix des substrats	63
II.B.2.5.1 Préparation des substrats	64
II.B.3 Réalisation expérimentale des dépôts	65
II.B.3.1 Préparation des séries des couches minces des mélanges à base de ZnO	65
II.B.3.1.1 Elaboration des couches des mélanges binaires R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	65
II.B.3.1.2 Elaboration des couches des mélanges ternaires	66
II.B.3.2 Préparation des hétéro-structures de ZnO/p-Si	67
II.B.3.2.1 Effet de dopage par indium	67
II.B.3.2.2 Effet de la température de dépôt	67
II.B.4 Dépôt des contacts métalliques	68
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	69

---

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION DES MELANGES D'OXYDES A BASE DE ZnO

---

#### PARTIE 1 : MELANGES BINAIRES DU SYSTEME ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

III.1.1 Série R <sub>1</sub> et R <sub>2</sub>	72
III.1.1.1 Propriétés structurelles	72
III.1.1.2 Morphologie de surface	76
III.1.1.3 Propriétés optiques	77
III.1.1.4 Propriétés électriques	81
III.1.2 Série R <sub>3</sub>	83
III.1.2.1 Propriétés structurelles	83
III.1.2.2 Morphologie de surface	85
III.1.2.3 Propriétés optiques	86
III.1.2.4 Propriétés électriques	88

#### PARTIE 2 : MELANGES TERNAIRES DU SYSTEME ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

III.2.1 Zone riche en zinc	90
III.2.2 Zone riche en étain	94



III.2.3 Zone riche en indium	96
III.3 Conclusion	99
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	101

---

## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET DISCUSSION DES STRUCTURES A BASE DE ZnO

---

#### PARTIE 1 : EFFET DE DOPAGE PAR INDIUM

IV.1.1 Propriétés structurales	104
IV.1.2 Morphologie de la surface	106
IV.1.3 Propriétés optiques	110
IV.1.4 Caractérisation des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si élaborées	113
IV.1.4.1 Caractéristique courant-tension (I-V)	114
IV.1.4.2 Caractéristique capacité-tension (C-V)	116
IV.1.4.3 Diagramme de bandes d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO:1% In/p-Si	118

#### PARTIE 2 : EFFET DE LA TEMPERATURE DE DEPOT

IV.2.1 Propriétés structurales	120
IV.2.2 Morphologie de la surface	121
IV.2.3 Propriétés optiques	124
IV.2.4 Caractérisation des hétéro-structures n-ZnO/p-Si élaborées à différentes températures de dépôt	128
IV.2.4.1 Caractéristique courant-tension (I-V)	129
IV.2.4.2 Caractéristique capacité-tension (C-V)	130
IV.2.4.3 Diagramme de bandes d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO/p-Si élaborée à 350 °C	132
IV.3 Conclusion	133
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	135
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>138</b>

---

---

## ***ABREVIATIONS & SYMBOLES***

---

### ***ABREVIATIONS***

ACG	Croissance chimique aqueuse ( <i>Aqueous Chemical Growth</i> ).
AFM	Microscope à force atomique ( <i>Atomic Force Microscope</i> ).
ALD	Dépôt par couche atomique ( <i>Atomic Layer Deposition</i> ).
APCVD	Dépôt chimique en phase vapeur réalisée à pression atmosphérique ( <i>Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition</i> ).
ASTM	Société américaine pour les essais et matériaux ( <i>American Society for Testing and Materials</i> ).
BC	Bande de Conduction.
BV	Bande de Valence.
CBD	Dépôt par Bain Chimique ( <i>Chemical Bath Deposition</i> ).
CdO	Oxyde de cadmium.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> ).
DLE	Émission du niveau profond ( <i>Deep Level Emission</i> ).
DRX	Diffraction des Rayons X.
EDX	Energie Dispersive de rayons X ( <i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i> ).
FWHM	Largeur à mi-hauteur ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ).
HIPIMS	Pulvérisation cathodique magnetron pulsé à haute puissance ( <i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i> ).
IBAD	Dépôt assisté par faisceau d'ions ( <i>Ion Beam Assisted Deposition</i> ).
IBS	Pulvérisation par faisceau d'ions ( <i>Ion-beam Sputtering</i> ).
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trioxyde d'indium.
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain ( <i>Indium Tin Oxide</i> ).
JCPDS	Comité mixte sur des normes de diffraction de poudre ( <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> ).
LED	Diode électroluminescente ( <i>Light Emitting Diode</i> ).
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur réalisée à basse pression ( <i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i> ).
MBE	Épitaxie par jets moléculaires ( <i>Molecular Beam Epitaxy</i> ).
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.

MOCVD	Organométallique dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i> ).
MPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par micro-ondes plasma ( <i>Microwave Plasma assisted Chemical Vapor Deposition</i> ).
NBE	Emission proche à la bande ( <i>Near Band Emission</i> ).
OLED	Diode électroluminescente organique ( <i>Organic Light Emitting Diode</i> ).
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ( <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> ).
PL	Photoluminescence.
PLD	Ablation laser ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> ).
p-Si	Silicium dopé type P (Silicium dopé en Bore).
PVD	Dépôt physique en phase vapeur ( <i>Physical Vapor Deposition</i> ).
RMS	Moyenne de la racine carrée ( <i>Root Mean Square</i> ).
SnO <sub>2</sub>	Dioxyde d'étain.
TCO	Oxyde transparent conducteur ( <i>Transparent Conductive Oxide</i> ).
UHVCVD	Dépôt chimique en phase vapeur réalisée à très basse pression ( <i>Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition</i> ).
USP	Spray pyrolyse ultrasonique ( <i>Ultrasonic spray pyrolysis</i> ).
UV	Ultra-Violet.
VLS	Procédé de dépôt vapeur-liquide-solide ( <i>Vapor-Liquid-Solid</i> ).
ZnO	Oxyde de zinc.

## ***SYMBOLES***

$\sigma$	Conductivité électrique
$\rho$	Résistivité électrique
$N$	Densité de porteurs de charge
$\mu$	Mobilité de porteurs de charge
$q$	La charge électrique de l'électron
$R_{\square}$	Résistance carrée
$\lambda_g$	Longueur d'onde du gap optique
$\lambda_p$	Longueur d'onde du plasma
$\omega_p$	Fréquence du plasma
$\epsilon_0$	Permittivité du vide

$\epsilon_r$	Permittivité relative du matériau
$m^*$	Masse effective de l'électron dans le matériau
$F_m$	Figure de mérite
$T$	Transmittance optique
$d$	L'épaisseur des films
$n_o$	Indices de réfraction ordinaire
$n_e$	Indices de réfraction extraordinaire
$V_o$	Lacune d'oxygène
$O_i$	Oxygène en interstitiel
$V_{Zn}$	Lacune du zinc
$Zn_i$	Zinc interstitiel
$O_{Zn}$	Oxygène en site du zinc
$Zn_o$	Zinc en site d'Oxygène
$T_d$	Température de dépôt
$q\Phi_b$	hauteur de la barrière de potentiel
$\chi_s$	Affinité électronique
$d_{(hkl)}$	Distance interréticulaire
$\theta$	Angle de diffraction des rayons X
$D$	Taille des cristallites
$\alpha$	Coefficient d'absorption
$h\nu$	Energie du photon
$E_g$	Energie du gap optique
$R$	Résistance électrique
$I_s$	Densité du courant de saturation
$n$	Facteur d'idéalité
$\eta$	Facteur de redressement
$k$	Constante de Boltzmann
$A^*$	Constant de Richardson
$C$	Capacité électrique
$V_{bi}$	La tension de bandes plates ( <i>built-in voltage</i> )
$V_d$	Tension de diffusion
$\Delta E_c$	La discontinuité de la bande de conduction (Conduction band offset)

$\Delta E_V$	La discontinuité de la bande de valence (Valence band offset)
R <sub>1</sub>	Concentration massique en Sn dans la série ZnO-SnO <sub>2</sub>
R <sub>2</sub>	Concentration massique en In dans la série ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R <sub>3</sub>	Concentration massique en In dans la série SnO <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R <sub>Z</sub>	Concentration massique en Zn dans la série R <sub>Z</sub> de la zone riche en zinc
R <sub>ZI</sub>	Concentration massique en In dans la série R <sub>ZI</sub> de la zone riche en zinc
R <sub>T</sub>	Concentration massique en Sn dans la série R <sub>T</sub> de la zone riche en étain
R <sub>TZ</sub>	Concentration massique en Zn dans la série R <sub>TZ</sub> de la zone riche en étain
R <sub>I</sub>	Concentration massique en In dans la série R <sub>I</sub> de la zone riche en indium
R <sub>IT</sub>	Concentration massique en Sn dans la série R <sub>IT</sub> de la zone riche en indium
I-V	Courant - Tension
C-V	Capacité - Tension

---

## **LISTE DES FIGURES**

---

### **CHAPITRE I**

<b>Fig.I.1</b>	Transparence des matériaux dans le domaine visible.....	5
<b>Fig.I.2</b>	Spectre de transmission typique d'un TCO.....	7
<b>Fig.I.3</b>	Marché des conducteurs transparents par applications.....	8
<b>Fig.I.4</b>	Prévisions du marché des fenêtres intelligentes.....	9
<b>Fig.I.5</b>	Evolution du nombre de publications par année sur ZnO, SnO <sub>2</sub> et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...	11
<b>Fig.I.6</b>	Structure cristalline de ZnO – structure Wurtzite.....	13
<b>Fig.I.7</b>	Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.....	16
<b>Fig.I.8</b>	Variation du paramètre de maille dans CdZnO et MgZnO en fonction de l'énergie du gap $E_g$ .....	17
<b>Fig.I.9</b>	Spectre PL typique d'un film mince de ZnO.....	18
<b>Fig.I.10</b>	Représentation schématique de la bande interdite de ZnO avec quelques niveaux de défauts profonds et peu profonds.....	21
<b>Fig.I.11</b>	Evolution du nombre de publications par année sur les structures à base de ZnO, SnO <sub>2</sub> et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
<b>Fig.I.12</b>	Schéma du diagramme de bandes d'une hétérojonction ZnO/p-Si.....	27
<b>Fig.I.13</b>	Consommation mondiale d'oxyde de zinc.....	29
<b>Fig.I.14</b>	Illustration de quelques applications de ZnO.....	30

### **CHAPITRE II**

<b>Fig.II.1</b>	(a) Profilomètre de type KLA-TENCOR P6, (b) la mesure effectuée.....	39
<b>Fig.II.2</b>	Exemple de mesure d'épaisseur par MEB (Cross section) d'un échantillon de ZnO:2% In/p-Si.....	39
<b>Fig.II.3</b>	Diffractomètre de type ( <i>X'PertPro MPD</i> ).....	41
<b>Fig.II.4</b>	Spectre typique de diffraction des rayons-X (XRD) d'une couche mince de ZnO.....	42

<b>Fig.II.5</b>	(a) Microscope à force atomique (AFM) utilisé, (b) Principe de mesure d'un microscope AFM.....	43
<b>Fig.II.6</b>	MEB de type FEG 7600F JEOL.....	45
<b>Fig.II.7</b>	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	46
<b>Fig.II.8</b>	Spectre typique de transmittance d'une couche d'oxyde de zinc.....	47
<b>Fig.II.9</b>	Energie du gap optique d'une couche mince de ZnO déduite par extrapolation de la diode.....	48
<b>Fig.II.10</b>	Schéma de diagramme du principe de la photoluminescence.....	49
<b>Fig.II.11</b>	Dispositif expérimental utilisé dans les mesures de PL dans les domaines visible et infrarouge.....	50
<b>Fig.II.12</b>	(a) Technique des deux pointes, (b) principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.....	51
<b>Fig.II.13</b>	Banc de mesure de la caractéristique Courant-Tension.....	52
<b>Fig.II.14</b>	Courbe typique de la caractéristique Courant-Tension d'une hétérojonction.....	53
<b>Fig.II.15</b>	Courbes typiques de la caractéristique C-V (a) et $1/C^2-V$ (b) d'une hétérojonction.....	55
<b>Fig.II.16</b>	Dispositif expérimental de la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique....	59
<b>Fig.II.17</b>	Description des processus de l'évolution de la goutte avec l'augmentation de la température du substrat.....	61
<b>Fig.II.18</b>	Triangle de dépôts des mélanges du système ZnO-SnO <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
<b>Fig.II.19</b>	Schéma de contact métallique coplanaire : Au/ZnO.....	68
<b>Fig.II.20</b>	Schéma de contact métallique sandwich : Au/ZnO/p-Si/Au.....	68

### **CHAPITRE III**

<b>Fig.III.1</b>	Séries des mélanges binaires du système ZnO-SnO <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> étudiées.....	72
<b>Fig.III.2</b>	Spectres DRX des couches minces des deux séries : (a) R <sub>1</sub> , (b) R <sub>2</sub> déposées à différentes concentrations massiques. Les symboles : ZnO ( $\Delta$ ), SnO <sub>2</sub> (*) et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\diamond$ ).....	73
<b>Fig.III.3</b>	Variation de la taille des cristallites de chaque phase avec la concentration massique dans les deux séries: (a) R <sub>1</sub> , (b) R <sub>2</sub> .....	74

<b>Fig.III.4</b>	Images MEB des films minces des deux séries R <sub>1</sub> et R <sub>2</sub> préparées à 300 °C et différentes concentrations massiques.....	76
<b>Fig.III.5</b>	Spectres de transmittance dans le domaine visible des films minces des deux séries R <sub>1</sub> et R <sub>2</sub> déposés à différentes concentrations massiques.....	77
<b>Fig.III.6</b>	Corrélation entre les deux concentrations massiques : X calculée dans le film et R <sub>1</sub> et R <sub>2</sub> du précurseur dans la solution.....	78
<b>Fig.III.7</b>	(a) Variation Typique de $(\alpha hv)^2$ avec l'énergie du photon (hv), (b) Variation du gap effectif E <sub>g</sub> (eff) des couches minces dans les deux séries R <sub>1</sub> et R <sub>2</sub> avec la concentration massique.....	79
<b>Fig.III.8</b>	Evolutions des spectres de PL des couches minces des deux séries (a) R <sub>1</sub> et (b) R <sub>2</sub> déposées à différentes concentrations massiques des précurseurs.....	81
<b>Fig.III.9</b>	(a) Variation de la conductivité électrique des couches minces des deux séries R <sub>1</sub> et R <sub>2</sub> avec la concentration massique. (b) Evolution de la figure de mérite (F <sub>m</sub> ) des films minces des deux séries R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> déposés à différentes concentrations massiques.....	82
<b>Fig.III.10</b>	(a) Spectres DRX des couches minces de la série R <sub>3</sub> déposées à différentes concentration massiques R <sub>3</sub> . (b) Variation de la taille des cristallites des deux phases SnO <sub>2</sub> et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec la concentration massique R <sub>3</sub> . Les symboles : SnO <sub>2</sub> (*) et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◇).....	84
<b>Fig.III.11</b>	Images MEB des films minces de la série R <sub>3</sub> préparés à 300°C et différentes concentrations massiques R <sub>3</sub> .....	86
<b>Fig.III.12</b>	Spectres de transmittance des films minces de la série R <sub>3</sub> préparés à différentes concentrations massiques R <sub>3</sub> .....	87
<b>Fig.III.13</b>	Evolution des spectres de PL des films minces de la série R <sub>3</sub> préparés à différentes concentrations R <sub>3</sub> .....	88
<b>Fig.III.14</b>	Variation de la conductivité électrique (a) et de la figure de mérite (b) des films minces de la série R <sub>3</sub> avec la concentration massique R <sub>3</sub> .....	89
<b>Fig.III.15</b>	Mélanges ternaires étudiés dans le système ZnO-SnO <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	90
<b>Fig.III.16</b>	Spectres DRX des films minces de la zone riche en zinc déposés à différentes concentrations massiques R <sub>Z</sub> (a) et R <sub>ZI</sub> (b). Les symboles : ZnO (Δ), SnO <sub>2</sub> (*) et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◇).....	91



<b>Fig.III.17</b>	Spectres de transmittance dans le domaine visible des films minces de la zone riche en zinc déposés à différentes concentrations massiques $R_Z$ (a) et $R_{ZI}$ (b).....	92
<b>Fig.III.18</b>	Evolution de la conductivité électrique (a) et de la figure de mérite (b) des films minces de la zone riche en zinc avec les concentrations massiques $R_Z$ et $R_{ZI}$ .....	93
<b>Fig.III.19</b>	Spectres DRX des films minces de la zone riche en étain déposés à différentes concentrations massiques $R_T$ (a) et $R_{TZ}$ (b). Les symboles : ZnO ( $\Delta$ ), SnO <sub>2</sub> (*) et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\diamond$ ).....	94
<b>Fig.III.20</b>	Spectres de transmittance dans le domaine visible des films minces de la zone riche en étain déposés à différentes concentrations massiques $R_T$ (a) et $R_{TZ}$ (b).....	95
<b>Fig.III.21</b>	Evolution de la conductivité électrique (a) et de la figure de mérite (b) des films minces de la zone riche en étain avec les concentrations massiques $R_T$ et $R_{TZ}$ .....	96
<b>Fig.III.22</b>	Spectres DRX des films minces de la zone riche en indium déposés à différentes concentrations massiques $R_I$ (a) et $R_{IT}$ (b). Les symboles : ZnO ( $\Delta$ ), SnO <sub>2</sub> (*) et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\diamond$ ).....	97
<b>Fig.III.23</b>	Spectres de transmittance dans le domaine visible des films minces de la zone riche en indium déposés à différentes concentrations massiques $R_I$ (a) et $R_{IT}$ (b) .....	98
<b>Fig.III.24</b>	Evolution de la conductivité électrique (a) et de la figure de mérite (b) des films minces de la zone riche en indium avec les concentrations massiques $R_I$ et $R_{IT}$ .....	98
<b>Fig.III.25</b>	Triangle récapitulatif des meilleures figures de mérite des films minces du système ZnO-SnO <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> déposés à 300 °C .....	100

## ***CHAPITRE IV***

<b>Fig.IV.1</b>	Spectres DRX de films minces ZnO:In déposés avec différents taux d'indium entre 0 et 4 %.....	105
<b>Fig.IV.2</b>	Variation de la taille des cristallites des films ZnO:In en fonction du taux de dopage par indium.....	105

<b>Fig.IV.3</b>	Images AFM 2D et 3D des films ZnO:In déposés avec différents taux de dopage par indium : (a) et (b) 0 % In, (c) et (d) 1 % In, (e) et (f) 2 % In, (g) et (h) 4 % In.....	107
<b>Fig.IV.4</b>	Images MEB des films de ZnO:In déposés avec différents taux de dopage par indium : (a) 0 % In, (b) 1 % In, (c) 2 % In, (d) 4 % In, (e) Spectres EDX du film ZnO et (f) Spectres EDX du film ZnO:4% In.....	109
<b>Fig.IV.5</b>	Spectres de transmittance des films de ZnO:In déposés avec différents taux de dopage par indium. <u>Figure en insertion</u> : Variation du gap optique des films de ZnO:In avec le taux de dopage par indium.....	110
<b>Fig.IV.6</b>	Spectres de la photoluminescence à température ambiante des films de ZnO déposés à différentes taux de dopage par indium.....	111
<b>Fig.IV.7</b>	Diagramme de bande d'énergie du film ZnO :1% In avec les niveaux d'énergie des défauts intrinsèques présent dans ce film.....	113
<b>Fig.IV.8</b>	(a) Image MEB d'une hétéro-structure ZnO :1% In/p-Si déposée à 350 °C. (b) Caractéristique I-V coplanaire des contacts Au/ZnO:1%In et Au/p-Si.....	114
<b>Fig.IV.9</b>	Variation de la caractéristique I-V d'hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si en fonction du taux de dopage par indium.....	115
<b>Fig.IV.10</b>	Variation de (a) la caractéristique C-V et (b) $1/C^2-V$ d'hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si en fonction du taux de dopage par indium. <u>Figure en insertion</u> : Variation de la concentration des donneurs d'hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si avec le taux de dopage par indium..	117
<b>Fig.IV.11</b>	Schéma du diagramme de bandes d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO:1%In/p-Si.....	118
<b>Fig.IV.12</b>	Spectres DRX des films minces de ZnO déposés à différentes températures.....	120
<b>Fig.IV.13</b>	Valeurs de la taille des cristallites dans les films de ZnO déposés à différentes températures.....	121
<b>Fig.IV.14</b>	Images AFM 2D et 3D des films de ZnO déposés à différentes températures: (a) et (b) 250 °C, (c) et (d) 350 °C, (e) et (f) 400 °C.....	123
<b>Fig.IV.15</b>	Images MEB des films de ZnO déposés à différentes températures : (a) 250 °C, (b) 350 °C et (c) 400 °C et (d) Spectre EDX typique d'un film ZnO déposé à 350 °C.....	124

<b>Fig.IV.16</b>	Spectres de transmittance des films de ZnO déposés à différentes températures. <u>Figure en insertion</u> : Variation du gap optique des films de ZnO avec la température de dépôt.....	125
<b>Fig.IV.17</b>	Spectres de la photoluminescence à température ambiante des films de ZnO déposés à différentes températures. <u>Figure en insertion</u> : Variation de l'intensité et la position du pic UV en fonction de la température de dépôt.....	126
<b>Fig.IV.18</b>	Diagramme de bande d'énergie du film ZnO déposé à 350 °C avec les niveaux d'énergie des défauts intrinsèques présent dans ce film.....	128
<b>Fig.IV.19</b>	Image MEB d'une hétéro-structure n-ZnO/p-Si déposée à 350 °C.....	129
<b>Fig.IV.20</b>	Variation de la caractéristique I-V d'hétéro-structures n-ZnO/p-Si en fonction de la température de dépôt des films.....	129
<b>Fig.IV.21</b>	Variation de la caractéristique C-V (a) et $1/C^2-V$ (b) des hétéro-structures n-ZnO/p-Si pour différentes température de dépôt.....	131
<b>Fig.IV.22</b>	Schéma du diagramme de bandes d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO/p-Si déposée à 350 °C.....	133

---

## **LISTE DES TABLEAUX**

---

### **CHAPITRE I**

<b>Tableau I.1</b>	Les principaux matériaux TCO candidats pour remplacer l'ITO.....	10
<b>Tableau I.2</b>	Propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés.....	12
<b>Tableau I.3</b>	Valeurs des indices de réfraction du ZnO au voisinage du bord d'absorption à 4.2 K.....	15
<b>Tableau I.4</b>	Propriétés électriques des couches minces de ZnO déposées par différentes méthodes de dépôt.....	22

### **CHAPITRE II**

<b>Tableau II.1</b>	Tableau récapitulatif de tous les échantillons des mélanges binaires.....	66
<b>Tableau II.2</b>	Tableau récapitulatif des mélanges ternaires.....	66

### **CHAPITRE III**

<b>Tableau III.1</b>	Variation du gap optique des films minces de la série R <sub>3</sub> avec la concentration massique R <sub>3</sub> .....	87
----------------------	--	----

### **CHAPITRE IV**

<b>Tableau IV.1</b>	Vitesse de croissance et rugosité de la surface des films ZnO:In déposés avec différents taux de dopage par indium.....	108
<b>Tableau IV.2</b>	Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des caractéristiques I-V des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si.....	115
<b>Tableau IV.3</b>	Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des caractéristiques C-V des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si.....	117
<b>Tableau IV.4</b>	Valeurs de la rugosité de la surface des films de ZnO déposés à différentes températures.....	122

<b>Tableau IV.5</b>	Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des caractéristiques I-V des hétéro-structures n-ZnO/p-Si déposées à différentes températures de dépôt.....	130
<b>Tableau IV.6</b>	Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des caractéristiques C-V des hétéro-structures n-ZnO/p-Si déposées à différentes températures de dépôt.....	132

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## **Introduction générale**

---

L'énergie solaire a l'avantage d'être disponible sur la surface de la terre entière mais avec une distribution et une intensité qui ne sont pas uniformes. Cette énergie rayonnante et gratuite varie d'une zone à une autre et fluctue durant la journée et les saisons. Parmi les principaux moyens pour capter cette énergie et de la convertir directement en électricité, sans pollution, c'est de recourir à la conversion photovoltaïque par l'utilisation de la cellule solaire. Néanmoins, il faut que le coût de cette cellule soit, économiquement, compétitif à celle de l'énergie conventionnelle. Ceci a conduit au développement de nouvelles générations de cellules dont la face avant est à base de matériaux dits: oxydes transparents conducteurs (TCO), présentant à la fois une bonne transmittance optique et une conductivité électrique élevée avec un prix de revient réduit. Dans cette famille de matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme le plus intéressant à cause de ses bonnes propriétés optoélectroniques ainsi qu'à son abondance dans la nature et sa non toxicité.

Le ZnO est un semi-conducteur de la famille II-VI, de conduction type n avec une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante et une grande énergie excitonique de 60 meV. Il a une large gamme d'applications technologiques comprenant les électrodes transparents conducteurs dans les cellules solaires, les écrans plats, les dispositifs acoustiques de surface, les capteurs chimiques et biologiques ainsi que les lasers UV. Ce vaste domaine d'applications justifie la diversité des méthodes d'élaboration de ce matériau, ainsi que l'effort considérable déployé à son étude tant sur le plan fondamental que sur le plan application technologique. Les films minces de ZnO ayant des propriétés reproductibles et contrôlées peuvent être déposés soit par des méthodes physiques ou chimiques. Habituellement, les films de haute qualité sont obtenus par des méthodes physiques mais qui nécessitent aussi des investissements et des coûts d'entretien lourds. Cependant, des techniques chimiques plus simples, faciles, et moins coûteuses sont également développées. Parmi ces techniques, le spray pyrolyse ultrasonique (USP) a été développé comme un outil puissant pour préparer différents types de films

minces tels que les oxydes métalliques, les matériaux supraconducteurs et les nanoparticules.

Dans la première partie de ce travail de thèse, notre objectif est l'élaboration et l'étude des propriétés opto-électriques des trois oxydes (ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ainsi que leurs mélanges binaires et ternaires avec des proportions différentes afin d'optimiser les concentrations (taux des concentrations pour les mélanges) qui permettent d'avoir une meilleure figure de mérite (meilleures transmittance optique dans le domaine visible avec une conductivité électrique élevée). Et comme notre laboratoire de couche minces et interfaces (LCMI) a acquis une bonne expérience dans le domaine de la préparation des films minces de ZnO, la deuxième partie entre dans le cadre de la valorisation de cette expérience en passant à l'étape de l'étude des structures à base de ZnO. Dans cette partie, nous avons étudié les effets du dopage par l'indium et de la température de dépôt sur les propriétés des films ZnO ainsi que sur les caractéristiques des hétéro-structures ZnO/p-Si.

\*

\* \*

Ce manuscrit de thèse est organisé suivant quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) ainsi que leurs importances dans le développement de l'industrie, puis une revue sur les propriétés fondamentales de l'oxyde de zinc. Et enfin, nous présentons quelques applications potentielles du ZnO dans la technologie.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons, dans la première partie, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des couches minces et des hétéro-structures obtenues dans ce travail de thèse. Dans la deuxième partie, nous décrivons quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents conducteurs, puis la méthode sélectionnée pour le dépôt des couches étudiées, les conditions expérimentales, dans lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé, et les différentes étapes suivies pour l'élaboration des films minces ZnO et des hétéro-structures ZnO/p-Si.

Dans les deux derniers chapitres, nous présentons et discutons, en détail, nos résultats de caractérisation de tous les films et hétéro-structures obtenues : le



troisième chapitre comporte les résultats relatifs aux films élaborés des mélanges binaires et ternaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats relatifs aux films d'hétéro-structures ZnO/p-Si seront présentés dans le quatrième chapitre.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

# CHAPITRE I

## ETAT DE L'ART DU ZnO ET SES MELANGES & STRUCTURES

---

*Ce chapitre sera consacré à la description des propriétés d'oxydes transparents conducteurs et en particulier les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), ses mélanges et ses structures, ainsi que les principaux domaines de son application y seront également rapportés.*

---

La coexistence des propriétés de transparence et de conduction électrique est observée dans deux classes de matériaux inorganiques : (i) les films très fins ( $\sim 10$  nm) de métaux, tels que l'argent, l'or, le platine ou le cuivre où la conductivité électrique de ces films dépend fortement de l'épaisseur et ; (ii) les semi-conducteurs à large gap où l'absorption de la lumière visible est faible et la conduction électrique est forte du fait de la présence des défauts structuraux (lacunes, atomes interstitiels) ou d'un dopage approprié. Cette dernière classe des matériaux inorganiques ; lorsqu'ils sont élaborés sous forme de films minces, communément appelés TCO (*Transparent Conducting Oxides*).

### I.1 Oxydes Transparents Conducteurs

La découverte des Oxydes Transparents Conducteurs (*Transparent Conducting Oxides TCO*) remonte au début du vingtième siècle, quand Bädiker [1] a constaté pour la première fois en 1907 que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs n'ont réellement émergés que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 [2] et 1942 [3]. Durant la seconde guerre mondiale, de tels films ont été utilisés pour le dégivrage de vitres sur les avions. La décennie suivante a vu le développement de TCO à base d'oxyde d'indium, comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (*ITO = Indium Tin Oxide*) [4] qui a montré de très bonnes propriétés électriques et optiques à la fois. En 1971, l'élaboration de films de ZnO dopé à l'aluminium ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) a été rapportée pour la première fois. Depuis lors, les procédés d'élaboration se sont diversifiés et les propriétés des films à base de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  et ZnO ont été en constante amélioration.

Pendant ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour, incluant des oxydes mixtes à deux, voire à trois cations ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ , solution solide  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ). En 1997, Kawazoe et al. [5] ont étudié des films minces de  $\text{CuAlO}_2$ , se distinguant des autres oxydes semi-conducteurs transparents par leur mode de conduction (TCO de type *p*) et constituant ainsi un enjeu industriel important.

### I.1.1 Qu'est-ce qu'un matériau TCO ?

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans la région allant de 380 à 750 nm; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre). La plupart de 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 dû aux électrons libres. La coexistence de la transparence (qui nécessite une faible densité de porteurs et un large gap) et de la conductivité (qui nécessite, au contraire, une forte densité des porteurs et un faible gap) semble donc impossible et inattendue de se regrouper dans le même matériau (Fig.I.1). Pourtant, un petit nombre d'oxydes, les TCO, possèdent à la fois une grande transparence dans le visible et une conductivité électrique élevée, mais leur existence nécessite certaines conditions. [6].

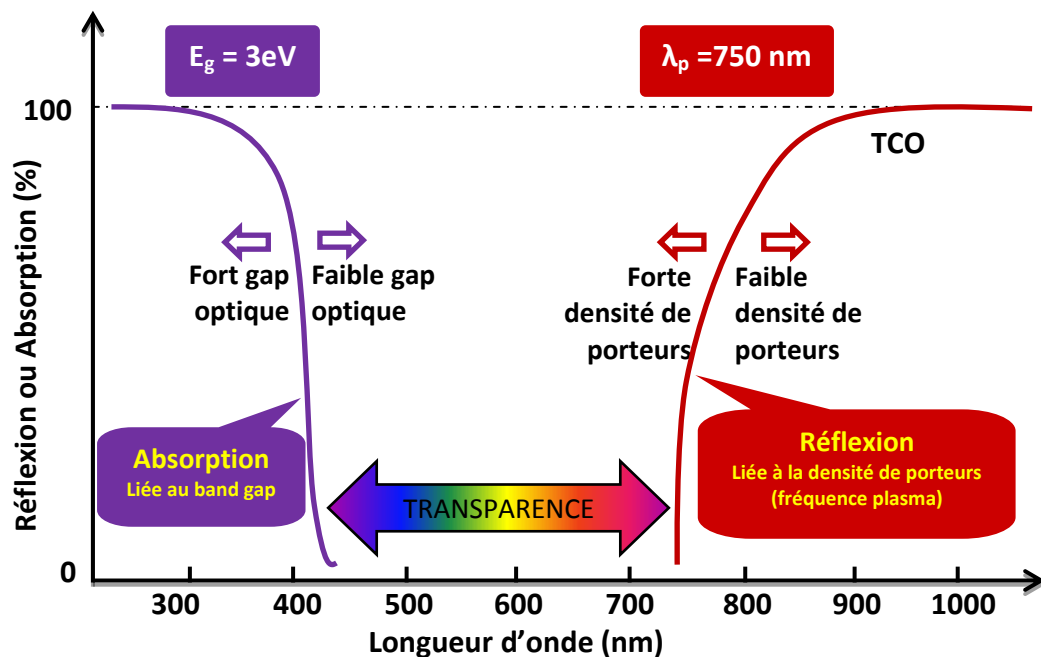


Fig.I.1 Transparence des matériaux dans le domaine visible.

### I.1.2 Couplage des propriétés optiques et électriques

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité  $\sigma$ , s'exprimant en  $S.cm^{-1}$ , est le produit de la densité de porteurs de charge  $N$  ( $cm^{-3}$ ), de la mobilité de porteurs de charge  $\mu$  ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ), et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  ( $C$ ) (équation I.1).

$$\sigma = 1/\rho = N \cdot q \cdot \mu \quad (I.1)$$

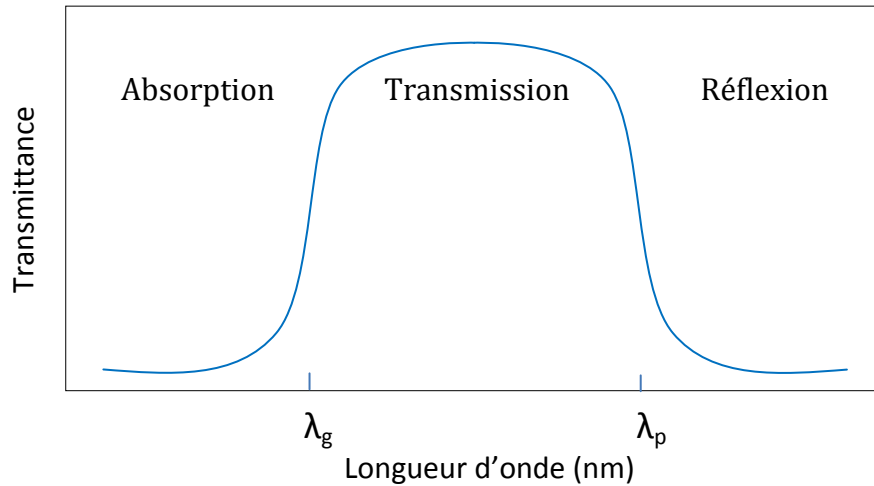
La résistivité  $\rho$ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en ( $\Omega.cm$ ). Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance carrée  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ), définie comme le rapport entre la résistivité et l'épaisseur de la couche suivant la relation:

$$R_{\square} = \rho/d \quad (I.2)$$

La conductivité des TCO est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs.

Une autre façon d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité des porteurs. Toutefois, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion et ne peut être, par conséquent, contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un paramètre important influençant la conductivité [7].

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est une caractéristique importante des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente. La fig.I.2 représente schématiquement le spectre de transmission typique d'un TCO.



**Fig.I.2** Spectre typique de transmission d'un TCO.

La fenêtre de transmission est limitée par deux domaines. Dans le domaine du proche ultra-violet (UV) ( $\lambda < \lambda_g$ ,  $\lambda_g$  étant la longueur d'onde du gap optique), l'absorption est dominée par les transitions de bande à bande. Les photons incidents ayant une énergie égale ou supérieure à celle du gap seront absorbés par des électrons de la bande de valence, ce qui leur permet de passer dans la bande de conduction. Dans le domaine du proche infrarouge (IR) ( $\lambda > \lambda_p$ ,  $\lambda_p$  étant la longueur d'onde du plasma), la lumière est réfléchi. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [8].

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

$$\lambda = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\omega_p} \quad (I.3)$$

où  $c$  correspond à la célérité de la lumière.

Les propriétés optiques des TCO sont affectées par les propriétés électriques. La fréquence du plasma n'a pas une valeur fixe, mais elle peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie par l'équation suivante:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (I.4)$$

Avec,

$N$ : densité de porteurs de charge

$q$  : charge électrique de l'électron

$\epsilon_0$ : permittivité du vide

$\epsilon_r$ : permittivité relative du matériau

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

La longueur d'onde  $\lambda_p$  correspondante peut être ajustée de manière à contrôler la transparence du matériau dans les domaines du visible et de l'infrarouge.

### I.1.3 Enjeu économique

A ce jour, les TCO les plus connus, performants et utilisés sont des oxydes simples tels que  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  ou  $\text{SnO}_2$ , et/ou leurs dérivés comme par exemple  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$  ou encore  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . Ils sont déjà largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparents dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux photovoltaïques, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques.

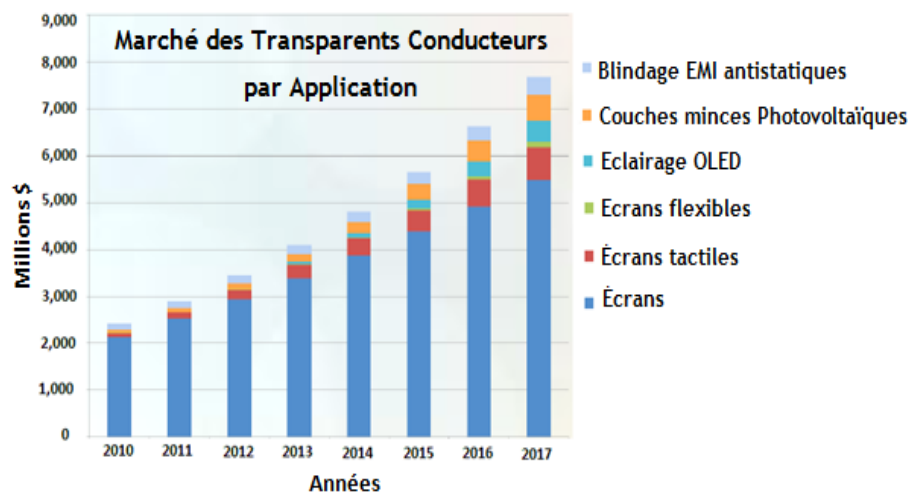


Fig.I.3 Marché des conducteurs transparents par applications [9].

L'application principale des TCO est, à ce jour, l'affichage (écrans plats, écrans tactiles) (Fig. I.3). On note que le marché des TCO pour cette application a déjà explosé ces dernières années et devrait encore croître dans les prochaines années : ce marché représentait 2,5 milliards de dollars en 2010 et devrait quasiment quadrupler d'ici 2016, d'après les estimations de NanoMarkets [9]. Par ailleurs, l'utilisation des TCO dans le domaine du photovoltaïque devrait également être multiplié par quatre, pour dépasser le milliard de dollars de revenus d'ici les six prochaines années [9].

Au cours de la prochaine décennie, le secteur des fenêtres intelligentes sera dominé par les technologies actives malgré leur coût plus élevé. C'est à cause de la capacité des technologies de fenêtres intelligentes de fournir une réponse instantanée aux besoins des utilisateurs que leur revenus atteindront 766 millions de dollars en 2019, pour grimper par la suite jusqu'à 1,1 milliards de dollars en 2021 (Fig. I.4). En outre, le marché des miroirs automobiles intelligents à base de TCO atteindra 1,4 milliards de dollars en 2019 [10].

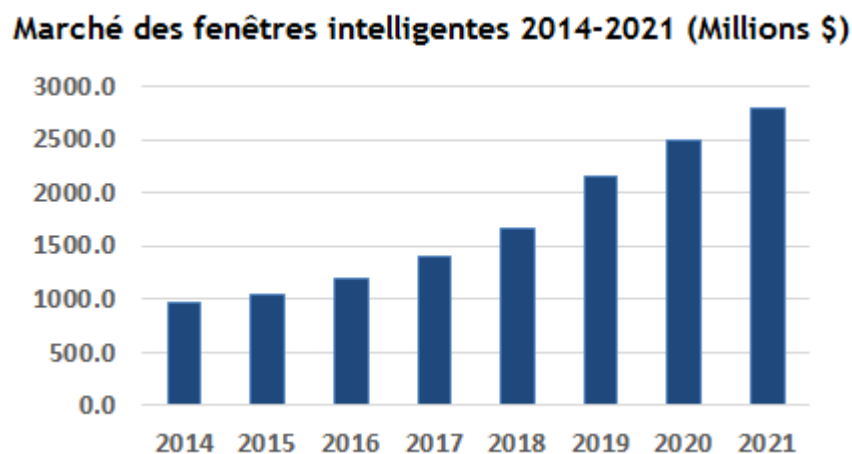


Fig.I.4 Prévisions du marché des fenêtres intelligentes [10].

#### I.1.4 Critère de choix des TCO

Depuis quelques années, de nombreux films minces de TCO ont été proposés et développés comme alternatives de l'ITO. Pour évaluer quantitativement la



performance de ces films TCO ayant une épaisseur, résistivité et transparence différentes, Haacke [11] a proposé un facteur important qui permet d'évaluer la qualité d'un TCO, appelé figure de mérite  $F_m$  (ou aussi facteur de qualité  $Q$ ) qui est défini par :

$$F_m = T^{10}/R_{\square} \quad (1.5)$$

et

$$R_{\square} = 1/(\sigma \cdot d) \quad (1.6)$$

où  $T(\%)$  désigne la transmittance optique à  $550 \text{ nm}$ ,  $R_{\square}(\Omega)$  la résistance carrée,  $\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  la conductivité électrique et  $d \text{ (cm)}$  l'épaisseur du film.

Les principaux matériaux TCO proposés sont listés, avec leur épaisseur, leur conductivité et leur transmission dans le Tableau I.1.

Matériau	$d \text{ (nm)}$	$\rho(10^{-4}\Omega \cdot \text{cm})$	$R_{\square}(\Omega)$	$T(\%)$ à $550 \text{ nm}$	$F_m (10^{-2} \Omega^{-1})$	Méthode de dépôt	Réf.
ITO	100	2.2	22	92	1.97	Pulvérisation cathodique DC	[12]
SnO <sub>2</sub> :F	400	5	12.5	87	1.98	PLD	[13]
In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	500	2	4	80	2.68	Pulvérisation cathodique DC	[14]
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400	2.85	5.7	85	3.45	Pulvérisation cathodique DC	[15]
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	200	2	10	90	3.48	Pulvérisation cathodique RF	[16]
ZnO:Al	200	1.25	6.25	90	5.57	PLD	[17]
ZnO:Ga	600	2.5	4.16	90	8.38	Pulvérisation cathodique RF	[18]

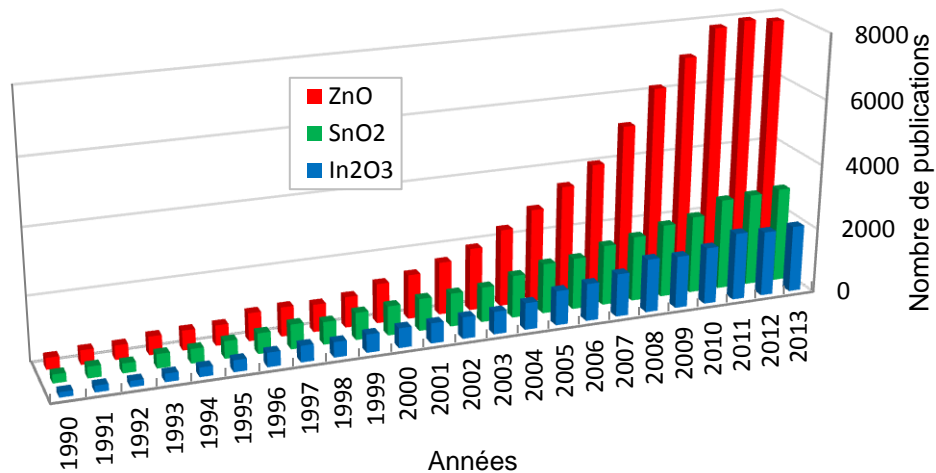
**Tableau I.1** Les principaux matériaux TCO candidats pour remplacer l'ITO.

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres,

tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des TCO [19].

## I.2 Matériaux étudiés

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique relative aux TCO est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La fig. I.5 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, le dioxyde d'indium et le dioxyde d'étain depuis les années 1990 jusqu'en 2013. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car, jusqu'à l'heure actuelle, ont montré les meilleures propriétés. Nous remarquons également que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication de l'intérêt porté à ce dernier peut venir du fait qu'il est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.



**Fig.I.5** Evolution du nombre de publications par année sur ZnO, SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Source : SCOPUS).

Le tableau I.2 regroupe les propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés dans ce travail de thèse: l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ).

Paramètre	Unité	ZnO	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$
Minérale	-	Zincite		Cassitérite
$E_g$	eV	3.4 (direct)	3.6 (direct)	3.6 (direct)
Réseau	-	Hexagonal	Cubique	Tétragonal
Structure	-	Wurtzite	Bixbyite	Rutile
Espace de groupe	-	$P6_3mc$	$Ia3$	$P4_2/nmm$
$a, c$	nm	0.325 ; 0.5207	1.012	0.474 ; 0.319
Densité	$\text{g cm}^{-3}$	5.67	7,12	6.99
Mohs Hardness	[50]	4	$\approx 5$	6.5
$T_{vp}$ (à $10^{-3}$ Pa)	$^{\circ}\text{C}$	208	670	882
$\Delta H_f$	eV	3.6	4.8	6.0
Dopants extrinsèque commun type-N	-	B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl	Sn, Ti, Zr, F, Cl, Sb, Ge, Zn, Pb, Si	Sb, F, Cl

Tableau I.2 Propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés [20].

### I.3 Propriétés de ZnO

Dans cette partie nous présentons un état de l'art des propriétés structurales, optiques et électroniques de l'oxyde de zinc. Le ZnO est un matériau possédant diverses propriétés le permettant d'être utilisé, depuis des siècles, à de multiples applications. C'est un semi-conducteur à large bande interdite qui émet de la lumière dans l'ultraviolet (UV) autour de 374 nm à température ambiante. Le regain d'intérêt que la communauté des semi-conducteurs porte au ZnO ces dernières années peut être expliqué par son faible coût, sa toxicité modérée et l'importance de l'énergie de

liaison de son exciton qui ont fait de lui un bon candidat pour de nombreuses applications optoélectronique dans l'UV (diodes UV, lasers ...).

### I.3.1 Structure cristalline

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite*. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite) [21, 22]. Cependant, il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite.

Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de  $Zn^{2+}$  et l'autre de  $O^{2-}$  (Fig.I.6). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par  $a = 3,25 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2 \text{ \AA}$  [23]

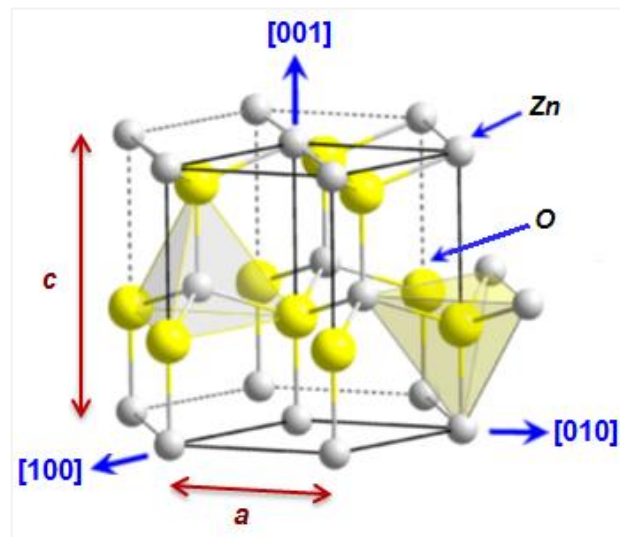


Fig.I.6 Structure cristalline de ZnO – structure Wurtzite. [24].

### I.3.2 Propriétés optiques

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter-bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction [25].

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est égale à celle de la largeur de la bande interdite.

La structure wurtzite du ZnO est caractérisée par l'absence de la symétrie cubique, c'est pourquoi elle a des propriétés optiques anisotropes. Cette anisotropie donne une biréfringence uni-axiale au ZnO et par conséquent, deux indices de réfraction peuvent être obtenus :  $n_o$  (ordinaire) pour la polarisation parallèle à l'axe  $c$  et  $n_e$  (extraordinaire) pour une polarisation normale [26].

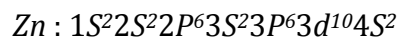
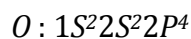
Bond [27] a étudié l'indice de réfraction de monocristaux de ZnO en utilisant la méthode du minimum de déviation à la température ambiante pour le spectre visible et proche infrarouge, à l'aide de prismes en ZnO obtenus par la technique de transport de la vapeur. Dans la suite de cette investigation, Park et Schneider [28] ont étendu le spectre de mesure à des températures proches de celle de l'hélium liquide. Les indices de réfractifs obtenues à 4,2 K sont montrés sur le tableau I.3.

$\lambda$ (nm)	$n_e$	$\lambda$ (nm)	$n_o$
366.43	9.843	363.71	3.525
366.72	6.734	365.67	2.917
367.01	9.414	367.54	2.722
369.04	3.089	369.79	2.598
371.19	2.747	371.52	2.539
373.51	2.595	373.85	2.478
375.65	2.513	375.68	2.441
377.84	2.454	377.90	2.407
379.69	2.417	380.49	2.374
381.87	2.382	381.90	2.358
385.86	2.332	383.44	2.343
387.43	2.316	385.08	2.328
390.92	2.286	388.70	2.300
392.85	2.272	392.83	2.273
394.89	2.258	395.02	2.260
397.04	2.245	399.92	2.237
399.39	2.232	405.31	2.215
401.89	2.220	411.27	2.194

**Tableau I.3** Valeurs des indices de réfraction du ZnO au voisinage du bord d'absorption à 4.2 K. [28].

### I.3.2.1 Structure des bandes d'énergie

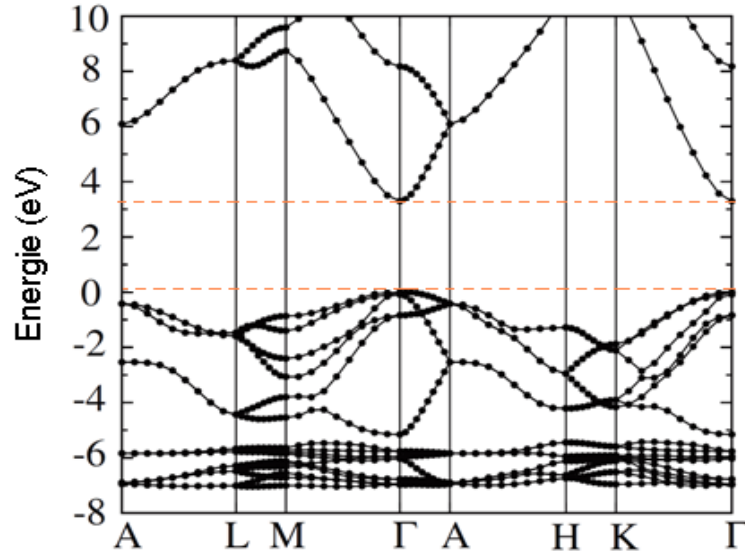
On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états  $2P$  de l'oxygène forment la bande de valence et les états  $4S$  du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO.

La fig. I.7 montre le diagramme de bande théorique du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états  $2P$  de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états  $4S$  du Zinc.

Le diagramme de bande montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.



**Fig.I.7** Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite. [29].

Par ailleurs, le ZnO possède une valeur d'énergie de liaison de l'exciton élevée (60 meV contre 21 meV pour GaN). Cette valeur dépend des paramètres technologiques d'élaboration du ZnO. Par exemple, Zhang et al. [30] ont montré que la valeur de l'énergie de liaison de l'excitation diminue de 82 meV à 75 meV lorsque la température de dépôt augmente de l'ambiante à 500 °C. Grâce à sa grande valeur de la bande interdite et de l'énergie d'exciton, le ZnO montre tout son intérêt pour les applications dans le domaine optoélectronique.

Une étape cruciale dans la conception des dispositifs optoélectroniques est la modulation de la bande interdite pour créer des couches barrières et des puits quantiques. Afin de réaliser ces dispositifs, deux conditions importantes devraient être satisfaites : l'une est le dopage  $p$  du ZnO et la deuxième est la modulation du gap optique. Cette dernière a été démontrée par le développement des semi-conducteurs d'alliages binaires et ternaires tels que:  $\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_{4-\delta}$  [31],  $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$  [32] et  $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$  [33] ainsi que des semi-conducteurs de mélanges binaires de ZnO-SnO<sub>2</sub> [34] qui permettent la modulation du gap optique dans un large intervalle.

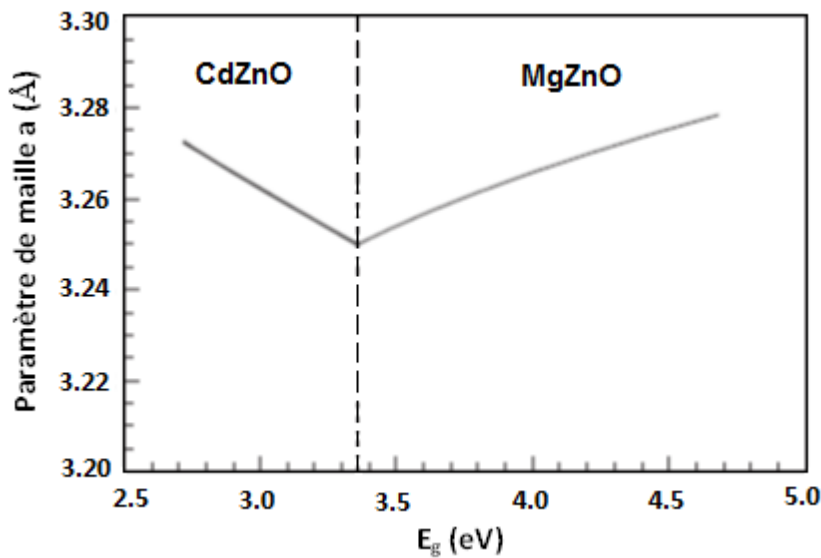
Le gap optique  $E_g(x)$  d'un semi-conducteur de mélange binaire ZnO:A<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (A=Sn ou In) est déterminé comme suite [34]:

$$E_g(x) = (1-x).E_{gZnO} + x.E_{gAyOz} \quad (1.7)$$

Ainsi que le gap optique  $E_g(x)$  d'un semi-conducteur d'alliage ternaire A<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (A=Mg ou Cd) est déterminé par l'équation suivante [26]:

$$E_g(x) = (1-x).E_{gZnO} + x.E_{gAO} - b.x.(1-x) \quad (1.8)$$

où  $b$  est le paramètre de courbure (*Bowing parameter*) qui dépend de la différence des électronégativités du ZnO et AO. Le gap optique peut être élargi ou rétréci par l'incorporation du Mg ou du Cd dans le ZnO. La fig. I.8 représente la variation du paramètre de maille en fonction de l'énergie du gap à la température ambiante dans les semi-conducteurs composés CdZnO et MgZnO [35].

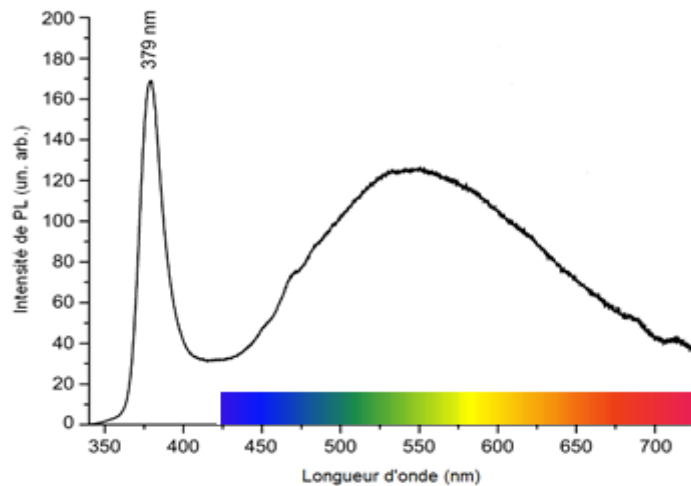


**Fig.I.8** Variation du paramètre de maille dans CdZnO et MgZnO en fonction de l'énergie du gap  $E_g$ . [35].



### I.3.2.2 Défauts et émissions

Pour tout matériau luminescent, il est primordial d'étudier l'origine de ses centres luminescents qui est un sujet clé en optoélectronique. Les propriétés électriques et optiques d'un matériau semi-conducteur peuvent être contrôlés et modifiés par la compréhension de la nature, la quantité et le comportement de ses défauts à l'intérieur. Les deux propriétés de luminescence intrinsèques et extrinsèques dans le ZnO sont l'objet de débats depuis les années 1960. Parmi les techniques de caractérisation de ces luminescences à basse et à température ambiante, on trouve la photoluminescence qui est une technique efficace pour contrôler la qualité cristalline des couches minces de ZnO (Fig.I.9).



**Fig.I.9** Spectre PL typique d'un film mince de ZnO.

Dans le spectre PL, généralement une fine bande d'émission dans l'ultra-violet (UV) et une large bande d'émission dans le domaine visible sont observées. Le pic UV est due au phénomène de la recombinaison des excitons libres (*free excitons F.E*) dans l'émission proche au bande (*Near Band Emission NBE*) de ZnO. Tandis que la large bande d'émission dans le visible (420 nm – 750 nm), comme elle est montrée dans la fig. I.9 est attribuée aux niveaux profonds des défauts dans le ZnO [36]. L'origine de ces émissions dans le domaine visible a un intérêt considérable et nombreux chercheurs ont suggéré différentes origines à ces émissions [37-40].

La bande d'émission des niveaux profonds (*Deep Level Emission DLE*) dans le ZnO a été précédemment attribué aux différents défauts intrinsèques de la structure

crystalline tels que les lacunes d'oxygène ( $V_o$ ) [41-43] l'oxygène interstitiel ( $O_i$ ) [44-47], les lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ) [48-51], le zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) [52], l'anti-site d'oxygène ( $O_{Zn}$ ) et l'anti-site de zinc ( $Zn_o$ ) [40]. Les défauts extrinsèques tels que la substitution Cu et Li [46, 53] sont également suggéré de participer à des émissions des niveaux profonds.

Les lacunes d'oxygènes simples ionisés sont responsables à l'émission verte dans ZnO. Les lacunes d'oxygène ont une énergie de formation inférieure à celle de zinc interstitiel et sont dominantes donc dans les régions riches en zinc dans les conditions de croissance. L'émission rouge dans le ZnO est attribuée à des lacunes d'oxygène doublement ionisé [54]. Par ailleurs, c'est l'origine de l'émission verte dans ZnO qui est la plus controversée et plusieurs hypothèses ont été proposées pour cette émission [39, 55, 56]. Les lacunes de zinc ont été minutieusement étudiées et ce sont proposées par de nombreux chercheurs comme étant la source de l'émission verte qui apparait à 02.04 ou 02.06 eV au-dessous de la bande de conduction [51, 57, 58]. De nombreux chercheurs ont également suggéré que la source de l'émission verte dans le ZnO est les lacunes d'oxygène [59-62]. On signale également que l'oxygène interstitiel et les niveaux profonds extrinsèques tels que les atomes du cuivre (Cu) sont proposés aussi comme source de l'émission verte dans le ZnO [38, 63, 64]. Récemment, il a été montré que plus qu'un niveau profond est impliqué dans l'émission verte dans le ZnO. On trouve que  $V_o$  et  $V_{Zn}$  contribuent tous les deux à l'émission verte [55, 65, 66].

L'émission bleue dans le ZnO appartient aux lacunes de zinc. L'émission bleu est attribuée à la recombinaison du niveau d'énergie du zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) à un niveau d'énergie  $V_{Zn}$  et il est d'environ 2,84 eV (436 nm). Ce qui signifie que la position du niveau  $V_{Zn}$  est située à environ 3,06 eV au-dessous de la bande de conduction et la position du niveau  $Zn_i$  est théoriquement situé à 0,22 eV au-dessous de la bande de conduction [67].

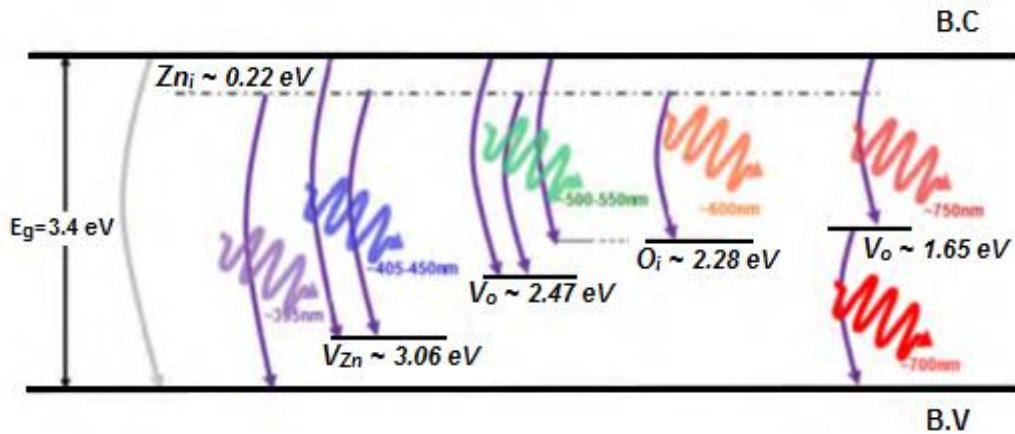
Les défauts du zinc interstitiel sont normalement situés à 0,22 eV en dessous de la bande de conduction et jouent un rôle vital dans les émissions visibles dans le ZnO par recombinaison entre  $Zn_i$  et les différents défauts dans les niveaux profonds tels que les lacunes d'oxygène et du zinc, l'oxygène interstitiel et qui produisent les

émissions vert, rouge et bleu dans le ZnO [67]. Les défauts d'oxygène interstitiel sont normalement situés à 2,28 eV au-dessous de la bande de conduction et sont responsables aux émissions rouge-orange dans le ZnO [61, 63, 65-67].

L'émission jaune dans le ZnO a été également attribuée à l'oxygène interstitiel [58, 61]. Récemment, l'émission jaune a été observée dans les nanotubes de ZnO déposé à basse température par la méthode CVD et elle a été attribuée aux impuretés d'oxygène ( $O_i$ ) et impuretés de Li [46]. L'émission jaune dans des nanotubes de ZnO, déposés par voie chimique a été également attribuée à la présence de  $Zn(OH)_2$  qui est fixé à la surface des nanotubes. Les défauts Anti-sites sont formés lorsque les atomes occupent des faux sites dans le réseau du matériau. Dans le ZnO, les défauts d'oxygène et de zinc anti-site se forment lorsque le zinc occupe la position de l'oxygène ou l'oxygène occupe la position de zinc dans le réseau. Ces défauts peuvent être introduits dans le ZnO par l'irradiation ou par l'implantation ionique. Les transitions à 1,52 eV et 1,77 eV au-dessus de la bande de valence sont attribuées à des niveaux profonds de  $O_{Zn}$  liés [40].

Les défauts extrinsèques jouent également un rôle essentiel dans la luminescence de ZnO. Les émissions ultraviolets (UV) dans le ZnO à 3,35 eV sont généralement liés à une bande d'excitons liés à des défauts extrinsèques, tels que Li et Na qui sont des accepteurs dans le ZnO [38]. L'émission à 2,85 eV est due à des impuretés de cuivre dans le ZnO [53]. L'émission jaune à 2,2 eV a été observée dans les couches minces de ZnO dopé Li et les défauts ont été liés aux atomes de Li, situé à 2,4 eV au-dessous de la bande de conduction [68, 69]. Les éléments tels que Mn, Cu, Li, Fe, et OH sont des défauts extrinsèques communs dans le ZnO et qui sont impliqués dans sa luminescence. Des défauts avec différentes énergies produisent la même couleur, par exemple ZnO:Cu et ZnO:Co qui ont des énergies différentes mais les deux émettent à la couleur verte [64]. L'hydrogène a également un rôle intéressant dans la luminescence de ZnO. C'est un défaut de niveau peu profond établit à 0,03-0,05 eV en dessous de la bande de conduction [70]. L'hydrogène est toujours positif dans ZnO, il a une faible énergie d'ionisation et joue un rôle important en tant que donneur [38, 64]. Les défauts de luminescence et leurs transitions possibles indiquent que le ZnO a un potentiel d'émission de lumière couvrant toute la

région de visible, ce qui lui permet d'être utilisé dans la fabrication et le développement de diodes électroluminescentes blanches.



**Fig.I.10** Représentation schématique de la bande interdite de ZnO avec quelques niveaux de défauts profonds et peu profonds [67, 71].

### I.3.3 Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type  $n$ . Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [72].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de  $10^{-4}$ - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  [73-75]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques.

La résistivité électrique dépend du nombre de porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes. Les auteurs attribuent l'évolution de la mobilité à la différence de taille des cristallites en fonction de la température de dépôt. En effet, lorsque la taille des cristallites augmentent, la densité des joints entre les cristallites diminue et la mobilité des porteurs de charge augmente. A l'opposé, si la taille des cristallites diminue, la diffusion par les joints des cristallites devient prépondérante, et a pour conséquence de diminuer la mobilité des porteurs de charge [76].

Le tableau I.4, présente les différentes propriétés électriques des couches minces de ZnO réalisées par différentes méthodes.

<b>Méthode de dépôt</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>	<b>Type</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\Omega.cm</math>)</b>	<b><math>n_v</math> (<math>cm^{-3}</math>)</b>	<b><math>\mu</math> (<math>cm^2.V^{-1}.s^{-1}</math>)</b>	<b>Réf.</b>
<b>Spray</b>	450	n	$6.00 \times 10^4$	-	-	[77]
	350	n	$2.70 \times 10^3$	$6.80 \times 10^{15}$	0.34	[78]
	450	n	$2.40 \times 10^{-2}$	-	-	[79]
	420	n	$1.35 \times 10^{-2}$	-	-	[80]
<b>Pulvérisation cathodique</b>	-	n	$3.00 \times 10^3$	$2.56 \times 10^{17}$	-	[81]
	150	n	$1.00 \times 10^3$	-	3	[82]
<b>CVD</b>	320	n	$1.25 \times 10^{-1}$	$6.40 \times 10^{18}$	7.86	[83]
	500	n	$3.07 \times 10^{-3}$	$7.41 \times 10^{20}$	1.74	[84]
<b>PLD</b>	400	p	3	$1.60 \times 10^{17}$	12.3	[85]
<b>Evaporation par faisceau électronique réactive</b>	300	n	$5.8 \times 10^{-2}$	-	-	[86]

**Tableau I.4** Propriétés électriques des couches minces de ZnO déposées par différentes méthodes de dépôt [87].

### I.3.3.1 ZnO type n et p

Généralement, la conductivité électrique de type *n* de ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments du groupe 3A (Al, Ga, In... etc.) comme substituant de zinc, ou par les éléments du groupe 7A (F, Br... etc.) comme substituant de l'oxygène [38]. Ces éléments s'incorporent dans le réseau de ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique de ZnO. Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ  $10^{20} cm^{-3}$  a été obtenue pour ZnO dope Al et ZnO dopé Ga [88]. Le ZnO de type *n* a été aussi réalisé en utilisant le Co-dopage par les éléments du groupe 3A et du groupe 7A (F, In).

L'une des difficultés de l'utilisation de ZnO pour des nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est l'obtention du dopage de type *p*, fiable et reproductible [38]. Les éléments du groupe 1A et du groupe 5A sont aussi des

candidats pour ce dopage, mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne sont pas utiles [38]. Le Co-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type  $p$  a été aussi proposé par Ozgur et al. [38]. Les calculs effectués sur la possibilité de dopage de ZnO en type  $p$  ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type  $p$  dans ZnO [89].

#### **I.4 Mélanges à base de ZnO**

Récemment, une stratégie importante pour étendre les applications de dispositifs optoélectroniques à base de ZnO est de fabriquer des alliages ternaires à base de ZnO dans le but d'accorder leurs bandes interdites dans la gamme de longueur d'onde vert bleu et ultraviolet, ce qui favorise l'ingénierie des semi-conducteurs (bande interdite) ainsi que la conception des hétérojonctions [90]. Mélanger ZnO avec d'autres oxydes métalliques appartenant au groupe II, peut donner un matériau ayant une bande interdite continue, allant d'environ 2.3 à 10.6 eV avec la concentration du dopant. Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés pour étudier les alliages ternaires à base de ZnO, notamment  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  [91-96] dont les propriétés optoélectroniques ont été largement étudiées. Pour  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , la séparation entre la structure des phases se produit dans une certaine concentration à cause du grand désaccord entre la structure cristalline wurtzite de ZnO et rocksalt de MgO, CaO et CdO. Mais, malgré que BeO et ZnO ont la même structure wurtzite [97], la fabrication de  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  est entravée par la forte toxicité de BeO.

Dans l'application des alliages à base de ZnO, il est bénéfique pour les cellules solaires lorsqu'un matériau à bande interdite plus large est utilisé sur solaires sous forme de films conducteurs transparents pour améliorer le facteur de transmission dans une gamme de longueur d'onde plus étendue, ce qui augmente l'absorption de la lumière dans les cellules solaires, et par conséquent d'améliorer le rendement de conversion des cellules solaires.

Ohtomo et al. [98] ont proposé l'alliage ternaire MgZnO. Ils ont rapporté que la bande interdite de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , où  $x$  est la fraction atomique, peut être augmentée jusqu'à 3,99 eV à température ambiante lorsque la teneur en Mg est augmentée vers le haut pour  $x = 0,33$ . Les super-réseaux ont été fabriqués en utilisant ZnO et ZnMgO

comme des couches alternées [99, 100]. L'énergie de la bande interdite des films  $Zn_{1-x}Mg_xO$  est facilement contrôlée par le rapport atomique  $Mg/(Mg+Zn)$ . Cependant, la séparation des phases entre ZnO et MgO a été observée lorsque la teneur  $x$  de Mg dépasse 0,36, ceci est due aux différences entre les structures cristallines et au grand désaccord entre les mailles de ZnO et de MgO; spécifiquement, MgO est de structure cubique avec la constante de réseau de 4,22 Å, et ZnO est de structure hexagonale avec a-axe de réseau constante de 3,25 Å [101]. Pour étudier les mécanismes et les performances, les films de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ont été déposés sur des substrats en verre en utilisant la technique sol-gel spin-coating [102]. L'intensité de la luminescence de queue de bande (*Band-Edge Luminescence BEL*) des films  $Zn_{1-x}Mg_xO$  déposés a augmenté jusqu'à 21 fois pour  $Zn_{0.94}Mg_{0.06}O$  et jusqu'à 4 fois pour  $Zn_{0.958}Mg_{0.042}O$  par rapport aux films  $Zn_{0.973}Mg_{0.027}O$ . L'amélioration de l'intensité de BEL de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  avec l'augmentation de la teneur en Mg était liée à la variation de l'efficacité non-radiative et le nombre de défauts liés aux lacunes d'oxygène. En outre, l'augmentation de l'énergie de la bande interdite et de la diminution des défauts liés aux lacunes d'oxygène pourraient être dues à l'augmentation de la teneur en Mg dans les films  $Zn_{1-x}Mg_xO$  [102].

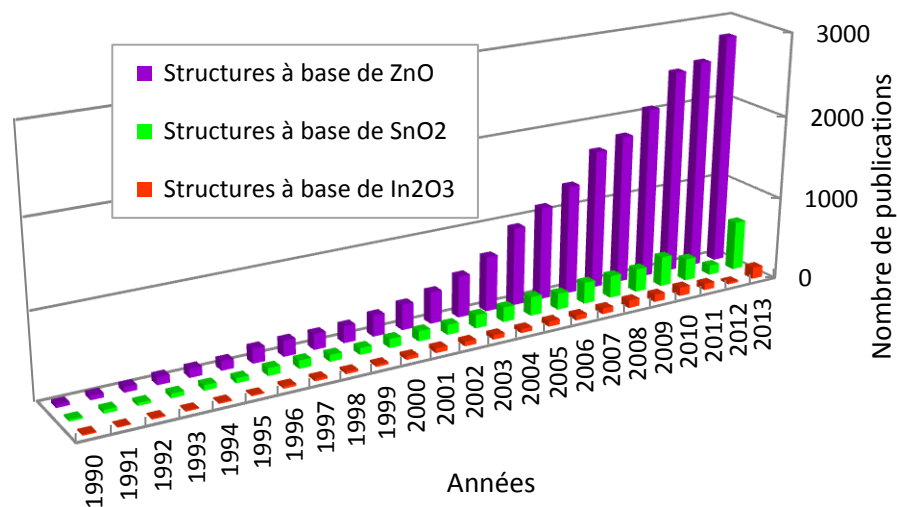
Pour parvenir à une modulation de plus grande largeur de bande interdite que celle mentionnée précédemment, Ryu et al. [91] ont développé l'alliage BeZnO comme matériau prometteur pouvant avoir une bande interdite plus large que celle de ZnO. Compte tenu de la grande différence de taille entre Zn et Be, qui dégrade la qualité cristalline de l'alliage, l'investigation a ensuite été étendue au développement de nouveaux alliages quaternaires ZnBeMgO.

Le chapitre III de cette thèse est consacré à l'étude des mélanges binaires et ternaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il décrit les méthodes de leurs préparations et les techniques de leurs caractérisations, comprenant principalement, la structure et les propriétés optiques et électriques qui sont fondamentales pour un choix approprié des applications technologiques.

## **I.5 Structures à base de ZnO**

Pour situer l'avancée de la recherche dans le domaine des structures à base des oxydes TCO, une étude statistique basée sur les données de *Scopus* retraçant

l'évolution du nombre de publications sur les structures à base de ZnO, SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est illustrée sur la fig.I.11. D'après ces résultats, il apparaît clairement qu'au cours de ces dernières années une intense activité de recherche est concentrée sur les structures à base de ZnO. Cette évolution est peut être justifiée par la tendance de la recherche à développer la technologie de l'électronique transparente qui repose sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) dont le ZnO est le meilleur candidat pour cet objectif.



**Fig.I.11** Evolution du nombre de publications par année sur les structures à base de ZnO, SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Source : SCOPUS].

La jonction *p-n* fabriquée uniquement à partir de TCO est la clé de l'électronique transparente. Ce type de composant, électriquement actif, permettra la fabrication d'un "vitrage fonctionnel" qui transmet la lumière tout en générant de l'électricité grâce à l'absorption des UV [5]. Des avancées scientifiques importantes dans ce domaine ont été réalisées cette dernière décennie, notamment par le groupe de H. Hosono [103] montrant ainsi la faisabilité des diodes à base de jonction la *p-n* transparente inorganique. La première hétérojonction fabriquée uniquement à partir des TCO a été décrite par Kudo et al. [104]. Depuis, plusieurs auteurs ont rapportés la fabrication d'hétérojonctions *p-n* transparentes. Cependant, la présence d'une interface entre les deux matériaux interfère avec les propriétés de redressement et



rend les dispositifs moins efficaces. Afin de pallier à ce problème d'interface, Yanagi et al. [105] ont montré pour la première fois en 2001, la possibilité de fabriquer une homo-jonction transparente à base de  $\text{CuInO}_2$ . A ce jour, les travaux portant sur les composants constitués à base de structure de ZnO sont encore au stade de recherches.

Les homo-structures à base de ZnO sont en progrès significatif au cours des dernières années [106-110]. Au début, leur production commerciale a fait face à un grand défi dû à l'absence d'une technique de croissance de ZnO type  $p$  reproductible, stable et de haute qualité [38]. Bien que l'azote est connu comme le dopant de type  $p$  le plus adéquat, vu sa structure électronique et sa taille atomique, cependant des travaux expérimentaux ont montré que l'azote ne peut pas donner une conductivité de type  $p$  dans le ZnO à cause de la formation de molécules  $\text{N}_2$  substituant l'oxygène [111, 112]. Dans le contexte de développement de ZnO de type  $p$ , Chu et al. [113] et Mandalapu et al. [114] ont rapporté la préparation de dispositifs LED à homo-structure  $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$  avec une couche de ZnO dopé Sb et une autre dopé Ga déposées par MBE sur des substrats de  $n\text{-Si}(100)$ .

La première hétéro-structure à base de ZnO a été réalisée en 1967 par Drapak où le  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été utilisé comme matériau de type  $p$  [115]. Les autres matériaux, tels que,  $p\text{-Si}$  [116-120], SiC [121, 122] GaN [123-128], AlGaN [129], NiO [130], CdTe [131],  $\text{ZnRu}_2\text{O}_4$  [132] et  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  [133, 134] ont été également sélectionnés pour la fabrication des hétéro-structures à base de ZnO.

### **I.5.1 Hétéro-structure ZnO/p-Si**

Une hétéro-structure ZnO/p-Si est constituée par la déposition d'une couche mince de ZnO sur un substrat de silicium type  $p$ . Plusieurs auteurs [135-138] ont travaillé sur cette hétéro-structure où ils se sont basés sur le modèle de diagramme de bandes d'énergies établi par Anderson [139]. Ce modèle propose une expression du courant global traversant l'hétérojonction (équation.I.9). L'interprétation de cette expression permet de déterminer tous les paramètres caractéristiques de l'hétéro-structure. Cependant, sur le plan expérimental, plusieurs difficultés ont été rencontrées dans l'interprétation des résultats dus à la coexistence de différents mécanismes de transport de courant qui traverse l'hétérojonction.

Dans la fig.I.12, nous représentons un schéma du diagramme de bandes de l'hétéro-structure ZnO/p-Si avant contact et après contact sans polarisation [140].

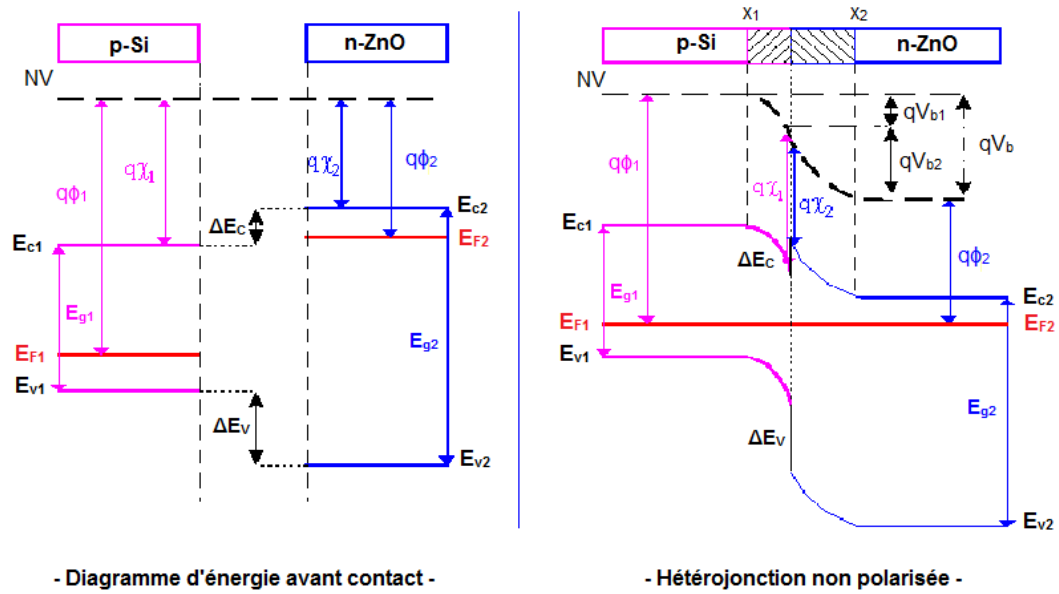


Fig.I.12 Schéma du diagramme de bandes d'une hétérojonction ZnO/p-Si.

Ce type de jonction présente une discontinuité au niveau de l'interface due à la différence d'énergie entre les deux bandes de conduction et de valence, de sorte qu'à l'équilibre le niveau de Fermi doit être aligné dans toute la structure et les deux bandes se raccordent en formant deux marches de potentiel ( $qV_{b1}$ ,  $qV_{b2}$ ).

Dans ce cas, on définit:

$$\Delta E_c = -q(\chi_2 - \chi_1), \quad \Delta E_v = (E_{g2} - E_{g1}) + \Delta E_c, \quad qV_b = qV_{b1} + qV_{b2} = q\phi_1 - q\phi_2$$

où  $q\phi_1$  et  $q\phi_2$  sont les travaux de sortie et  $q\chi_1$  et  $q\chi_2$  sont les affinités électroniques de p-Si et ZnO respectivement.

### Mécanismes de conduction à travers l'hétéro-structure ZnO/p-Si

Les informations sur les mécanismes de conduction peuvent s'obtenir à partir des caractéristiques courant-tension. Dans la région exponentielle et en accord avec le modèle classique de redressement d'une jonction [141] la relation entre la tension appliquée  $V$  et le courant  $I$  peut s'écrire :

$$I = I_S [e^{A.V} - 1] \quad (I.9)$$

où  $I_S$  est le courant de saturation et  $A$  est un coefficient qui généralement dépend de la température ( $A = q/n.k.T$ ).

**Cas (1)** :  $A$  est dépendant de la température ( $A = q/n.k.T$ ) ou  $n = 1$  pour le modèle limité par la diffusion et  $n = 2$  pour le modèle limité par la recombinaison dans la zone de charge d'espace.

**Cas (2)** :  $A$  est indépendant de la température (constant) pour le modèle limité par l'effet tunnel. La densité de courant total, à l'obscurité, est la somme des courants causés par plusieurs mécanismes. De nombreux paramètres comme la qualité de l'interface, le dopage, l'épaisseur, le domaine de température ainsi que la gamme de la tension de polarisation appliquée peuvent faire intervenir d'autres mécanismes.

Les expressions particulières de  $A$  et  $I_S$  dépendent de la nature des mécanismes de transport dominants dans hétérojonctions [142]:

- (a) Si les états présents dans la bande interdite contrôlent le courant par effet tunnel,  $A$  est indépendant de la température [143].  $I_S$  est donné par :

$$I_S \propto e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (I.10)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $E_a$  est l'énergie d'activation.

- (b) Lorsque le courant est due à la recombinaison dans la zone de déplétion,  $A$  est donné par [144]:

$$A = q/n.k.T$$

et  $I_S$  est donné par :

$$I_S \propto e^{\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)} \quad (I.11)$$

où  $q$  est la charge de l'électron,  $n$  est le facteur d'idéalité et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur de la région de recombinaison. La valeur de  $n = 2$  est obtenue uniquement pour un niveau de recombinaison

situé exactement au milieu du gap et possédant une section efficace de capture et d'émission identique pour les électrons et pour les trous.

(c) Pour les courants de diffusion le terme  $A$  et  $I_s$  peuvent s'exprimer comme :

$$A = q/kT$$

$$I_s \propto e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad (I.12)$$

(d) les courants thermoïoniques sont décrits par l'expression générale :

$$I_s \propto C.T[e^{-\frac{\phi_b}{kT}}] \quad (I.13)$$

où  $\phi_b$  est la hauteur de la barrière par-dessus de laquelle se fait l'émission.  
 $C$  est une constante.

## I.6 Quelques applications de ZnO

A cause de la diversité de ses propriétés physico-chimiques, l'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreux domaines. Il joue un rôle très important dans une large gamme d'applications, allant de pneus à la céramique, de produits pharmaceutiques à l'agriculture, de l'optoélectronique aux produits chimiques. La fig.I.13 montre la consommation mondiale d'oxyde de zinc par région [145].

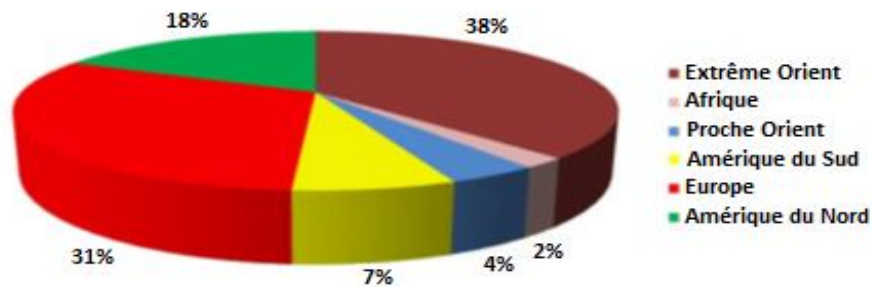


Fig.I.13 Consommation mondiale d'oxyde de zinc.

Dans le domaine de l'optoélectronique qui nous intéresse, toutes les applications correspondent à une thématique en forte émergence : l'électronique transparente. L'application de ZnO dans ce contexte est déjà largement industrialisée, on le trouve dans de nombreux dispositifs tels que [146, 147]: les écrans plats, les

panneaux photovoltaïques, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ...etc (Fig.I.14).



**Fig.I.14** Illustration de quelques applications de ZnO.

Le développement de ZnO dans ce domaine peut être divisé en trois générations:

- ✓ La première génération de dispositifs correspond à l'utilisation passive de ZnO est l'électro fax copy.
- ✓ Aujourd'hui avec le développement de ce matériau, une seconde génération apparaît, rendant possible la fabrication des électrodes transparents entrant dans la fabrication des cellules solaires ou encore de capteurs à gaz et de catalyseurs. Ces applications permettent d'envisager dans un futur proche une nouvelle génération de dispositifs transparents tels que des vitrages éclairants.
- ✓ le développement de ZnO nanostructuré et ZnO de type  $p$  conduira certainement à une troisième génération de dispositifs constitués de jonctions  $p-n$  transparentes toutes inorganiques comme : les diodes LED (*Light-Emitting Diode*), les biocapteurs et la spintronique. Nous pouvons ainsi envisager la fabrication de circuits électroniques et d'applications combinant toutes les fonctionnalités de l'électronique actuelle et les propriétés de transparence.

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I**

---

- [1] P. F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg (1996) 399.
- [2] J. T. Littleton, US Patent, 2118795 (1938).
- [3] H. A. McMaster, US Patent, 2429420 (1947).
- [4] A. Thelen, H König, Naturwissenschaften, 43 (1956) 297-298.
- [5] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature, 389 (1997) 939-942.
- [6] M. LALANNE, "Etude de phases de lafossite  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ : vers de nouveaux TCO de type p", Thèse Doct., Univ. Toulouse III – Paul Sabatier, France (2010).
- [7] S. Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley & Sons Ltd (2005).
- [8] P. Drude, Ann. Phys., 3 (1900) 369-402.
- [9] NanoMarkets "New Opportunities in the transparent Conductor Market" (2010).
- [10] NanoMarkets "Smart Windows Markets: 2014-2021" (2013).
- [11] G. Haacke, J. Appl. Phys., 47 (1976) 4086-4089.
- [12] U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy, M. F. Escola, F. Atamny, Surf. Coat. Technol., 200 (2006) 5751-5759.
- [13] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, Thin Solid Films, 516 (2008) 5052-5056.
- [14] T. Minami, Y. Takeda, S. Takata, T. Kakumu, Thin Solid Films, 308-309 (1997) 13-18.
- [15] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, S. Takata, Thin Solid Films, 317 (1998) 326-329.
- [16] Jr. R. Mamazza, D.L. Morel, C. S. Ferekides, Thin Solid Films, 484 (2005) 26-33.
- [17] A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, M. Okuda, Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) L 56-L 59.
- [18] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, R. Martins, Thin Solid Films, 427 (2003) 401-405.
- [19] K. DAOUDI, "Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel", Thèse Doct., Univ. Claude Bernard-Lyon 1, France (2002).
- [20] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl.Phys. 34 (2001) 3097-3108.

- [21] H. Morkoç and Ü. Özgür, "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology", Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [22] N. Ho kim, H. Wookim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938-943.
- [23] International Center of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File NO° 36-1451.
- [24] Y. Q. Fu, J.K. Luo, X.Y. Du, A.J. Flewitt, Y. Li, G.H. Mark, A.J. Walton, W.I. Milne, *Sensors and Actuators B* 143 (2010) 606–619.
- [25] Z. SOFIANI, "Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO", Thèse Doct., Univ. d'Ibn Tofail, Maroc (2007).
- [26] A. MOSBAH, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc", Thèse Doct., Univ. des frères Mentouri Constantine, Algérie (2009).
- [27] W. L. Bond, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 1674-1677.
- [28] Y. S. Park and J. R. Schneider, *J. Appl. Phys.*, 39 (1968) 3049-3052.
- [29] S. BROCHEN "Propriétés électriques du ZnO nanocristallin", Thèse Doct., Univ. de Grenoble, France (2012).
- [30] D. Zhang, Y. He, C.Z. Wang, *Opt. Laser Technol.*, 42 (2010) 556-560.
- [31] G. B. Palmer, K. R. Poepelmeier and T. O. Mason, *J. Sol. St. Chem.* 134 (1997) 192-197.
- [32] G. B. Palmer, K. R. Poepelmeier and T. O. Mason, *Chem. Mater.* 9 (1997) 3121-3126.
- [33] C. A. Hoel, T. O. Mason, J-F. Gaillard and K. R. Poepelmeier, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 3569–3579.
- [34] F. Ynineb, A. Hafdallah, M. S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 2021–2027.
- [35] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 1237-1239.
- [36] C .X. Xu, G.P. Zhu, J. Kasim, S.T. Tan, Y. Yang, X. Li, Z.X. Shen, X.W. Sun, *Current Applied Physics*, 9 (2009) 573–576.
- [37] C. Jagadish and S. J. Pearton, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", Elsevier Ltd., (2006).
- [38] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Take, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 041301, 1-103.
- [39] A. B. Djuricic and Y. H. Leung, *Small*, 2 (2006) 944-961.
- [40] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, 76 (2007) 165202, 1-22.
- [41] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, and T.Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 550-552.
- [42] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, *Science* 137 (1962) 993-993.

- [43] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 1660-1665.
- [44] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 3141-3147.
- [45] J. Zhong, A. H. Kitati, P. Mascher, and W. Puff, *J. Electro. Chem. Soc.*, 140 (1993) 3644-3649.
- [46] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurusic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, and W. K. Chan, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 1601-1603.
- [47] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Edn.* 42 (2003) 3031-3034.
- [48] F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look, and G.C. Farlow, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 085206, 1-11.
- [49] X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H. C. Ong, and S. Yang, *J. Cryst. Growth*, 252 (2003) 275-278.
- [50] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.*, 54 (1992) 35-42.
- [51] E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 1188-1195.
- [52] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, and M. Koyano, *Japan. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) 481-485.
- [53] R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.*, 23 (1969) 579-581.
- [54] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng and J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 5923-5925.
- [55] Q. X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H. M. Zhong, W. Lu, and J. H. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 211912, 1-3.
- [56] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 403-405.
- [57] D. C. Reynold, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morkoc, *Sol. Stat. Comm.* 101 (1997) 643-646.
- [58] M. Liu, A. H. Kiati, and P. Mascher, *J. Lumin.* 54 (1992) 35-42.
- [59] F. A. Kroger, and H. J. Vink, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 250-252.
- [60] P. H. Kassai, *Phys. Rev.*, 130 (1963) 989-995.
- [61] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 2287-2294.
- [62] S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, *J. Cryst. Growth*, 260 (2004) 1-6.
- [63] M. Willander, O Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J. Z. Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. C. Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard and D. L. Si Dang, *Nanotechnology*, 20 (2009) 332001, 1-40.
- [64] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244 (2007) 3027-3073.
- [65] T. M. Borseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao and M. Willander, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 262112, 1-3.



- [66] P. Klason, T. M. Borseth, Q. X. Zhao, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, and M. Willander, *Sol. Stat. Commun.*, 145 (2008) 321-326.
- [67] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009) 013502, 1-5.
- [68] D. Zwingel, *J. Lumin.*, 5 (1972) 385-405.
- [69] O. F. Schirmer, and D. Zwingel, *Sol. Stat. Commun.*, 8 (1970) 1559-1563.
- [70] C. G. van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 1012-1015.
- [71] N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur, and M. Willander, *Nanoscale Research Letters.*, 6 (2011) 130, 1-7.
- [72] A. MOUSTAGHFIR, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", Thèse Doct., Univ. Blaise Pascal, France (2006).
- [73] X. L. Xu, S. P. Lau, J. S. Chen, Z. Sun, B. K. Tay, J. W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc.*, 4 (2001) 617-620.
- [74] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.*, 13 (1999) 239-247.
- [75] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films*, 473 (2005) 49-53.
- [76] L. YANG, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu", Thèse Doct., Univ. du littoral côte d'opale, France (2012).
- [77] A. Zaier, F. Oum Elaz, F. Lakafif, A. Kabir, S. Boudjadar, M. S. Aida, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12 (2009) 207-211.
- [78] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, *Physica B*, 405 (2010) 2226-2231.
- [79] T. V. Vimalkumar, N. Pornima, C. SudhaKantha, K.P. Vijayakumar, *Materials Science and Engineering B*, 175 (2010) 29-35.
- [80] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 7844-7848.
- [81] J. T. Luo, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2177-2181.
- [82] H. Kawamura, H. Yamada, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai, *Vacuum*, 74 (2004) 567-570.
- [83] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, *Physica B*, 401-402 (2007) 399-403.
- [84] S. T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, *Journal of Crystal Growth*, 281 (2005) 571-576.
- [85] 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) 79-84.

- [86] R. Al Asmar, G. Ferblantier, J. L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, A. Foucaran, *Microelectronics Journal*, 36 (2005) 694-699.
- [87] A. DOUAYAR, "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)", Thèse Doct., Univ. Mohammed V, Maroc (2013).
- [88] M. Lorenz, E. Kaidashev, H. V. Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, *Solid-State Electron* 47 (2003) 2205-2209.
- [89] A. Kobayashi, O. F. Sankey, J. D. Dow, *Phys. Rev. B*, 28(2) (1983) 946-956.
- [90] K. Li, Z. Ding, D. Xue, *Funct. Mater. Lett.*, 3 (2010) 241-244.
- [91] Y. R. Ryu, T.S. Lee, J.A. Lubguban, A.B. Corman, H.W. White, J.H. Leem, M.S. Han, Y.S. Park, C.J. Youn, W.J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 052103, 1-2.
- [92] S. F. Ding, G. H. Fan, S. T. Li, K. Chen, B. Xiao, *Physica B*, 394 (2007) 127-131.
- [93] X. Chen, J. Kang, *Semicond. Sci. Technol.*, 23 (2008) 025008, 1-6.
- [94] A. Schleife, M. Eisenacher, C. Rodl, F. Fuchs, J. Furthmuller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 245210, 1-15.
- [95] S. Nazir, N. Ikram, B. Amin, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, *J. Phys. Chem. Solids*, 70 (2009) 874-880.
- [96] X. F. Fan, H.D. Sun, Z. X. Shen, J.L. Kuo, Y. M. Lu, *J. Phys.: Condens. Matter*, 20 (2008) 235221, 1-9.
- [97] Y. Duan, H. Shi, L. Qin, *Phys. Lett. A*, 372 (2008) 2930-2933.
- [98] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 2466-2468.
- [99] A. Ohtomo, M. Kawasaki, I. Ohkubo, H. Koinuma, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 980-982.
- [100] A. Ohtomo, K. Tamura, M. Kawasaki, T. Makino, Y. Segawa, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, Y. Matsumoto, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 2204-2206.
- [101] O. Madelung, "Semiconductors: Data Handbook", 3rd Ed. Springer, New York (2003).
- [102] Y. J. Lin, P.H. Wu, C. L. Tsai, C. J. Liu, C. T. Lee, H. C. Chang, Z. R. Liu, and K. Y. Jeng, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 41 (2008) 125103, 1-5.
- [103] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bull.*, 25 (2000) 28-36.
- [104] A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, Y. Yano, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 2851-2853.
- [105] H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, *Solid State Commun.*, 121 (2002) 15-18.

- [106] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 42-46.
- [107] Y. L. Wang, H. S. Kim, D. P. Norton, S. J. Pearton and F. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 112101, 1-3.
- [108] X. W. Sun, B. Ling, J. L. Zhao, S. T. Tan, Y. Yang, Y. Q. Shen, Z. L. Dong and X. C. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 133124, 1-3.
- [109] Y.-S. Choi, J.-W. Kang, D.-K. Hwang, and S.-J. Park, *IEEE Trans. Electron Devices*, 57 (2010) 26-41.
- [110] D.-K. Hwang, M.-S. Oh, J.-H. Lim, and S.-J. Park, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 387-412.
- [111] Y. Cui and F. Bruneval, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 042108, 1-3.
- [112] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 252105, 1-3.
- [113] S. Chu, J. H. Lim, L. J. Mandalapu, Z. Yang, L. Li, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 152103, 1-3.
- [114] L. J. Mandalapu, Z. Yang, F. X. Xiu, D. T. Zhao, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 092103, 1-3.
- [115] I. T. Drapak, *Semiconductors*, 2 (1968) 624-625.
- [116] X. D. Chen, C. C. Ling, S. Fung, C. D. Beling, Y. F. Mei, R. K. Y. Fu, G. G. Siu, and P. K. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 132104, 1-3.
- [117] G. Xiong, J. Wilkinson, S. Tuzemen, K. B. Ucer, and R. T. Williams, *Proc. SPIE*, 4644 (2002), 256-262.
- [118] I. S. Jeong, J. H. Kim, and S. Im, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 2946-2948.
- [119] S. E. Nikitin, Y. A. Nikolaev, I. K. Polushina, V. Y. Rud, Y. V. Rud, and E. I. Terukov, *Semiconductors*, 37 (2003) 1291-1295.
- [120] N. H. Alvi, M. Riaz, G. Tzamalīs, O. Nur, and M. Willander, *Solid-State Electronics*, 54 (2010) 536-540.
- [121] Y. A. Alivov, Ü. Özgür, S. Dogan, D. Johnstone, V. Avrutin, N. Onojima, C. Liu, J. Xie, Q. Fan, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 241108, 1-3.
- [122] C. Yuen, S. F. Yu, S. P. Lau, Rusli, and T. P. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 241111, 1-3.
- [123] H. Asil, E. Gür, K. Çmar, and C. Coşkun, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 253501, 1-3.
- [124] Q. Qin, L. Guo, Z. Zhou, H. Chen, X. Du, Z. Mei, J. Jia, Q. Xue, and J. Zhou, *Chin. Phys. Lett.*, 22 (2005) 2298-2301.
- [125] C.-S. Ku, J.-M. Huang, C.-Y. Cheng, C.-M. Lin and H.-Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 181915, 1-3.
- [126] Q.-X. Yu, B. Xu, Q.-H. Wu, Y. Liao, G.-Z. Wang, R.-C. Fang, H.-Y. Lee, C.-T. Lee, and C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4713-4715.

- [127] A. Bakin, A. Behrends, A. Waag, H.-J. Lugauer, A. Laubsch, and K. Streubel, *Proc. IEEE*, 98 (2010) 1281-1287.
- [128] D.-J. Rogers, F.-H. Teherani, A. Yasan, K. Minder, P. Kung and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 141918, 1-3.
- [129] Y.-I. Alivov, E.-V. Kalinina, A.-E. Cherenkov, D.-C. Look, B.-M. Ataev, A.-K. Omaev, M.-V. Chukichev, and D.-M. Bagnall, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4719-4721.
- [130] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1029-1031.
- [131] J.-A. Aranovich, D. Golmayo, A.-L. Fahrenbruch, and R.-H. Bube, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 4260-4268.
- [132] H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 823-825.
- [133] H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 475-477.
- [134] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 3547-3550.
- [135] S. Hussain, C. Cao, G. Nabi, W.-S. Khan, Z. Usman, T. Mahmood, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 8342– 8346.
- [136] B. Gupta, A. Jain and R.M. Mehra, *J. Mater. Sci. Technol.*, 26(3) (2010) 223-227.
- [137] S. Mridha and D. Basak, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 083102, 1-5.
- [138] H. Sun, Q.-F. Zhang, J.-L. Wu, *Nanotechnology*, 17 (2006) 2271-2274.
- [139] H. MATHIEU, H. Fanet, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", Ed. DUNOD, (2009).
- [140] J.-P. COLINGE, C.-A. Colinge, "Physics of semiconductor devices", Ed. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, (2002).
- [141] S. M. SZE, "Physics of Semiconductor Devices", Ed. Wiley, New York, (1981).
- [142] N. ZEBBAR, "Elaboration et caractérisation de couches minces et d'hétéro-structures à base de ZnO", Thèse Doct., Univ. USTHB, Algérie (2010).
- [143] H. Bayhan, A.-S. Kavasoglu, *Solid-State Electronics*, 49 (2005) 991-996.
- [144] A.-G. MILNES and G.-L. Feucht. "Heterojunctions and metal-Semiconductors junctions", Ed. ACADEMIC PRESS, New York and London (1972).
- [145] A. K.-Radzimska and T. Jesionowski, *Materials*, 7 (2014) 2833-2881.
- [146] K.-L. Chopra, S. Major, D.-K. Panday, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1-46.
- [147] J.-B. Baxter, A.-M. Walker, K. van Ommering and E.-S. Aydil, *Nanotechnology*, 17 (2006) 304-312.

# CHAPITRE II

## TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES A BASE DE ZnO

---

*Dans ce chapitre nous présenterons en détail :*

*Dans la partie A, l'ensemble des méthodes de caractérisations exploitées dans cette étude tels que les appareils de mesures par: profilométrie, diffraction des rayons X, microscopie à force atomique, microscopie électronique à balayage, spectroscopie UV-visible et la photoluminescence à température ambiante. Ainsi que les dispositifs ayant servi aux mesures de; (i) la conductivité électrique et (ii) les caractéristiques I-V et C-V des échantillons.*

*La partie B est consacrée à l'élaboration des couches minces de ZnO. En premier lieu, on décrit la technique de dépôt adoptée (Spray pyrolyse ultrasonique), ensuite on détaillera la procédure et les conditions de l'élaboration des couches des mélanges et d'hétéro-structures à base de ZnO.*

---

## PARTIE A : METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES A BASE DE ZnO

---

La caractérisation des échantillons élaborés et étudiés dans le cadre de cette thèse a été divisée en deux étapes :

- ❖ La première regroupe les caractérisations UV visible, électriques et morphologique par la Microscopie électronique à Force Atomique (AFM), effectuées au niveau du laboratoire LCMI de l'université des frères Mentouri – Constantine et à l'université Ferhat ABBAS Sétif 1.
- ❖ La deuxième étape a été réalisée au niveau du centre de compétences *MiNaLor* (Plateforme pour les **M**icro et **N**anotechnologie en **L**orraine) de l'Institut Jean Lamour (IJL) à l'université de Lorraine, et qui consiste aux mesures des épaisseurs par profilométrie, la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Photoluminescence (PL) à température ambiante.

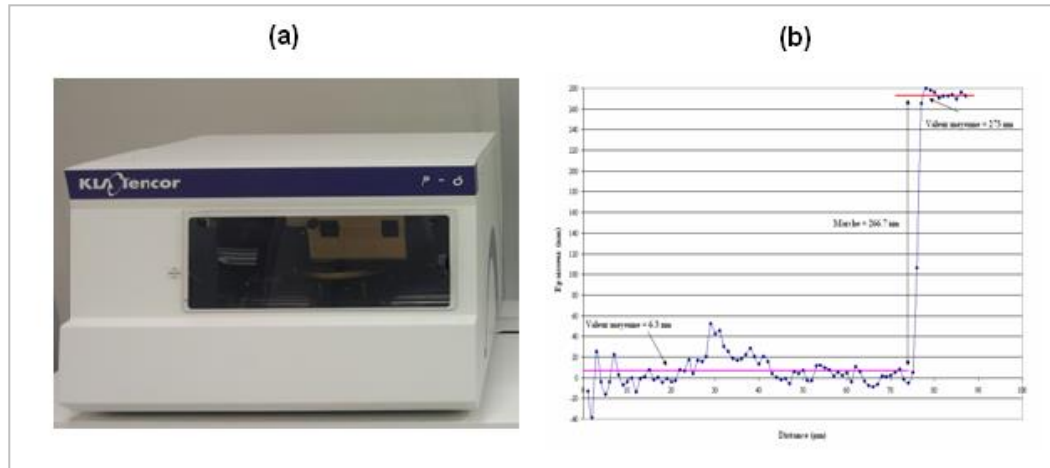
### **II.A.1 Mesure de l'épaisseur**

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur. Il est indispensable de préciser la valeur de celle-ci en premier lieu car plusieurs propriétés physiques y sont fortement dépendantes.

#### **II.A.1.1 Par profilométrie**

Un profilomètre de surface de type *KLA-TENCOR P6* (Fig.II.1(a)) a été utilisé pour les mesures des épaisseurs de nos échantillons. Ce système permet de mesurer l'épaisseur de la couche à partir d'une marche qui différencie la position celle-ci par rapport à celle du substrat. Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) est amené au contact de la surface. Après avoir fixé la distance à parcourir  $L$ , la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet (variant respectivement de 1 à 40 mg pour les surfaces douces ou dures), les

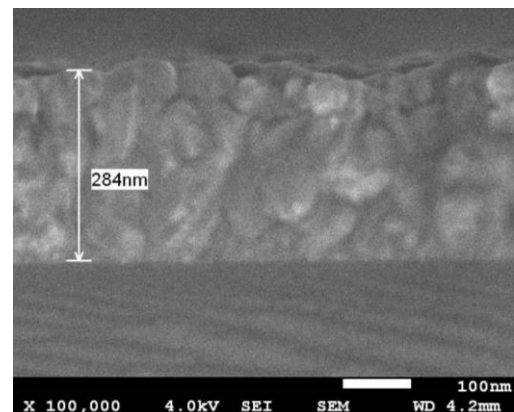
déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon. Un exemple de mesure prise par profilométrie est présenté sur la fig.II.1(b).



**Fig.II.1** (a) Profilomètre de type KLA-TENCOR P6, (b) La mesure effectuée [Univ. de Lorraine, Nancy-France].

### II.A.1.2 Par MEB (Cross section)

Des observations réalisées par un MEB-FEG ont permis de mesurer les épaisseurs moyennes de nos échantillons de manière directe (fig.II.2).



**Fig.II.2** : Exemple de mesure d'épaisseur par MEB (Cross section) d'un échantillon de ZnO:2% In/p-Si.

## **II.A.2 Caractérisation structurelle**

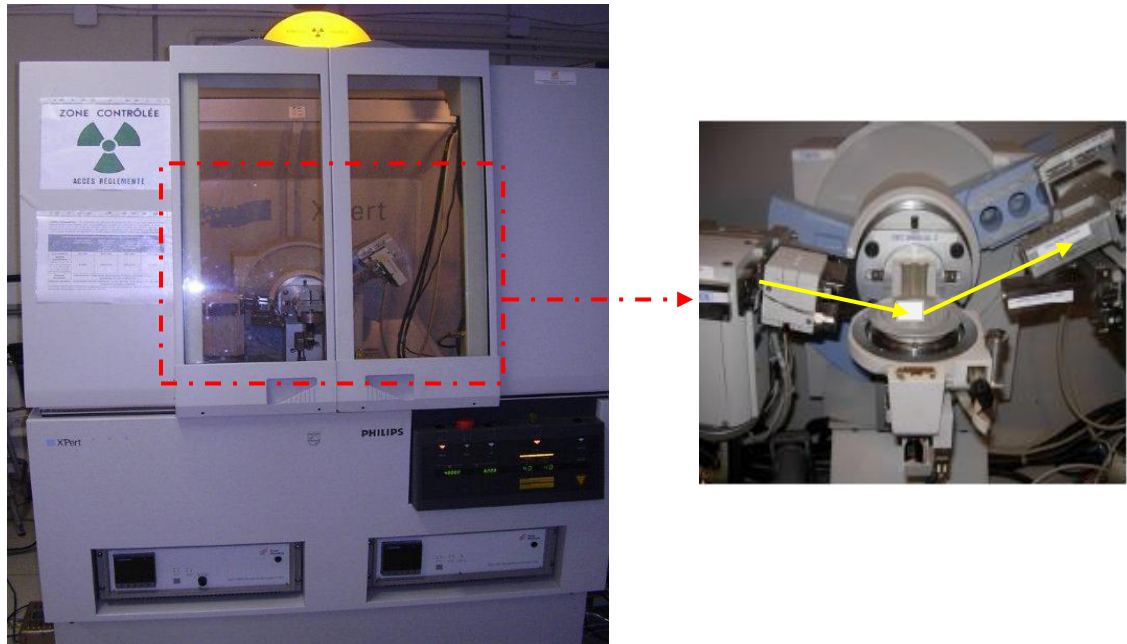
Cette partie est basée sur les résultats de la diffraction des rayons X, a pour but d'identifier les phases présentes dans les couches minces, de préciser la structure, les directions de croissance cristallographiques et la taille des cristallites dans nos films.

### **II.A.2.1 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

Les spectres DRX de nos films sont obtenus à partir d'un diffractomètre *X'PertPro MPD* de la marque *Pananalytical* (fig.II.3). Il est équipé d'un tube à rayons X en cuivre et d'un détecteur rapide *X'Celerator*. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes, un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de  $2\theta$ . La radiation X utilisée est la raie  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  ayant une longueur d'onde de  $1.541 \text{ \AA}$ . L'intervalle de balayage pour les spectres présentés dans ce manuscrit est :  $2\theta$  entre  $[20^\circ, 70^\circ]$ .





**Fig.II.3** Diffractomètre de type (X'PertPro MPD) [Univ. de Lorraine, Nancy-France].

La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

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

avec :

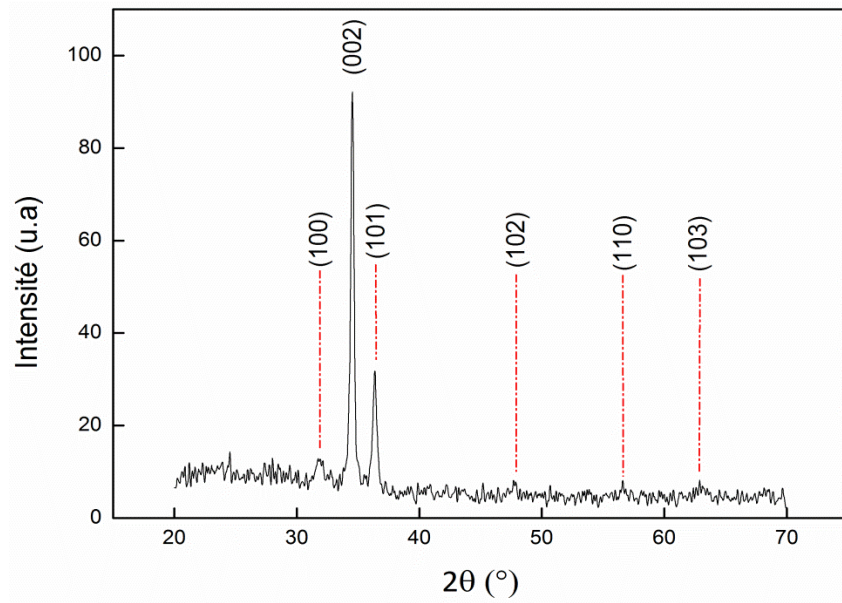
$d_{(hkl)}$  [Å]: Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice  $(hkl)$ .

$\theta$  [°]: Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$ : Ordre de la réfraction.

$\lambda$  [Å]: Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Le spectre DRX d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la Fig.II.4 [1]. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différentes raies de diffraction mesurées sur nos échantillons de ZnO.



**Fig.II.4** Spectre typique de diffraction des rayons-X (XRD) d'une couche mince de ZnO.

Un traitement des diagrammes est effectué après la mesure : retrait du bruit de fond, soustraction de l'influence de la raie  $\text{Cu}_{\alpha 2}$  pouvant entraîner des dédoublements des pics, etc. Par ailleurs, en mesurant la largeur des pics à mi-hauteur (FWHM), il est possible de comparer la taille moyenne des cristallites composant les couches étudiées. Pour ce calcul, nous avons utilisé la formule de Debye Scherrer [2]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

où :

$D$  [Å]: Taille moyenne des cristallites.

$\beta$  [rad]: Largeur à mi-hauteur.

$\theta$  [°]: Angle de diffraction.

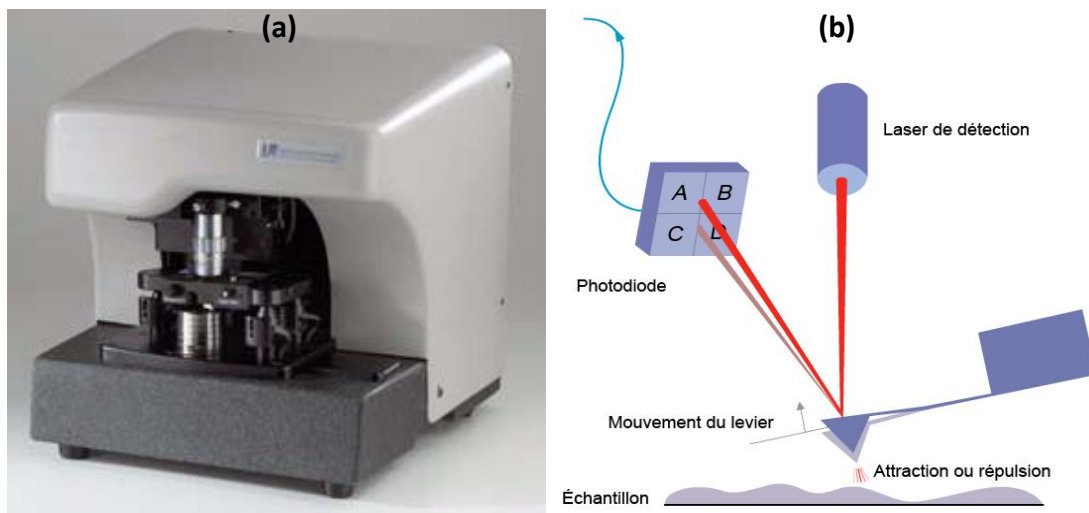
$\lambda$  [Å]: Longueur d'onde de la raie  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ .

### II.A.3 Caractérisation de la morphologie de surface et composition des films

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique et qualitative des couches minces de ZnO. Parmi ces méthodes, nous décrivons brièvement celles que nous avons utilisées.

### II.A.3.1 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [3]. Le principe de l'AFM repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre une pointe atomique de rayon de courbure très faible (de 5 à 20 nm) fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface de l'échantillon (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). Le mouvement de la pointe, engendré par la variation des forces, est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé sur la face supérieure du levier, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes (fig.II.5).



**Fig.II.5** (a) Microscope à force atomique (AFM) utilisé [Univ. Ferhat Abbas, Sétif 1].  
(b) Principe de mesure d'un microscope AFM.

La pointe montée sur son levier est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut ainsi être positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon ( $x, y$ ) ou perpendiculairement à celui-ci (selon  $z$ ), avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique. Le balayage en ( $x, y$ ) peut aller de quelques nanomètres à 140  $\mu m$ . La sensibilité en  $z$  étant de la fraction de nanomètre et le déplacement en  $z$  peut aller jusqu'à 3,7  $\mu m$ . Le mode de fonctionnement de l'AFM le plus commun est la mesure topographique ou de contact. Dans ce cas précis, la pointe en contact de l'échantillon, effectue un balayage dans le plan ( $x, y$ ). Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en

réajustant continuellement la position en  $z$  de la pointe pour tenir compte des aspérités présentes à la surface du substrat. En final, le fichier des positions en  $z$  permet de reconstruire la topographie du substrat et de donner des images de la surface des échantillons [4]. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces.

### **II.A.3.2 Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et l'étude de la qualité optique des surfaces des couches minces. La morphologie de nos couches minces a été observée avec un microscope électronique à balayage de type *FEG 7600F JEOL* (fig.II.6). Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (*quelques dizaines de kV*). Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de la température locale, vibration du réseau. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine l'agrandissement de l'image.



**Fig.II.6** MEB de type FEG 7600F JEOL [*Univ. de Lorraine, Nancy-France*].

Les photographies MEB présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface. Les couches analysées sont des TCO fines, aucun traitement préalable des échantillons n'a été réalisé.

Pour étudier qualitativement la composition de nos échantillons, nous avons utilisé la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) associée à notre MEB.

#### **II.A.4 Caractérisation optique**

La caractérisation optique permet d'étudier la structure des bandes et les défauts présents dans nos films. On peut distinguer deux types de techniques optiques:

- Les techniques qui analysent une propriété optique du matériau telles que ; les mesures de la transmittance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déduire l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- Les techniques qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photoluminescence.

### II.A.4.1 Spectroscopie UV-visible

Les spectres de transmission ont été réalisés avec un spectromètre UV-Vis de type *UV-3101 PC-SHIMADZU*. Il est constitué de lampes comme sources lumineuses qui couvrent toute la gamme de longueur d'onde entre l'UV et le proche IR, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée (Fig.II.7). La gamme spectrale explorée s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200$  jusqu'à  $800 \text{ nm}$  avec une résolution de  $5 \text{ nm}$ .

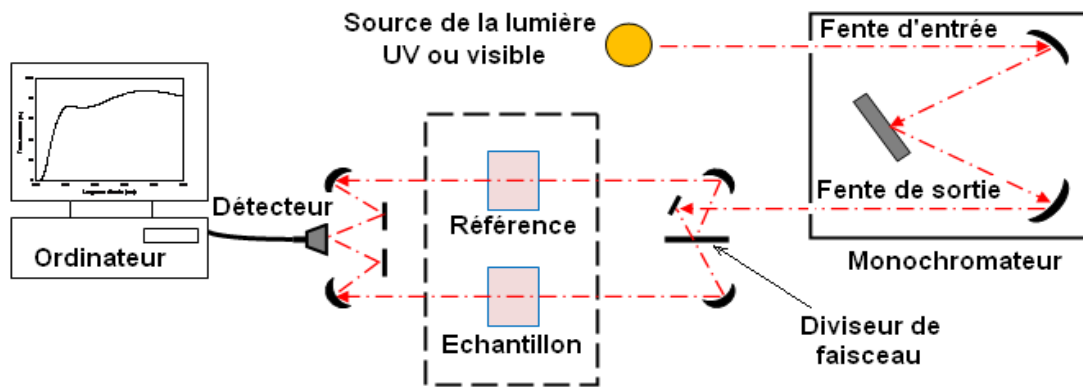
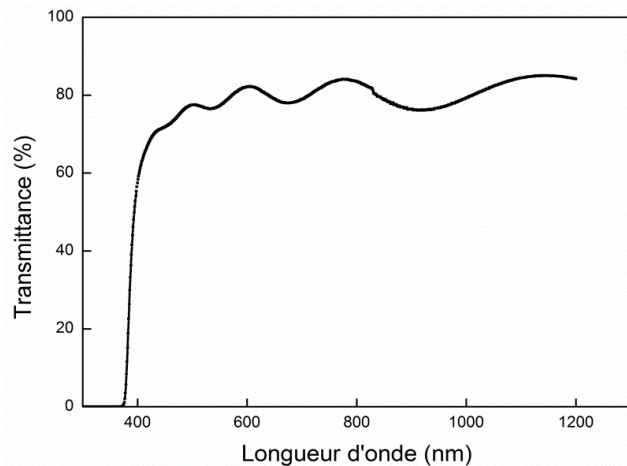


Fig.II.7 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Le graphique de la fig.II.8 donne l'exemple d'un spectre typique de transmission d'un dépôt d'oxyde de zinc.  $T$  étant défini comme la valeur de la moyenne de la transmission dans le domaine du visible, *i.e.* de  $400 \text{ nm}$  à  $800 \text{ nm}$ . Dans cet exemple,  $T$  est de l'ordre de  $80 \%$ .



**Fig.II.8** Spectre typique de transmittance d'une couche d'oxyde de zinc.

D'après les lois de l'optique, on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $cm^{-1}$ ) en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent connue par la loi de Beer [5]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (II.3)$$

Si on exprime la transmittance  $T$ , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T (\%)}\right) \quad (II.4)$$

où :  $d$  [cm]: l'épaisseur de la couche et  $T$  [%] sa transmittance optique.

En général, le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde, toutefois il reste sensiblement constant dans le domaine visible (Cf. fig.II.9). Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, la formule reliant l'énergie de la bande interdite  $E_g$  au coefficient d'absorption  $\alpha$  pour une transition directe est:

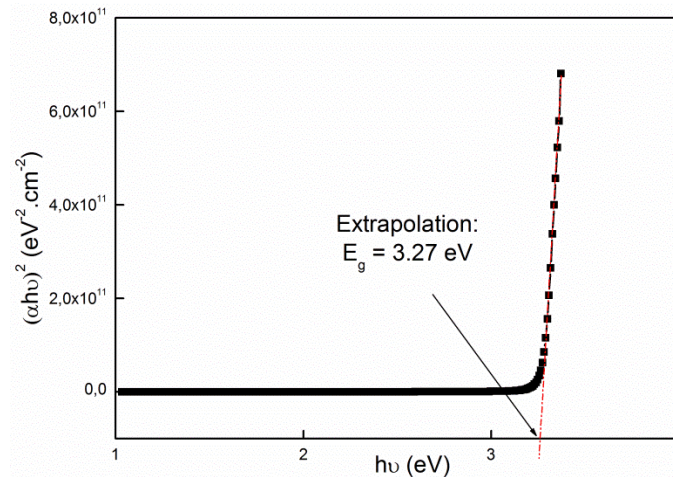
$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (II.5)$$

$A$  : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$  [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, et l'intersection du prolongement de la tangente à la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses  $h\nu$  donne la valeur de  $E_g$ , (Fig.II.9).



**Fig.II.9** Energie du gap optique d'une couche mince de ZnO déduite par extrapolation de la droite.

#### II.A.4.2 Photoluminescence

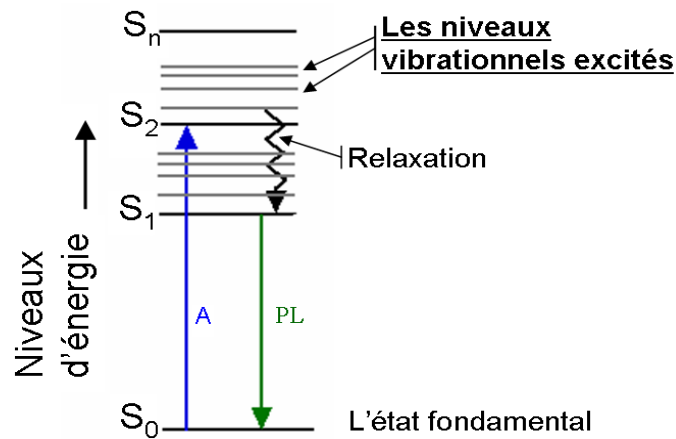
La photoluminescence (PL) est une technique optique permettant de caractériser les semi-conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence.

La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs s'effectue entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres de photoluminescence (les émissions) sont plus faibles que, l'énergie de la bande interdite. Les excitons d'un défaut lié (*Defect-bound excitons*) possèdent également une faible énergie d'émission.



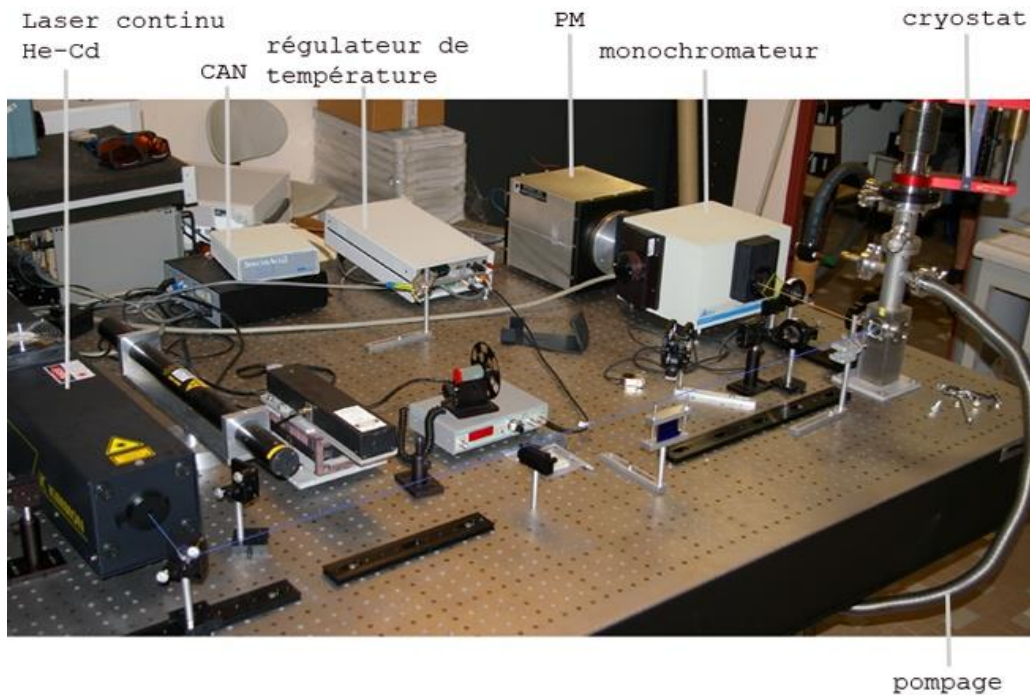
En effet, si les excitons sont liés par un niveau profond créé par un défaut localisé, on peut alors observer une émission d'un niveau créé au milieu de la bande interdite. La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [6].

Le diagramme d'un processus d'émission directe, d'un semi-conducteur (à large bande interdite) dopé  $n$ , est présenté sur la fig.II.10.



**Fig.II.10** Schéma de diagramme du principe de la photoluminescence.

Dans ce travail de thèse, un laser du type *He-Cd* est utilisé avec une longueur d'onde de  $325 \text{ nm}$  ( $E = 3.82 \text{ eV}$ ). La fig.II.11, ci-dessous, illustre le dispositif d'acquisition des spectres PL de nos échantillons.



**Fig.II.11** Dispositif expérimental utilisé dans les mesures de PL dans les domaines visible et infrarouge [Univ. de Lorraine, Nancy-France].

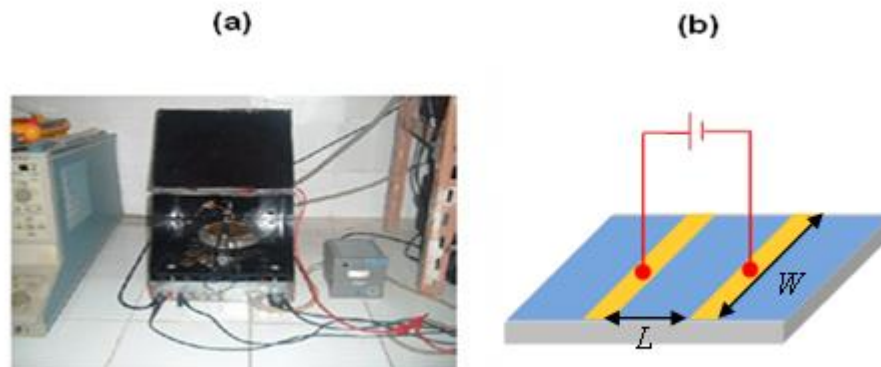
## II.A.5 Caractérisation électrique

La caractérisation électrique permet de donner une idée sur les types d'applications de nos échantillons, à partir des propriétés telles que : la conductivité électrique, la concentration des porteurs de charge, les caractéristiques courant-tension ( $I-V$ ) et capacité-tension ( $C-V$ ) des hétéro-structures ZnO/p-Si et ZnO:In/p-Si.

### II.A.5.1 Technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes en structure coplanaire. Deux électrodes métalliques en Or séparées par une distance inter-électrodes valant  $2\text{ mm}$  (fig.II.12 (b)) sont déposés par pulvérisation (*Edward sputter coter S 150B*) sur l'échantillon formé par un substrat en

verre et la couche. Une tension variable ( $V$ ) est appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant ( $I$ ) mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre *KEITHLEY 617*.



**Fig.II.12** (a) Technique des deux points, [LCMI, Univ. des frères Mentouri – Constantine].  
(b) Principe de mesure électrique par la technique des deux points.

La caractéristique courant-tension ( $I = f(V)$ ) est obtenue par la variation de la tension de polarisation de  $0 - 20 V$ . La mesure de la pente de la courbe courant-tension conduit à la valeur de la résistance, à partir de la loi d'Ohm :

$$V = R.I \quad (II.6)$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes  $L$ , l'épaisseur de la couche  $d$  et la largeur de l'électrode  $w$ ), La conductivité  $\sigma$  est reliée à ces paramètres par la relation suivante:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \left( \frac{L}{S} \right) = \frac{1}{R} \left( \frac{L}{W \cdot d} \right) \quad (II.7)$$

$\sigma$  [ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]: Conductivité électrique du film.

$R$  [ $\Omega$ ]: Résistance électrique du film.

$W$  [ $cm$ ]: Largeur de l'électrode.

$D$  [ $cm$ ]: Epaisseur du film.

$L$  [ $cm$ ]: Distance entre les deux électrodes.

$S$  [ $cm^2$ ]: Section du film.

### **II.A.5.2 Mesure des caractéristiques courant-tension**

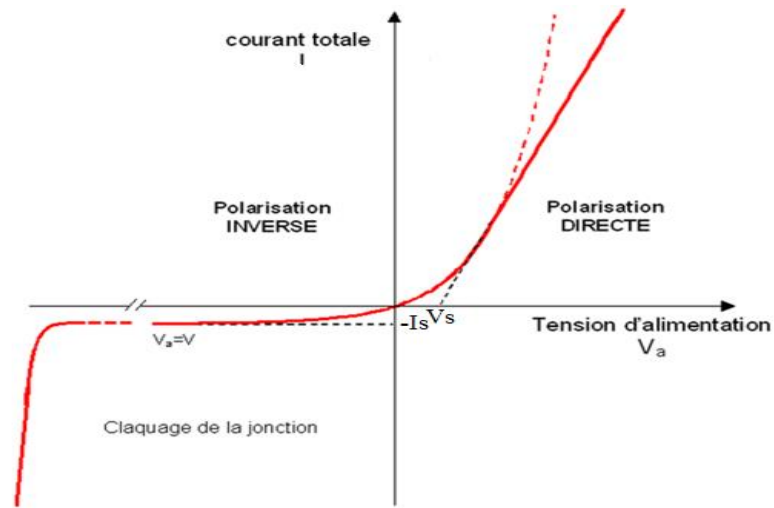
Les caractéristiques courant-tension ( $I-V$ ) des hétéro-structures ZnO/p-Si réalisées ont été mené à l'aide d'un diodoscope (fig.II.13). Ces caractéristiques permettent de renseigner sur le facteur d'idéalité, le courant de saturation et la barrière de potentiel de nos structures.



**Fig.II.13** Banc de mesure de la caractéristique Courant-Tension [LCMI, Univ. des frères Mentouri – Constantine].

Nous avons utilisé un traceur de courbe programmable de type *TEKTRONIX 370* qui permet de visualiser directement la courbe donnant les variations du courant en fonction de la tension. Après avoir visualisé la caractéristique, nous avons procédé au relevé d'un certain nombre de valeur. Enfin, il faut noter également que toutes les mesures électriques ont été réalisées à l'obscurité et à température ambiante.

Le graphique de la fig.II.14 donne l'exemple d'une courbe typique de la caractéristique courant-tension d'une hétérojonction.



**Fig.II.14** Courbe typique de la caractéristique Courant-Tension d'une hétérojonction.

Selon le modèle d'Anderson, la caractéristique  $I-V$ , sous obscurité, d'une jonction p-n obéit à l'équation standard d'une diode classique [7] :

$$I = I_S \cdot [e^{\frac{qV}{nkT}} - 1] \quad (II.8)$$

où

$I_S$  : Densité du courant de saturation de la diode donné par :  $I_S = A^* S T^2 e^{\frac{-q\phi_b}{kT}}$

$n$  : Facteur d'idéalité.

$k$  : Constante de Boltzmann ( $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ).

$T$  : Température de l'échantillon lors de l'acquisition de la caractéristique I-V.

$q$  : Charge de l'électron ( $q = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ).

$V$  : Tension appliquée.

$A^*$  : Constante de Richardson et qui vaut :  $32 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$  dans le cas de ZnO [8].

$S$  : Aire de la diode.

$\phi_b$  : Hauteur de la barrière de potentiel.

Ces différents paramètres peuvent être déterminés à partir de la caractéristique  $I-V$  que l'on représente dans la fig.II.14.

Pour une tension appliquée  $V > 0$  (polarisation directe), et telle que la condition  $V \gg 3kT/q$  soit respectée, le terme exponentiel de l'expression de  $I$  est très supérieur à l'unité, le courant circulant dans la structure sera donné par :  $I = I_S e^{\frac{qV}{nkT}}$

Par suite on aura :

$$\ln(I) = \ln(I_S) + \frac{qV}{nkT} \quad (II.9)$$

Ainsi, le tracé en coordonnées semi-logarithmiques de  $I$  en fonction de  $V$  est une droite de pente  $q/nkT$  et d'ordonnée à l'origine  $I_S$ . Le facteur d'idéalité  $n$  est alors déterminé en calculant la pente de la droite. La densité de courant de saturation permet de connaître la hauteur de la barrière de potentiel du contact par :

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^*T^2}{I_S}\right) \quad (II.10)$$

Par ailleurs, pour des tensions appliquées  $V < 0$  (polarisation inverses) telles que  $V \ll 3kT/q$ , le terme exponentiel tend vers 0 et la densité de courant inverse est une droite horizontale d'ordonnée  $I_S$ .

Dans la pratique, la résistance série intervient et modifie l'équation de la densité de courant en :  $I = I_S \left[ e^{\frac{q(V-R_S I)}{nkT}} - 1 \right]$  (II.11)

L'allure de la partie directe de la caractéristique est alors modifiée pour les fortes tensions de polarisation où la résistance série intervient et il se produit une déviation de la linéarité de la caractéristique. L'écart entre la courbe réelle et la droite pour une densité de courant  $I$  donnée permet de déterminer la résistance série par :

$$R_S = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (II.12)$$

### II.A.5.3 Mesure des caractéristiques capacité-tension

Pour relever la caractéristique de la capacité en fonction de la tension ( $C-V$ ), nous avons utilisé un  $C(V)$ -mètre de type *KEITHLEY 590*; ce dernier est un capacimètre qui permet de relever directement la valeur de la capacité, de  $1/C^2$  et de la tension correspondante en fonction de deux fréquences (*100 KHz ou 1 MHz*). Les échantillons à tester sont placés dans une boîte métallique connectée au  $C(V)$ -mètre par des câbles coaxiaux. Le relevé de la caractéristique  $C-V$  (Fig.II.15), conduit à la

détermination de la tension de bandes plates  $V_d$  et les densités des accepteurs et des donneurs ( $N_a$  et  $N_d$ ) [9].

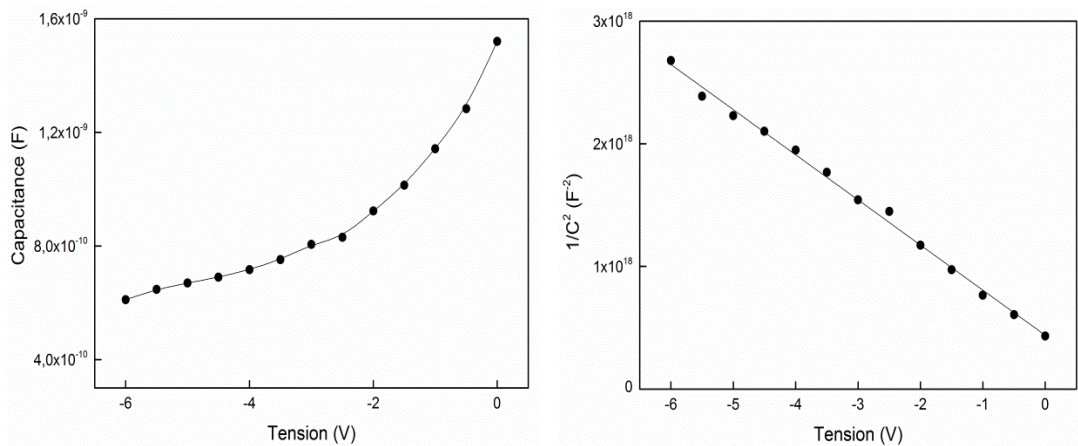


Fig.II.15 Courbes typiques de la caractéristique C-V (a) et  $1/C^2-V$  (b) d'une hétérojonction.

A partir de la caractéristique  $1/C^2-V$ , nous pouvons déterminer les paramètres électriques suivants:

- La tension de diffusion  $V_d$  (ou  $V_{bi}$ ) qui est calculée à partir de la relation:

$$V_d = V_i - \frac{kT}{q} \quad (II.13)$$

Où  $V_i$  est l'intersection avec l'axe des tensions.

- La pente des courbes  $1/C^2 = f(V)$  dans la région des faibles tensions permet de calculer la concentration  $N_d$  ( $N_a$ ) de l'élément dopant du substrat et de la couche.

## **PARTIE B : SYNTHÈSE DES COUCHES MINCES A BASE DE ZnO**

---

### **II.B.1 Techniques de synthèse des couches minces de ZnO**

Toute application de ZnO exige des propriétés physiques spécifiques qui dépendent de la technique de sa préparation et des conditions expérimentales utilisées. En général, les techniques de synthèse des couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux groupes : les méthodes chimiques et les méthodes physiques. Chacune de ses méthodes peut être orientée vers le choix de la nature du processus qui répond le mieux aux propriétés désirées.

#### **II.B.1.1 Méthodes physiques**

Dans le dépôt physique en phase vapeur ("*Physical Vapor Deposition*" PVD), le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du dépôt physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères [10]. Ces procédés sont contrôlables et ne produisant pas de pollution, ce qui donnent des couches avec de meilleurs qualités. Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie, l'aérospatial, l'électronique, l'optique et la mécanique [10]. Ces méthodes physiques sont classées en deux processus:

➤ *Le processus thermique* : ce processus consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé sur le substrat par condensation. Suivant le type de chauffage utilisé, on peut citer l'évaporation par effet Joule [11], l'évaporation par faisceau d'électrons [12], l'implantation ionique [13], l'ablation Laser ("*Pulsed Laser Deposition*" PLD) [14] et l'épitaxie par jets moléculaires ("*Molecular Beam Epitaxy*" MBE) [15].

➤ *Le processus par plasma* : ce processus consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre. Lors du choc de ses derniers sur la surface de la cible, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique et provoquent l'éjection de particules du matériau dans le milieu plasma avant de se déposer sur le



substrat. L'ionisation des atomes du gaz neutre est obtenue par chocs avec les électrons libres qui sont accélérés par la différence de potentiel appliquée entre la cathode (cible) et la masse (substrat). Il existe plusieurs types de systèmes de dépôt par plasma tels que : la pulvérisation cathodique DC [16], la pulvérisation cathodique RF [17], la pulvérisation cathodique triode (*PCT*) [18], la pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance ("*High Power Impulse Magnetron Sputtering*" *HIPIMS*) [19], la pulvérisation par faisceau d'ions ("*Ion-beam Sputtering*" *IBS*) [20] et le dépôt assisté par faisceau d'ions ("*Ion Beam Assisted Deposition*" *IBAD*) [21].

### **II.B.1.2 Méthodes chimiques**

Le dépôt chimique en phase vapeur ("*Chemical Vapor Deposition*" *CVD*) consiste à élaborer le matériau par réaction chimique, ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux processus de dépôt chimique :

➤ *Le processus de dépôt en milieu d'un gaz réactif* : c'est une méthode de dépôt sous vide. La réalisation des couches désirées est obtenue à partir d'un ou de plusieurs précurseurs en phase gazeuse qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat. Il existe dans la littérature plusieurs types de CVD qui diffèrent les uns des autres par les conditions mises pour l'initiation des réactions chimiques. Selon la pression totale, on peut citer les techniques suivantes : CVD réalisée à pression atmosphérique ("*Atmospheric pressure CVD*" *APCVD*) [22], CVD réalisée à basse pression ("*Low-pressure CVD*" *LPCVD*) [23] et CVD réalisée à un vide très poussée ("*Ultrahigh vacuum CVD*" *UHVCVD*) [24]. Il existe aussi d'autres techniques de CVD comme : CVD assisté par plasma ("*Plasma-Enhanced CVD*" *PECVD*) [25], organométallique CVD ("*Metalorganic CVD*" *MOCVD*) [26], micro-ondes CVD assisté par plasma ("*Microwave plasma-assisted CVD*" *MPCVD*) [27], le procédé vapeur-liquide-solide ("*vapor-liquid-solid method*" *VLS*) [28] et le dépôt par couche atomique ("*Atomic Layer Deposition*" *ALD*) [29].

➤ *Le processus de dépôt en milieu liquide* : c'est une méthode de dépôt des films minces basée sur la réaction directe, sur la surface de substrat, d'un ou de plusieurs précurseurs en phase liquide. Parmi ces méthodes nous citons : spray pyrolyse ultrasonique [30], spray pyrolyse pneumatique [31], sol-gel [32], électrodéposition

[33], Bain chimique (CBD) [34], Hydro-thermique [35] et croissance chimique aqueuse (ACG) [36].

### **II.B.2 Choix de la technique de dépôt : Spray Pyrolyse Ultrasonique (SPU)**

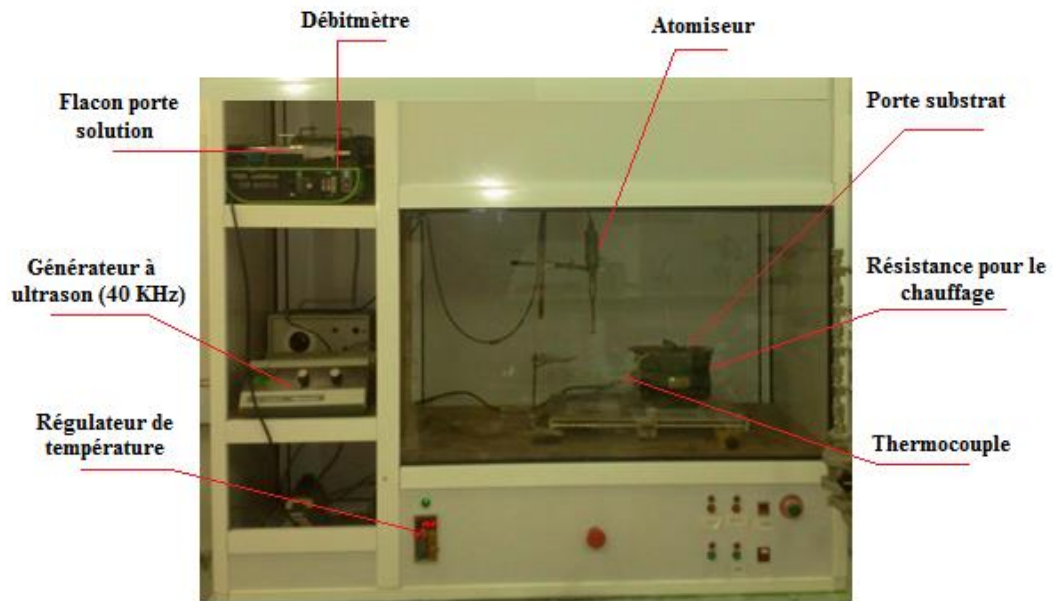
Le dépôt des couches minces de ZnO avec des propriétés spécifiques nécessite le bon choix de la technique ainsi qu'un contrôle judicieux des conditions d'élaboration. Ce choix fait intervenir plusieurs critères comme: la nature du précurseur, la vitesse de croissance du film, l'épaisseur de la couche, la stœchiométrie désirée, la qualité cristalline, la densité des couches, l'adhérence du dépôt sur le substrat, et enfin, il faut prendre en considération la reproductibilité et le coût de la réalisation.

Dans notre étude, nous avons retenu la méthode spray pyrolyse ultrasonique qui est une technique très prometteuse à cause de sa simplicité, la possibilité de choisir et de mélanger plusieurs précurseurs avec différentes concentrations, la réaction est contrôlable sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique et surtout de son faible coût [30].

#### **II.B.2.1 Description de la technique de dépôt SPU**

La technique de spray pyrolyse ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en fines gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un nuage [37]. Les atomiseurs destinés à ultrason qui fonctionnent à des fréquences relativement faibles (*quelques dizaines de KHz*) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations. Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée en fines gouttes de  $40 \mu\text{m}$  de diamètre par un générateur à ultrasons  $40 \text{ KHz}$ . Le flux arrive sur un substrat chauffé à une température comprise entre  $250$  et  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  qui permet l'activation pyrolytique de la réaction chimique entre les composés. Dans certains cas, les dépôts peuvent être réalisés dans une chambre de réaction sous vide d'environ  $50 \text{ Torr}$  [31], ou en milieu ambiant [30].

Le dispositif expérimental exploité dans ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université des frères Mentouri - Constantine. Il est construit à partir d'éléments simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films minces de ZnO relativement homogènes. Le montage du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la fig.II.16.



**Fig.II.16** Dispositif expérimental de la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique. [Labo. LCMI, Univ. des frères Mentouri – Constantine].

Les principaux éléments du montage sont :

- ✓ **Un porte substrat** : C'est un plateau en acier de diamètre 25 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple de surface de type NiCr/Ni. La température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500 °C.
- ✓ **Un porte solution** : C'est un système pousse seringue à débit réglable de la solution source qui alimente l'atomiseur ultrasonique.
- ✓ **Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz**: Il permet de fractionner la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de 40 µm de

diamètre moyen. Ce dernier est placé sur un support à hauteur bec-substrat contrôlable.

Les atomiseurs utilisés habituellement dans la technique de spray pyrolyse sont :

- *Jet d'air* : la solution est exposée à un jet d'air [38].
- *Electrostatique* : la solution est exposée à un champ électrique élevé [39].
- *Ultrasonique* : les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [40].

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches et par conséquent leurs propriétés. La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide ( $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$ , ...), la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations des précurseurs dans la solution peut influencer la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [41]. Le contrôle du flux de la matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de la matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans l'étape d'optimisation de notre système nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après la référence [42], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité et la transmittance du matériau sont le dopage et la température de substrat. C'est pourquoi nous avons sélectionné ces deux paramètres comme objectifs de notre travail afin d'obtenir des couches TCO suffisamment transparentes et conductrices.

### **II.B.2.2 Processus d'évolution des gouttelettes entre bec-substrat**

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées lors de leur chute dans l'espace bec-substrat. De ce fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction

pyrolytique se réalise en surface et conduit à la formation du film. Comme représenté sur la fig.III.17 et selon la température de substrat et le phénomène de convection qu'elle génère, quatre scénarios possibles peuvent avoir lieu [43].

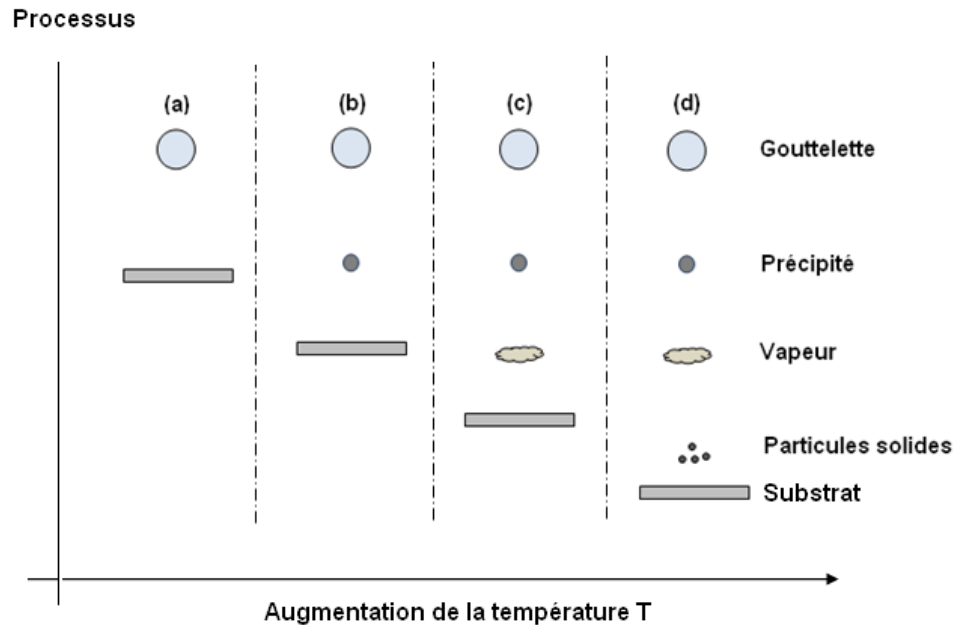


Fig.II.17 Description des processus de l'évolution de la goutte avec l'augmentation de la température du substrat.

**Scénario (a):** Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud sans subir d'évaporation dans l'atmosphère. Sur le substrat, le solvant s'évapore et la décomposition pyrolytique des précurseurs prend place pour former la couche désirée. Ce scénario correspond au principe de spray pyrolyse.

**Scénario (b):** Le solvant est partiellement évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précipité résultant réagit à la surface où il subit des réactions de décomposition et de formation de la couche. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

**Scénario (c):** Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Après précipitation, le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former la couche. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés par CVD.

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

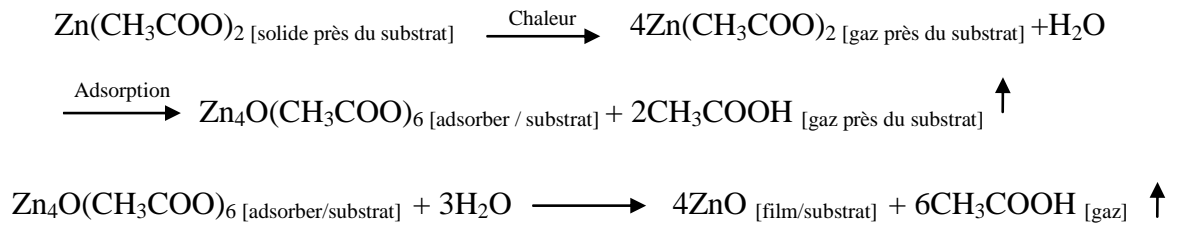
Le processus recherché pour la réalisation de couches de bonnes qualités est le scénario (a); équivalent à une réaction pyrolytique en phase liquide sur le substrat. La description de la formation des films par ce scénario peut être résumée comme suit:

- Atomisation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Transport d'aérosols de l'atomiseur jusqu'au substrat.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction endothermique (pyrolytique).

### **II.B.2.3 Réactions pyrolytiques sur le substrat**

Quand les gouttelettes d'aérosols s'approchent de la surface du substrat chauffée (200- 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur jusqu'à la décomposition thermique et la formation de films fortement adhérents [44]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

Quand la goutte de la solution arrive sur la surface du substrat chauffé, le processus pyrolytique réactionnel possible de la formation de ZnO à partir de l'acétate de Zinc est [45, 46]:



#### II.B.2.4 Choix des précurseurs

Des membres de notre équipe de recherche ont étudié l'effet de la variation des précurseurs sur les propriétés des films ZnO déposés [47]. Ces derniers ont déposé des couches minces de ZnO à partir de trois précurseurs différents : l'acétate, le nitrate et le chlorure de zinc. La caractérisation de ces films indique que l'énergie de dissociation de la solution de départ joue un rôle important dans le mécanisme de croissance des films. Ils ont trouvé que l'acétate de zinc est le meilleur précurseur car il a la plus faible énergie de dissociation. Par conséquent, la caractérisation optique et morphologique confirme que les films déposés à partir de l'acétate de zinc ont donné une meilleure transmittance optique dans le domaine visible avec une surface continue, dense et homogène.

Pour cela, nous avons sélectionné dans cette étude l'acétate de zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ) et chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme matériaux sources des films de mélanges à base de ZnO. Dans la deuxième partie, nous avons utilisé le chlorure d'indium comme dopant.

#### II.B.2.5 Choix des substrats

Les diverses couches de ZnO étudiées sont déposées sur deux différents types de substrats. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, tandis que ceux en silicium polycristallin type *p* pour l'étude des caractéristiques I-V et C-V des hétéro-structures ZnO:In/*p*-Si élaborées.

##### a- Substrats en verre

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à  $1 \text{ mm}$ . Ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons :

- ✓ Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films à cause de leur transparence.
- ✓ Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt (350 °C) jusqu'à la température ambiante (~25 °C) ce qui peut causer des contraintes entre les deux matériaux constituant l'échantillon. Dans notre cas, le problème ne se pose pas car leurs coefficients de dilatation thermique sont très proches, d'où une minimisation des contraintes sur l'interface. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié à la contrainte compressive causée par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé. Les coefficients moyens sont [48, 49] :  $\alpha_{\text{verre}} = 85 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 72 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ .

### **b- Substrats en silicium polycristallin type p**

Ces substrats p-Si sont principalement adaptés aux caractéristiques I-V et C-V des hétéro-structures ZnO:In/p-Si.

#### **II.B.2.5.1 Préparation des substrats**

La qualité des couches obtenues dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

Pour cela, il est indispensable de procéder au nettoyage des substrats comme suit :

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 min.
- Nettoyage par ultrasons pendant 10 min dans un bécher rempli de méthanol pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air "cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique à faible concentration, afin



d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

### II.B.3 Réalisation expérimentale des dépôts

Nous avons divisé ce travail de thèse en deux parties : la première partie consiste à l'étude des propriétés physiques des mélanges du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans la deuxième partie, nous avons exploré les hétéro-structures à base de ZnO formées par une couche de ZnO, dopé ou non dopé, déposée sur un substrat de silicium type *p* (p-Si).

#### II.B.3.1 Préparation des séries des couches minces des mélanges à base de ZnO

Dans cette première partie, nous avons élaboré des couches minces des mélanges binaires et ternaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>- In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig.II.18). Pour tous les dépôts élaborés, la concentration des précurseurs est fixée à 0,1 mol/l, le temps de dépôt à 5 min et la distance atomiseur-substrat est maintenue à 5 cm.

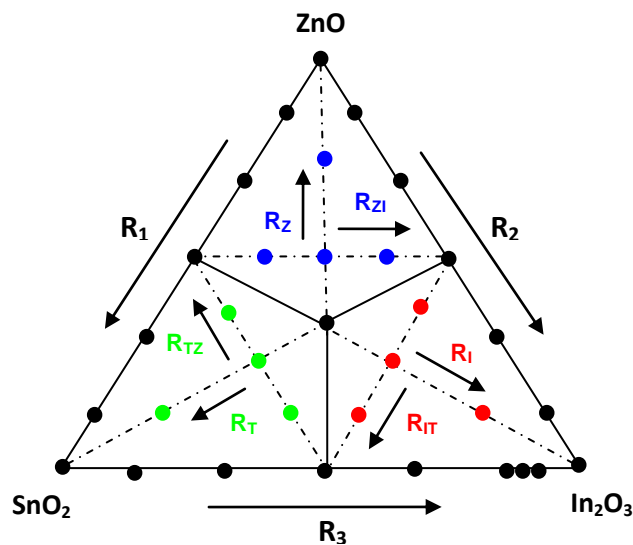


Fig.II.18 Triangle de dépôts des mélanges du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

##### II.B.3.1.1 Elaboration des couches des mélanges binaires R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>

Dans cette première étape de cette partie, nous avons dissous les précurseurs (Acétate de zinc, chlorure d'indium et chlorure d'étain) dans un volume de méthanol. En plus des couches minces des oxydes purs ZnO, SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons préparé trois séries de couches constituées par un mélange de deux éléments (ZnO-SnO<sub>2</sub>, ZnO-

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (tableau II.1). Dans la solution initiale, nous avons fait varier le rapport massique des concentrations  $R_x$  ( $x = 1, 2$  ou  $3$ ) de 0 à 1.

Série	Rapport massique								
Série R <sub>1</sub> [ZnO-SnO <sub>2</sub> ]	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	-	-	1
Série R <sub>2</sub> [ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	-	-	1
Série R <sub>3</sub> [SnO <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	0.92	0.95	1

Tableau II.1 Tableau récapitulatif de tous les échantillons des mélanges binaires.

$$\text{Avec : } R_1 = \frac{m_{Zn}}{m_{Zn} + m_{Sn}}, R_2 = \frac{m_{In}}{m_{Zn} + m_{In}}, R_3 = \frac{m_{In}}{m_{Sn} + m_{In}}$$

### II.B.3.1.2 Elaboration des couches des mélanges ternaires

Dans la deuxième étape de cette partie, nous avons suivi la même procédure que celle décrite précédemment avec les mêmes conditions expérimentales pour préparer des mélanges ternaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous avons divisé le triangle en trois zones (zone riche en zinc, zone riche en étain et zone riche en indium) où chaque zone est constituée de deux séries de dépôts (Fig.II.5) :

Zone	Série	Rapport massique			
Zone riche en zinc	R <sub>Z</sub>	1/3	1/2	3/4	1
	R <sub>ZI</sub>	1/8	1/4	3/8	-
Zone riche en étain	R <sub>T</sub>	1/3	1/2	3/4	1
	R <sub>TZ</sub>	1/8	1/4	3/8	-
Zone riche en indium	R <sub>I</sub>	1/3	1/2	3/4	1
	R <sub>IT</sub>	1/8	1/4	3/8	-

Tableau II.2 Tableau récapitulatif des mélanges ternaires.

Une série représente la zone riche en-élément Y du triangle (Y : Zinc ; Indium ou Etain) où le rapport massique  $R_y$  varie de 1/3 (centre du triangle) à 1 (oxyde pur).

Dans l'autre série, le taux de la concentration de Y est fixe à 1/2 et la concentration des deux autre constituants varie de 1/8 à 3/8. (Tableau II.2).

$$\text{Avec : } R_Z = \frac{m_{Zn}}{[m_{Zn} + m_{In} + m_{Sn}]}, R_T = \frac{m_{Sn}}{[m_{Sn} + m_{Zn} + m_{In}]}, R_I = \frac{m_{In}}{[m_{In} + m_{Zn} + m_{Sn}]}$$

$$R_{ZI} = \frac{m_{In}}{\left[ \frac{1}{2}m_{Zn} + \frac{1}{2}(m_{In} + m_{Sn}) \right]}, R_{TZ} = \frac{m_{Zn}}{\left[ \frac{1}{2}m_{Sn} + \frac{1}{2}(m_{Zn} + m_{In}) \right]}, R_{IT} = \frac{m_{Sn}}{\left[ \frac{1}{2}m_{In} + \frac{1}{2}(m_{Sn} + m_{Zn}) \right]}$$

### II.B.3.2 Préparation des hétéro-structures de ZnO/p-Si

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons élaboré deux séries d'hétéro-structures de ZnO déposées sur des substrats de silicium type *p*. Cette étude a pour but d'explorer les effets du taux de dopage par l'indium et de la température de dépôt sur les propriétés des couches et des hétéro-structures. Pour tous les dépôts, la concentration des précurseurs est fixée à 0,05 mol/l, le temps de dépôt à 5 min et la distance atomiseur-substrat est maintenue à 5 cm.

#### II.B.3.2.1 Effet de dopage par Indium

Dans un volume du méthanol, nous avons dissous l'acétate de zinc avec le chlorure d'indium comme dopant. Nous avons varié le taux de dopage de 0 à 4 % In (0, 1, 2, 4 % In). Ces solutions ont été utilisées dans la préparation des hétéro-structures de ZnO:In/p-Si à une température de 350 °C.

#### II.B.3.2.2 Effet de la température de dépôt

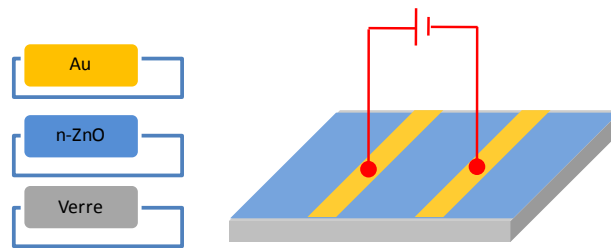
Dans cette série, nous avons suivi la même procédure et les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment. Sauf qu'ici, nous avons étudié l'effet de la température de dépôt sur les couches minces de ZnO non dopé. Donc, nous avons déposé des films de ZnO sur des substrats de silicium type *p* à une température de dépôt variant de 250 °C à 400 °C (250, 300, 350 et 400 °C).

### II.B.4 Dépôt des contacts métalliques

Pour les caractérisations électriques des couches minces et des hétérostructures à base de ZnO, il est nécessaire de réaliser des contacts métalliques. Le dépôt de ces contacts a été réalisé à l'aide d'un pulvérisateur (*EDWARDS sputter coter S 150B*).

➤ *Contacts coplanaires Au/ZnO*

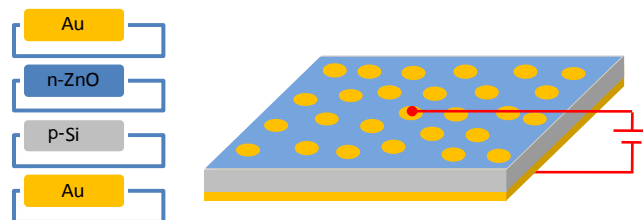
La configuration coplanaire est généralement utilisée pour la mesure de la conductivité électrique par la technique deux pointes. Dans notre cas, elle a été utilisée dans les échantillons des mélanges à base de ZnO. (Fig.II.19).



**Fig.II.19** Schéma de contact métallique coplanaire : Au/ZnO.

➤ *Contacts sandwich Au/ZnO/p-Si/Au*

Cette configuration est utilisée pour les échantillons d'hétérostructures à base de ZnO, où le contact est sous forme de disques en Or de diamètre  $03\text{ mm}$  (fig.II.20), déposés sur la face avant (couche de ZnO). Par contre, dans la face arrière (coté silicium) toute la face a été métallisée.



**Fig.II.20** Schéma de contact métallique sandwich : Au/ZnO/p-Si/Au.

Dans toutes les configurations, les contacts réalisés en Or sont des contacts ohmiques.

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II**

---

- [1] International Center of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File NO° 36-1451.
- [2] P. Debye and P. Scherrer, *Physik Z* 18 (1917) 291–301.
- [3] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 930-933.
- [4] F. DUMAS-BOUCHIAT, “Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructures”, Thèse Doct., Univ. de Limoges, France (2005).
- [5] A. Beer, *Annalen der Physik und Chemie*, 86 (1852) 78–88.
- [6] G.-D. Gilliland, *Material Science and Engineering R*, 18 (1997) 99-400.
- [7] A.-G. MILNES and G.-L. Feucht, “Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions”, Ed. ACADEMIC PRESS, New York and London, (1972).
- [8] H.-V. Wenckstern, E.-M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Hochmuth, G. Biehne, J. Lenzner, V. Gottschalch, R. Pickenhain, M. Grundmann, *Apl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 79-81.
- [9] H. MATHIEU, H. Fanet, “Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques”, Ed. DUNOD, (2009).
- [10] D. M. MATTOX, “Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing”, Second Ed., Elsevier/ William Andrews, (2010).
- [11] K.-M.-K. Srivatsa, D. Chhikara and M.-S. Kumar, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27(8) (2011) 701-706.
- [12] D.-R. Sahu, J.-L. Huang, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 1923–1927.
- [13] L. Vines, J. Wong-Leung, C. Jagadish, E.-V. Monakhov, B.-G. Svensson, *Physica B*, 407 (2012) 1481–1484.
- [14] H. Kumarakuru, D. Cherns, G. M. Fuge, *Surface & Coatings Technology*, 205 (2011) 5083–5087.
- [15] S.-P. Wang, C.-X. Shan, B. Yao, B.-H. Li, J.-Y. Zhang, D.-X. Zhao, D.-Z. Shen, X.-W. Fan, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4913–4915.
- [16] W. Yang, S.-M. Rossnagel, J. Joo, *Vacuum*, 86 (2012) 1452-1457.
- [17] L. Gao, Y. Zhang, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2498–2502.
- [18] G. Golan, A. Axelevitch, *Microelectronics Journal*, 33 (2002) 651-657.
- [19] V. Sittinger, O. Lenck, M. Vergöhl, B. Szyszka, G. Bräuer, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 18–26.

- [20] A. El Hajj, B. Lucas, M. Chakaroun, R. Antony, B. Ratier, M. Aldissi, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 4666–4668.
- [21] K.-H. Bäther, U. Herrmann, A. Schröer, *Surf. Coat. Technol.*, 74–75 (1995) 793–801.
- [22] J. V. Deelen, A. Illiberi, B. Kniknie, H. Steijvers, A. Lankhorst, P. Simons, *Surface & Coatings Technology*, 230 (2013) 239–244.
- [23] H. Zhu, H. Jia, D. Liu, Y. Feng, L. Zhang, B. Lai, T. He, Y. Ma, Y. Wang, J. Yin, Y. Huang, Y. Mai, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6018– 6023.
- [24] J. Mathews, R. Roucka, J. Xie, S.-Q. Yu, J. Menéndez and J. Kouvetakis, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 133506, 1-3.
- [25] J. Panigrahi, D. Behera, I. Mohanty, U. Subudhi, B. B. Nayak, B. S. Acharya, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 304–311.
- [26] P. Biswas, S. Kundu, P. Banerji, S. Bhunia, *Sensors and Actuators B*, 178 (2013) 331–338.
- [27] J. Weng, L.W. Xiong, J.H. Wang, S.Y. Dai, W.D. Man, F. Liu, *Diamond & Related Materials*, 30 (2012) 15–19.
- [28] N.H. Alvi, W. ul Hassan, B. Farooq, O. Nur, M. Willander, *Materials Letters*, 106 (2013) 158–163.
- [29] L. Avril, J. M. Decams, L. Imhoff, *Physics Procedia*, 46 (2013) 33–39.
- [30] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021–2027.
- [31] Y. Bouznit, Y. Beggah, F. Ynineb, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2967–2971.
- [32] P. H. Vajargah, H. Abdizadeh, R. Ebrahimifarda, M.R. Golobostanfard, *Applied Surface Science*, 285P (2013) 732–743.
- [33] T. Singh, D.K. Pandya, R. Singh, *Optical Materials*, 35 (2013) 1493–1497.
- [34] V. Khranovskyy, R. Yakimova, F. Karlsson, A.S. Syed, P.-O. Holtz, Z.N. Urgessa, O.S. Oluwafemi, J.R. Botha, *Physica*, B407 (2012) 1538–1542.
- [35] F. Wang, X. Qin, Z. Guo, Y. Meng, L. Yang, Y. Ming, *Ceramics International*, 39 (2013) 8969–8973.
- [36] H. A. Wahab, A. A. Salama, A.A. El-Saeid, O. Nur, M. Willander, I. K. Battisha, *Results in Physics*, 3 (2013) 46–51
- [37] U. FRITSCHING, “Spray Simulation: Modelling and Numerical Simulation of Spray forming Metals“, Ed. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS (2004).
- [38] A. R. Balkenende, A. A. M. BBogaerts, J. J. Scholtz, R. R. M. Tijburg, H. X. Willems, *Philips Journal of Research*, 50 (1996) 365-373.
- [39] C. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. Van der Put, J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, 6 (5) (1996) 765-771.

- [40] S. P. S. Arya, H. E. Hintermann, *Thin Solid Films*, 193/194 (1990) 841-846.
- [41] K. L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin solid films*, 102 (1983) 1-46.
- [42] H. Gómez-Pozos, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, *Materials Letters*, 61 (2007) 1460-1464.
- [43] J. GARNIER, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Thèse de Doct., Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France (2009).
- [44] P. S. Patil, *Materials Chemistry and Physics*, 59 (1999) 185-198.
- [45] P. P. Sahay, S. Tewari, and R. K. Nath, *Cryst. Res. Technol.*, 42 (2007) 723-729.
- [46] G. E. Patil, D. D. Kajale, D. N. Chavan, N. K. Pawar, P. T. Ahire, S. D. Shinde, V. B. Gaikwad and G. H. Jain, *Bull. Mater. Sci.*, 34 (2011) 1-9.
- [47] N. Lehraki, MS Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 1283 - 1287.
- [48] D.-N. Kim, J.-Y. Lee, J.-S. Huh, H.-S. Kim, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 306 (2002) 70-75.
- [49] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phy.*, 98 (2005) 041301, 1-103.

# CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSION DES MELANGES D'OXYDES A BASE DE ZnO

---

*Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus concernant l'étude des mélanges binaires et ternaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le but de ce travail est d'optimiser les concentrations des précurseurs qui permettent d'avoir des nouvelles phases spinelles, ainsi que des couches minces d'oxydes binaires et ternaires avec une conductivité élevée et une forte transmittance (une figure de mérite élevée).*

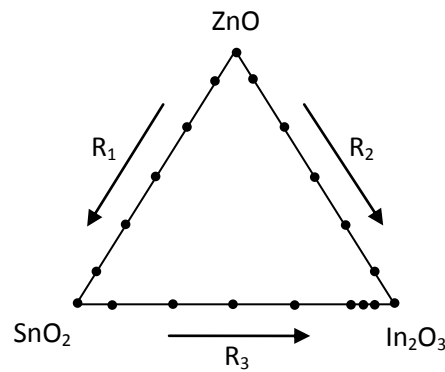
*Pour cela, ce chapitre est divisé en deux parties, la première est consacrée à la caractérisation des couches minces des mélanges binaires, tandis que la deuxième est réservée aux couches minces des mélanges ternaires.*

---



## PARTIE 1 : MELANGES BINAIRES DU SYSTEME ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nous avons consacré cette première partie à l'étude de l'effet de la concentration massique des précurseurs sur les propriétés fondamentales des films minces à base de compositions binaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. À cet effet, nous avons élaboré trois séries de couches: R<sub>1</sub> [ZnO-SnO<sub>2</sub>], R<sub>2</sub> [ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] et R<sub>3</sub> [SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (voir fig.III.1). Les films sont déposés par la méthode spray ultrasonique à une température de 300 °C pendant 5 minutes de dépôt.



**Fig.III.1** Séries des mélanges binaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudiées.

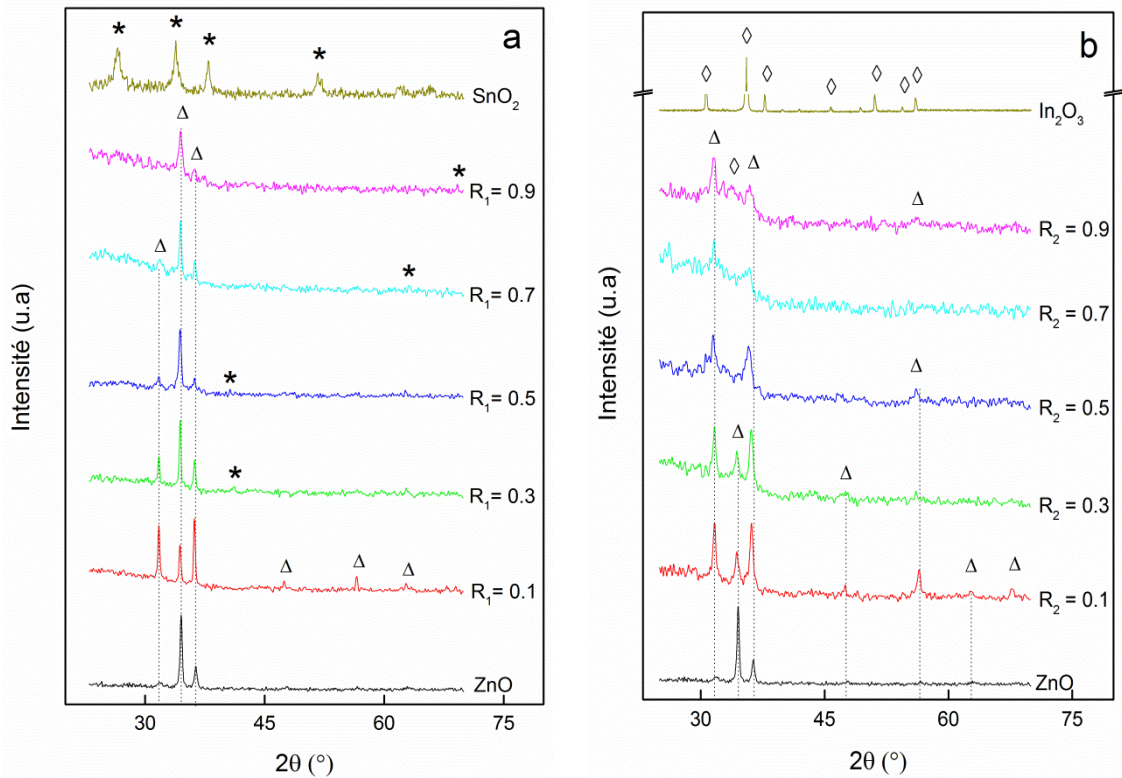
### III.1.1 Séries R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>

#### III.1.1.1 Propriétés structurales

Les couches minces de ZnO, SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent généralement des structures de type wurtzite, rutile et bixbyite respectivement. Sur la fig.III.2, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des deux séries R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, préparées à différentes concentrations massiques qui varient de 0 à 1. Dans ces deux séries, les films présentent des structures polycristallines avec des orientations préférentielles ; (002) pour la série R<sub>1</sub> et (100) pour la série R<sub>2</sub>. La cristallinité de ces films dépend de la concentration massique R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>.

Dans le cas des oxydes purs : ZnO, SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les films sont bien cristallisés montrant une croissance selon plusieurs directions telles que: (100), (002), (101) et

(110) dans le ZnO [JCPDS File NO° 36-1451], (110), (101), (111) et (220) dans le SnO<sub>2</sub> [JCPDS File NO° 41-1445] et (222), (400), (411) et (440) dans le In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [JCPDS File NO° 06-0416]. Alors que dans les films des mélanges, nous avons constaté une dégradation de la cristallinité causée par la présence simultanée de deux phases à savoir ZnO et SnO<sub>2</sub> dans la série R<sub>1</sub> et ZnO et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la série R<sub>2</sub>.



**Fig.III.2** Spectres DRX des couches minces des deux séries : (a) R<sub>1</sub>, (b) R<sub>2</sub> déposées à différentes concentrations massiques.

Les symboles : ZnO (Δ), SnO<sub>2</sub> (\*) et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ϕ).

D'après la fig.III.2, les diffractogrammes des mélanges montrent bien une dominance totale de la phase ZnO dans les deux séries R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>. Dans la série R<sub>1</sub>, les pics liés à la phase SnO<sub>2</sub> commencent à apparaître à partir de R<sub>1</sub> = 0.3 en montrant un petit pic (101) situé à  $2\theta = 33,80^\circ$  [JCPDS File NO° 41-1445]. L'absence de la phase SnO<sub>2</sub> dans les faibles taux R<sub>1</sub> (de 0 à 0.3) suggère que les atomes Sn ajoutés agissent comme des défauts donneurs dans la phase ZnO, ceci est confirmé par les valeurs mesurées de la conductivité électrique des films préparés dans cette gamme (voir Fig.III.9(a)). Par ailleurs, dans la série R<sub>2</sub>, les pics liés à la phase In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commencent à

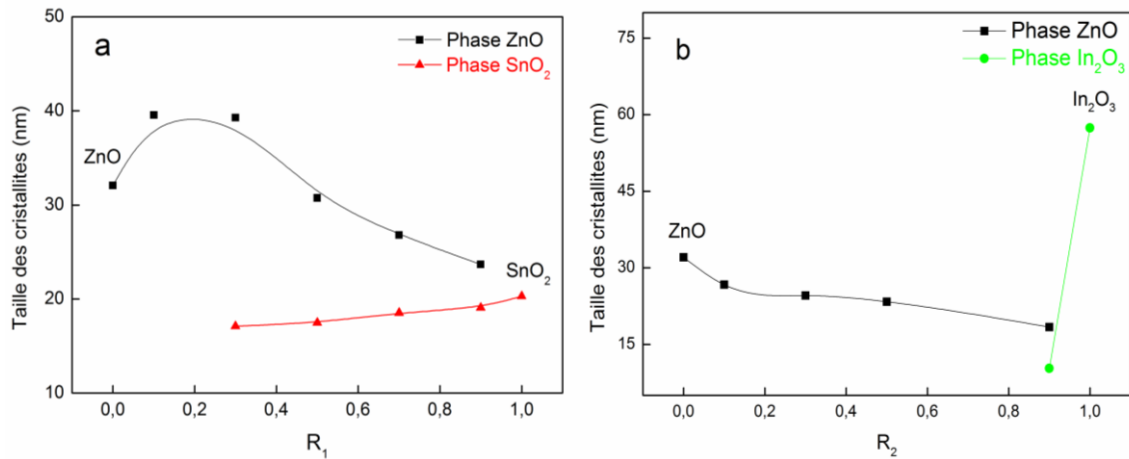
apparaître à partir de  $R_2 = 0.9$  avec un petit pic (321) situé à  $2\theta = 33,10^\circ$  [JCPDS File NO° 06-0416]. La dominance de la phase ZnO est due à l'oxydation facile du zinc par rapport à l'étain et l'indium, traduite par les valeurs de l'énergie de formation relative aux trois oxydes ZnO (3.6 eV),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (4.8 eV) et  $\text{SnO}_2$  (6 eV) [1]. Ceci est conforme aux résultats de Lee et al. [2] où ils ont réussi à la formation de ZnO lors d'une exposition de l'alliage Zn:Sn à la chaleur et l'humidité durant 100 h.

Nous notons aussi une caractéristique intéressante dans tous les spectres des deux séries et qui consiste à la séparation complète entre les deux oxydes de chaque série. En fait, aucune phase spinelle n'a été décelée. Ceci peut indiquer que la température du substrat utilisée  $300^\circ\text{C}$  n'était pas suffisamment élevée pour favoriser la formation des phases spinelles. La même conclusion a été rapportée par Martinez et al. [3] dans des films de mélange ZnO- $\text{SnO}_2$  déposés par spray pyrolyse à  $450^\circ\text{C}$ .

D'autre part, Perkins et al. [4] ont confirmé la formation des phases de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  et  $\text{ZnSnO}_3$  dans les couches obtenues par Co-pulvérisation en utilisant des cibles de ZnO et Sn suivi d'un recuit des dépôts obtenus à  $625^\circ\text{C}$  dans une atmosphère d'azote. Wang et al. [5] ont obtenu aussi la phase spinelle  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  par réaction solide entre Zn et  $\text{SnO}_2$  en poudre dans un four porté à  $1000^\circ\text{C}$ . En plus, Moriga et al. [6] ont confirmé la formation des phases spinelles  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  par réaction solide entre les poudres de ZnO et  $\text{In}_2\text{O}_3$  à une température entre  $1100$  and  $1400^\circ\text{C}$ .

La taille moyenne des cristallites des films des deux séries a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense dans chaque phase en utilisant la formule de Debye-Scherrer [7]. Bien que cette méthode ne prend pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites et plus particulièrement pour les cristallites de petite taille [8].

Dans la fig.III.3, nous avons rapporté la variation de la taille des cristallites des deux phases présentes dans le film de chaque série avec les rapports  $R_1$  et  $R_2$ . On remarque que pour les faibles rapports ( $R_1$  de 0 à 0.3 et  $R_2$  de 0 à 0.9) seulement la phase ZnO est observée. Dans ce cas, les atomes d'étain et d'indium sont incorporés dans le réseau ZnO ou bien  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{In}_2\text{O}_3$  sont formés sous forme d'amas amorphes.

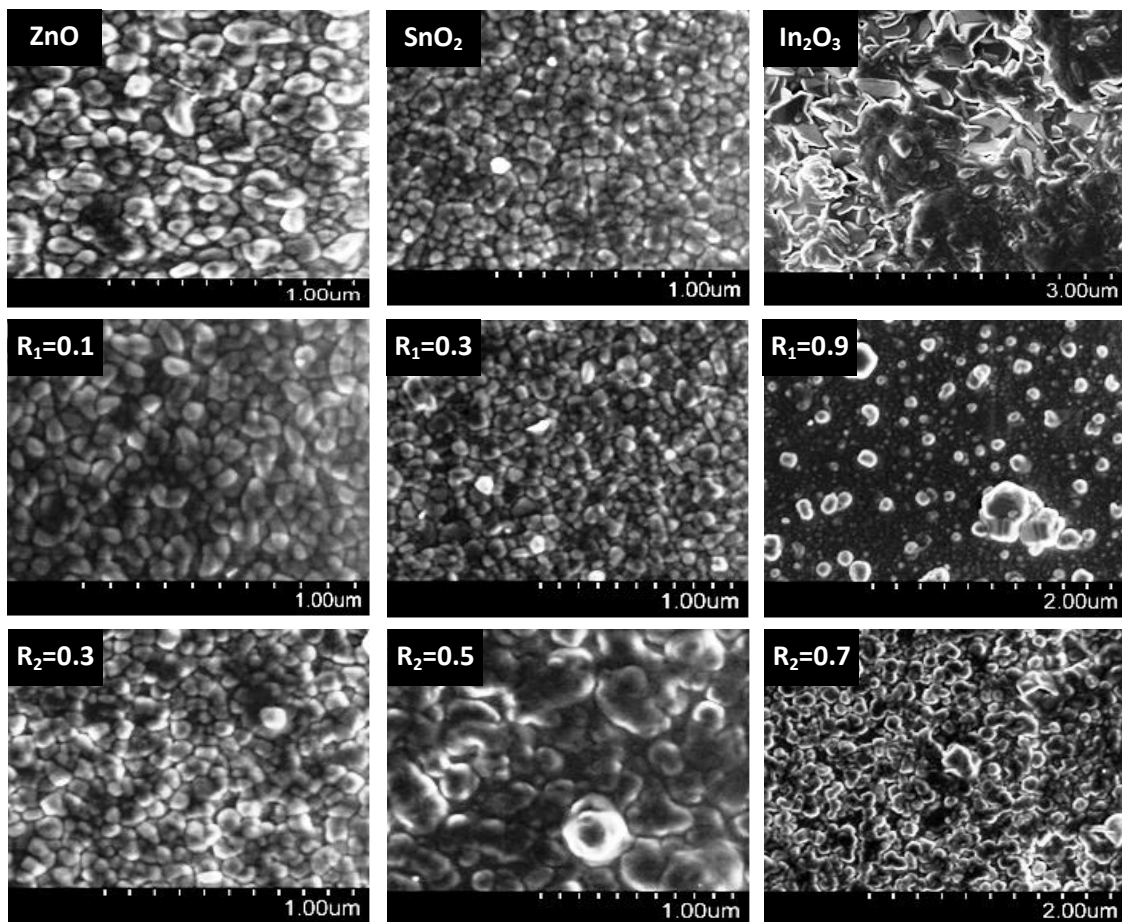


**Fig.III.3** Variation de la taille des cristallites de chaque phase avec la concentration massique dans les deux séries: (a)  $R_1$ , (b)  $R_2$ .

Dans la série  $R_1$ , la taille des cristallites de ZnO augmente avec les faibles rapports  $R_1$ . Au-delà de  $R_1 = 0,3$ , la phase  $\text{SnO}_2$  commence à se former avec une faible taille de grains d'environ 17 nm et augmente linéairement avec  $R_1$  jusqu'à 20 nm. Cependant, la cristallisation de  $\text{SnO}_2$  commence simultanément au détriment de la diminution significative de la taille des cristallites de ZnO avec l'augmentation du rapport  $R_1$ . Dans une étude du mélange ZnO- $\text{SnO}_2$  déposés par la technique spray pyrolyse à une température de dépôt de 500 °C, Tharsika et al. [9] ont remarqué une diminution de la taille des cristallites de 84 à 17 nm avec l'augmentation du taux de mélange de 0 à 75% Sn. Pour cela, ils ont considéré le  $\text{SnO}_2$  comme un inhibiteur de la nucléation et la croissance des cristallites de ZnO dans les films du mélange ZnO- $\text{SnO}_2$ .

Dans la série  $R_2$ , un comportement similaire a été observé où la taille des cristallites de ZnO diminue avec l'augmentation du rapport d'indium de 32 nm pour ZnO pur jusqu'à 18 nm pour  $R_2 = 0,9$ . A partir de ce rapport, la phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  commence à apparaître avec une faible taille de cristallites d'environ 11 nm qui augmente considérablement jusqu'à 57 nm pour l'oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$  pur. Caglar et al [10] ont rapporté des résultats similaires où ils ont constaté une diminution de la taille des cristallites de 49 à 15 nm avec l'augmentation du taux de dopage de 0 à 5% In dans les films de ZnO dopés par indium, déposés par la technique spray pyrolyse à une température de dépôt de 350 °C.

## III.1.1.2 Morphologie de surface

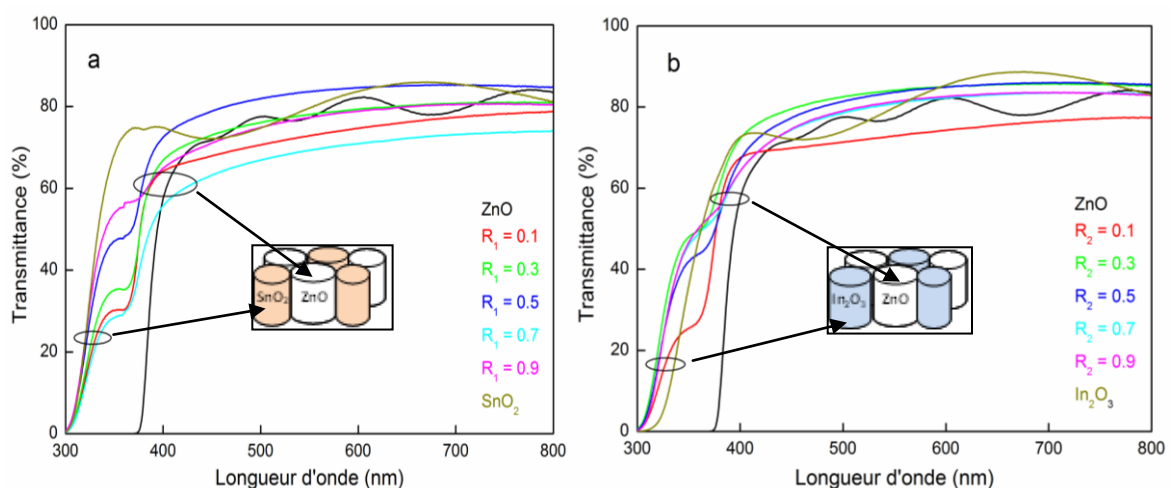


**Fig.III.4** Images MEB des films minces des deux séries  $R_1$  et  $R_2$  préparées à 300 °C et différentes concentrations massiques.

La fig.III.4 montre les images MEB de quelques films des deux séries  $R_1$  et  $R_2$ . Comme on peut le voir, ces images montrent une morphologie de surface dense et formée par une structure granulaire. La taille des grains de ces structures dépend des rapports  $R_1$  et  $R_2$ . Dans la série  $R_1$ , la taille des grains diminue avec l'augmentation du rapport  $R_1$  jusqu'à la plus faible taille qui correspond à  $\text{SnO}_2$  pur. Tandis que dans la série  $R_2$ , la taille augmente avec l'augmentation du rapport  $R_2$  qui est due à l'accroissement de la phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  dans les films. Dans cette série, même la morphologie de surface a évoluée de la structure granulaire vers une structure sous forme des feuilles. La différence dans la morphologie des surfaces de ces films suggère que les films élaborés contiennent deux phases séparées. Ce résultat est confirmé auparavant par la diffraction des rayons X.

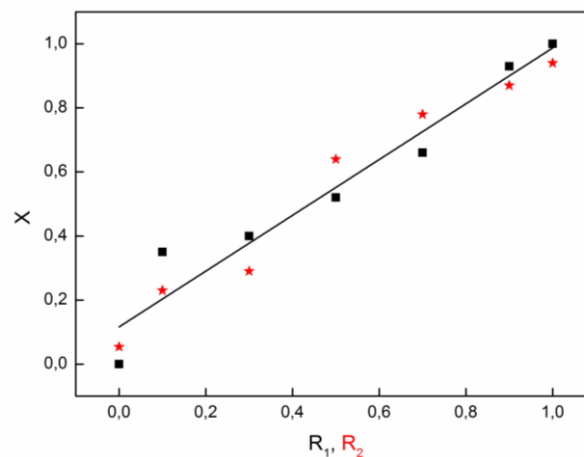
### III.1.1.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des films minces déposés sont étudiées par l'analyse de la transmittance optique dans le domaine visible. La fig.III.5 présente les spectres de transmittance de tous les échantillons préparés avec un rapport variant de 0 à 1. Pour l'ensemble des échantillons, la transmittance optique est de l'ordre de 70 à 80% ce qui indique la bonne qualité de ces films. Une forte absorption a été observée à 400 nm dans les spectres de transmittance de ZnO pur ainsi qu'à 300 nm dans les spectres de transmittance des films de SnO<sub>2</sub> pur et d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur. Cependant, un palier situé entre ces deux longueurs d'onde a été noté dans les spectres de transmittance optique des films qui contiennent les deux phases dans les deux séries R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>. La hauteur de ce palier augmente avec l'augmentation des rapports R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>. Le palier dans ces films provient de l'absorption fondamentale de ZnO à basse énergie et celle de SnO<sub>2</sub> ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à haute énergie. D'après cette allure de la transmission, nous suggérons que le film du mélange est composé de grains de ZnO et SnO<sub>2</sub> (ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) séparés en juxtaposition verticalement (voir la fig.III.5 insert). Ceci confirme la ségrégation des phases ZnO et SnO<sub>2</sub> (ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) déduite à partir de l'analyse DRX, et indique que les films déposés présentent une structure hétérogène composée de deux phases ZnO et SnO<sub>2</sub> (ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) complètement distinctes. En effet, si ces grains sont superposés, la transmittance du grain ayant un faible gap optique sera dominante et le palier ne sera pas vu.



**Fig.III.5** Spectres de transmittance dans le domaine visible des films minces des deux séries R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> déposés à différentes concentrations massiques.

Comme mentionné ci-dessus, le palier de transmission, situé dans la gamme de longueur d'onde [300 - 400 nm], observé dans les films des mélanges est attribué à la présence de la phase de  $\text{SnO}_2$  dans la série  $R_1$  et la phase de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dans la série  $R_2$ . Car ces deux phases ont un gap plus large que celle de ZnO et donc les photons incidents dans cette gamme de longueur d'onde sont transmis par la phase  $\text{SnO}_2$  (ou  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), alors qu'ils sont absorbés par la phase ZnO. Comme on peut le voir, la transmittance du palier augmente avec l'augmentation des rapports  $R_1$  et  $R_2$ . Ceci suggère que la phase  $\text{SnO}_2$  (ou  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) est croissante dans les films avec le rapport  $R_1$  (ou  $R_2$ ). Ce résultat peut être exploité pour estimer le rapport des phases  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  dans les films des deux séries à partir des rapports des intensités de la transmittance  $T(\lambda = 350 \text{ nm})$  dans la région de localisation du palier et la valeur de la transmission dans la région infrarouge  $T(\lambda = 800 \text{ nm})$ . Nous avons défini un rapport  $X = T(350) / T(800)$  proportionnel aux phases  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  dans les deux séries. Dans la fig.III.6 nous avons établi la corrélation entre le rapport calculé  $X$  et les rapports  $R_1$  et  $R_2$  de la composition de la solution. Comme on peut le voir, les deux rapports sont bien corrélés surtout pour les valeurs élevées de  $R_1$  et  $R_2$ . Ce résultat optique peut être un bon indicateur sur l'estimation des taux de chaque phase dans les films ainsi que sur l'homogénéité des compositions dans la solution et dans les films indépendamment de la cristallisation.



**Fig.III.6** Corrélation entre les deux concentrations massiques :  $X$  calculée dans le film et  $R_1$  et  $R_2$  du précurseur dans la solution.

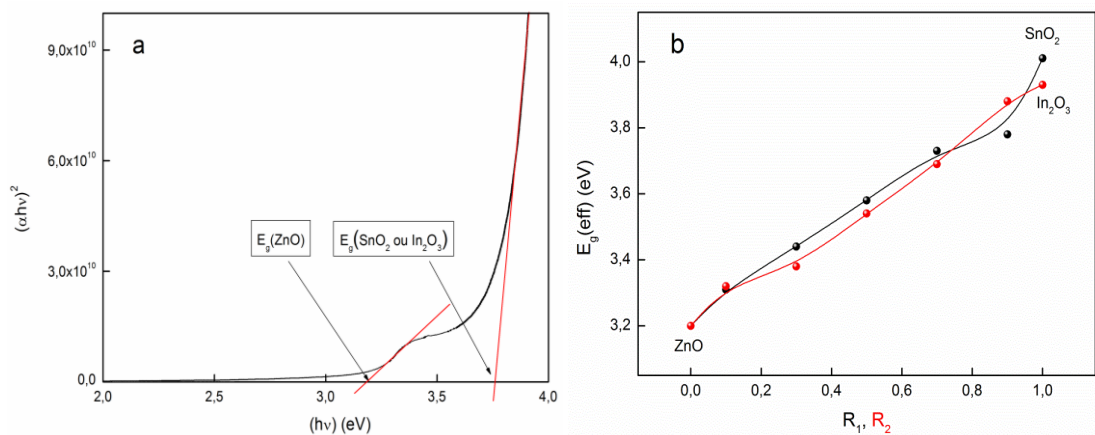
L'énergie de gap est estimée schématiquement par la détermination du point d'intersection de l'extrapolation de la droite (variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ ) avec l'axe des énergies d'irradiation  $(h\nu)$  (voir fig.III.7(a)). En raison de la double présence distinctes des phases de ZnO et SnO<sub>2</sub> dans la série R<sub>1</sub> et ZnO et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la série R<sub>2</sub>, et comme il a été affirmé par le DRX qu'aucun des alliages n'a été formé; il est difficile de parler d'un seul gap optique dans ce matériau, par conséquent, nous introduisons une notion d'un gap effectif  $E_g(\text{eff})$  exprimée comme suit [11]:

$$\text{Dans la série R}_1: \quad E_g(\text{eff}) = X \cdot E_g(\text{SnO}_2) + (1 - X) \cdot E_g(\text{ZnO}) \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Dans la série R}_2: \quad E_g(\text{eff}) = X \cdot E_g(\text{In}_2\text{O}_3) + (1 - X) \cdot E_g(\text{ZnO}) \quad (\text{III.2})$$

où X est le rapport de la phase SnO<sub>2</sub> ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $E_g(\text{SnO}_2)$ ,  $E_g(\text{In}_2\text{O}_3)$  et  $E_g(\text{ZnO})$  sont les gaps optiques des trois phases SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO, respectivement.

Comme elle montre la fig.III.7(a), l'absorption à basse énergie est utilisée pour le calcul du gap optique de ZnO et l'absorption à haute énergie est utilisée pour le calcul du gap optique de SnO<sub>2</sub> (ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Fig.III.7** (a) Variation Typique de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'énergie du photon  $(h\nu)$ .  
(b) Variation du gap effectif  $E_g(\text{eff})$  des couches minces dans les deux séries R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> avec la concentration massique.

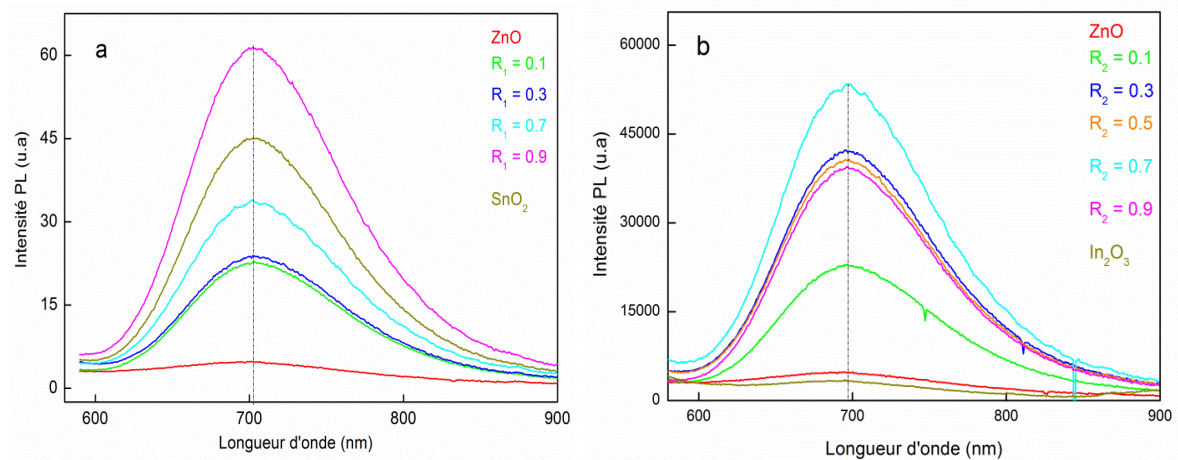


Dans la fig.III.7(b), nous avons rapporté la variation du gap effectif calculé des films des deux séries en fonction du rapport  $R_1$  et  $R_2$ . D'après cette figure, on constate que l'énergie du gap effectif des films des deux séries augmente avec le rapport  $R_1$  et  $R_2$ , ceci est dû à l'augmentation des phases  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  dans chaque film. Le gap effectif calculé, dans les deux séries, a une évolution linéaire avec les rapports  $R_1$  et  $R_2$  des deux séries. On note que les valeurs de ce dernier restent limitées entre le gap de ZnO pur et celle de  $\text{SnO}_2$  pur (ou  $\text{In}_2\text{O}_3$  pur). La même remarque a été rapportée par Minami [12] dans une étude sur le système binaire  $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$ , préparé par pulvérisation cathodique, où il a constaté que l'énergie du gap varie de 3,27 eV pour ZnO pur à 3,77 eV pour  $\text{In}_2\text{O}_3$  pur.

Les mesures de la photoluminescence dans le domaine visible sont utiles pour étudier les défauts dans les films minces, comme déjà signalé dans la littérature. [13, 14]. Sur la fig.III.8, nous avons rapporté les spectres de la photoluminescence (PL) obtenus pour des films déposés dans les deux séries avec des rapports  $R_1$  et  $R_2$  variant de 0 à 1. Dans les deux séries, les spectres PL sont composés d'un large pic principal centré à environ 700 nm, correspondant à une émission rouge. Cette émission a été observée par plusieurs auteurs [15, 16]. Il est largement rapporté que l'émission dans le domaine visible est une superposition d'émissions de plusieurs niveaux profonds émettant en même temps. Par conséquent, la position du pic de telle émission est définie en fonction de la densité de ces défauts radiatifs [17, 18].

Dans la série  $R_1$  (Fig.III.8(a)), cette émission est attribuée principalement à la phase  $\text{SnO}_2$ . L'origine de cette luminescence est due aux lacunes d'oxygène dans le réseau de la phase  $\text{SnO}_2$  [19, 20]. La prédominance de la luminescence de la phase  $\text{SnO}_2$  est due à la petite taille des grains de cette phase, comme déduite par l'analyse DRX. En effet, si la taille des grains est suffisamment petite la surface active et ainsi la photoluminescence obtenue est intense [21]. Par conséquent, l'émission rouge a été rapportée, dans la littérature, dans les films minces nanostructurés de  $\text{SnO}_2$  [22]. On peut constater aussi que l'augmentation de l'intensité du pic avec l'augmentation du rapport  $R_1$  est due à l'augmentation de la quantité de  $\text{SnO}_2$ , tandis que sa réduction pour  $R_1 \geq 0.9$  peut être attribuée à la faible densité des atomes de zinc qui agissent comme des créateurs de défauts dans la matrice  $\text{SnO}_2$ .

Dans la série R<sub>2</sub> (Fig.III.8(b)), l'émission rouge est généralement attribuée aux trois défauts intrinsèques: le zinc interstitiel (Zn<sub>i</sub>), les lacunes d'oxygène et l'oxygène interstitiel (O<sub>i</sub>) produit dans les joints de grains entre les phases de ZnO et SnO<sub>2</sub> [23]. Ceci est confirmé par l'inexistence du pic de l'émission rouge dans les films des oxydes purs tandis que dans les films du mélange il est très intense. On note aussi que la variation de l'intensité du pic est en relation directe avec la variation de la densité de ces défauts dans les films d'un mélange d'oxydes [24, 25].



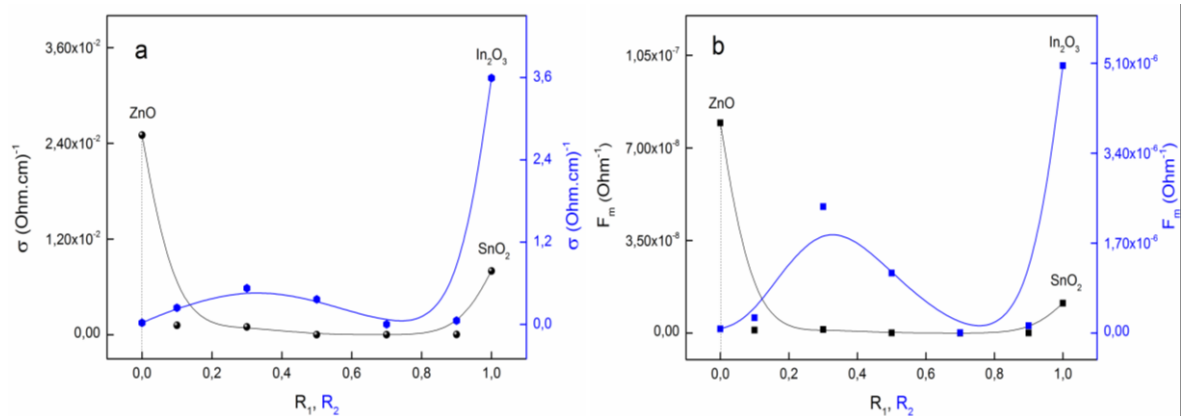
**Fig.III.8** Evolutions des spectres de PL des couches minces des deux séries (a) R<sub>1</sub> et (b) R<sub>2</sub> déposées à différentes concentrations massiques des précurseurs.

#### III.1.1.4 Propriétés électriques

Les mesures de la conductivité électrique ont été effectuées en utilisant la méthode de deux pointes. La variation de la conductivité électrique des films des deux séries étudiées en fonction des rapports R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> est représentée sur la fig.III.9(a). D'après cette figure, nous constatons que les meilleures valeurs de la conductivité électrique mesurée dans les deux séries sont :  $2.5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  dans la série R<sub>1</sub> (correspond au ZnO pur) et  $3.6 \times 10^0 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  dans la série R<sub>2</sub> (correspond au In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur). Par ailleurs, la conductivité électrique des films à base de mélange est médiocre, ceci est expliqué par l'augmentation de la densité des défauts dans les films vu l'existence de deux phases. Il est bien connu que la conductivité électrique dans les matériaux est contrôlée par la densité et la mobilité des porteurs de charge. Pour

cela, elle évolue dans le même sens que celle de la taille des grains (voir fig.III.3) car de plus en plus que leur taille diminue, la densité des joints de grains (défauts) augmente dans le matériau. Ceci provoque un accroissement des centres de piégeages des porteurs de charge et par conséquent une diminution de la conductivité électrique.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux rapportées par Bagheri-Mohagheghi et al. [26] dans des films du mélange SnO<sub>2</sub>-ZnO déposés par spray pyrolyse où ils ont trouvé des valeurs entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>1</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>. Cependant, ces valeurs de la conductivité sont loin d'être de bonnes valeurs pour des films TCO tels qu'ITO, indiquant que les couches à base des mélanges des deux séries étudiées sont de mauvais matériau TCO, et nécessitent un autre traitement pour améliorer la conductivité.



**Fig.III.9** (a) Variation de la conductivité électrique des couches minces des deux séries  $R_1$  et  $R_2$  avec la concentration massique.

(b) Evolution de la figure de mérite ( $F_m$ ) des films minces des deux séries  $R_1, R_2$  déposés à différentes concentrations massiques.

Pour classer les films TCO, en termes de conductivité électrique et transmittance optique, Haacke [27] a défini un paramètre appelé figure de mérite  $F_m$ , qui est considéré comme un facteur clé dans la vérification de la performance des films minces TCO (voir chap. I, Eq.I.5). Sur la fig.III.9(b), nous avons tracé l'évolution de la figure de mérite des deux séries en fonction des rapports  $R_1$  et  $R_2$ . D'après cette figure, nous constatons que l'évolution de la figure de mérite dans les deux séries est identique à celle de la conductivité électrique montrant ainsi que tous les films des

deux séries ont une faible figure de mérite. Les meilleures figures de mérite dans les deux séries sont  $8 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$  dans la série R<sub>1</sub> (correspond au ZnO pur) et  $5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$  dans la série R<sub>2</sub> (correspond au In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur). Ces valeurs sont loin de la valeur  $0.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  rapportée par Babar et al. [28] pour un film de ZnO déposé par la technique spray pyrolyse à une température de dépôt de 300 °C, ainsi que de la valeur  $5,13 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$  rapportée par Gomez et al. [29] pour des films de ZnO dopés Ga déposés par la technique spray à une température de dépôt située entre 425 et 525 °C, avec un recuit sous vide ( $3.5 \times 10^{-1}$  mbar, 400 °C et 40 min). Par conséquent, les mélanges ZnO-SnO<sub>2</sub> et ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> restent loin d'être des alternatifs de l'ITO.

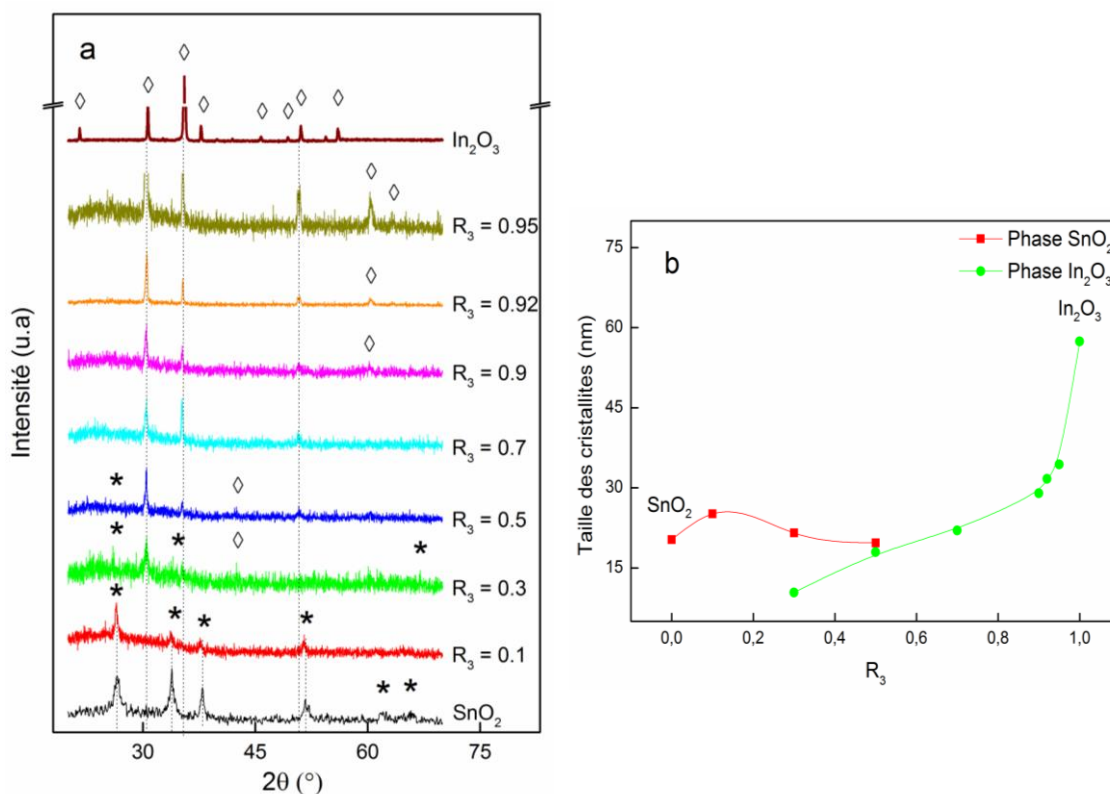
### III.1.2 Série R<sub>3</sub>

#### III.1.2.1 Propriétés structurelles

Les spectres de DRX des films minces de la série R<sub>3</sub> déposés à différents taux d'indium R<sub>3</sub> sont illustrés sur la fig.III.10(a). Ces spectres nous montrent que les couches des oxydes purs sont bien cristallisées et possèdent une structure rutile tétragonale et une orientation préférentielle (101) situé à  $2\theta = 33,80^\circ$  pour le SnO<sub>2</sub> [JCPDS File NO° 41-1445] et bixbyite cubique avec (222) comme orientation préférentielle situé à  $2\theta = 30,58^\circ$  pour l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [JCPDS File NO° 06-0416]. Dans les films du mélange, les pics liés à la phase In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commencent à apparaître à partir de R<sub>3</sub> = 0.3. L'absence de cette phase dans les faibles taux R<sub>3</sub> (de 0 à 0.3) suggère que les atomes d'indium ajoutés agissent comme des défauts donneurs dans la phase SnO<sub>2</sub>, ceci est confirmé par les valeurs de la conductivité électrique mesurée des films préparés dans cette gamme de rapport (voir fig.III.14(a)). La dominance de la phase In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans pratiquement tous les films du mélange, est due à l'oxydation facile de l'indium par rapport à l'étain. Les énergies de formation d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> sont 4,8 et 6 eV respectivement [1].

Comme il a été noté dans les deux premières séries R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, ici aussi on a remarqué également la séparation totale entre les SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et aucune phase spinelle n'a été formée. Ceci peut indiquer que la température du substrat utilisée 300 °C n'était pas suffisamment élevée pour favoriser la formation des phases spinelles [30].

Pramanik et al. [31] ont rapporté la formation de deux phases séparées  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  quand ils ont préparés l'oxyde d'indium-étain (ITO) nanopoudres de compositions différentes ( $\text{In}:\text{Sn} = 90:10, 70:30$  et  $50:50$ ) par un traitement thermique de 300 à 450 °C. La phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  cubique a été obtenue quand ils ont chauffé les échantillons à 300 °C sous des conditions atmosphériques différentes [air et  $\text{H}_2$  (5%)-Ar (95%)], tandis que la phase de cassitérite de  $\text{SnO}_2$  a été obtenue dans le cas d' $\text{In}:\text{Sn} = 50:50$ . Epifani et al. [32] ont montré aussi la formation des phases  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  complètement séparées dans les films minces du mélange  $\text{SnO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  préparés par la technique sol-gel et avec différentes concentrations variant de 98%  $\text{SnO}_2$ -2%  $\text{In}_2\text{O}_3$  à 2%  $\text{SnO}_2$ -98%  $\text{In}_2\text{O}_3$  suivie par un traitement thermique entre 400 et 800 °C.



**Fig.III.10** (a) Spectres DRX des couches minces de la série  $R_3$  déposées à différentes concentration massiques  $R_3$ .

(b) Variation de la taille des cristallites des deux phases  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  avec la concentration massique  $R_3$ .

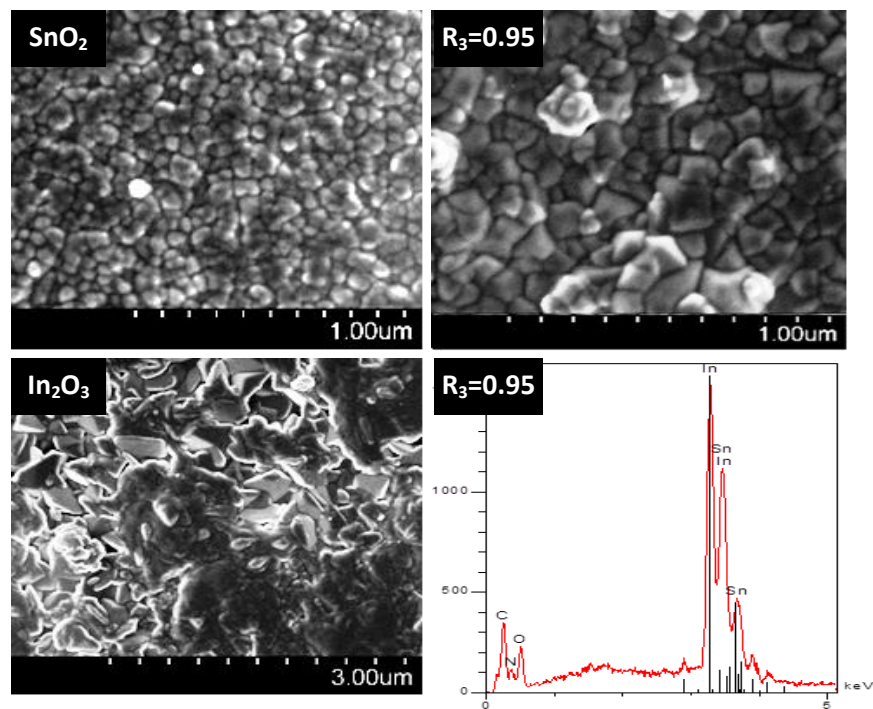
Les symboles :  $\text{SnO}_2$  ( $*$ ) et  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\diamond$ ).

La variation de la taille des cristallites des deux phases  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  avec le rapport d'indium  $R_3$  est présenté sur la fig.III.10(b). Comme on peut le voir les

faibles rapports  $R_3$ , seulement la phase  $\text{SnO}_2$  a été détectée. Dans ce cas les atomes d'indium sont incorporés dans le réseau de  $\text{SnO}_2$ , ceci est confirmé par les valeurs de la conductivité électrique mesurée des films de cette gamme de rapport (voir fig.III.14(a)). Dans les faibles rapports  $R_3$ , la taille des cristallites de  $\text{SnO}_2$  augmente avec le rapport  $R_3$  jusqu'à 0.3. Au-delà de ce rapport, la phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  commence à apparaître avec une faible taille d'environ 11 nm et augmente avec  $R_3$  jusqu'à 57 nm. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution de la taille des cristallites de  $\text{SnO}_2$  jusqu'à 19 nm. Ces valeurs sont de l'ordre des valeurs rapportées par Zhu et al. [33] dans leur étude sur la préparation des poudres d'ITO par la technique de précipitation sous différentes températures et différents taux molaire de Sn et In.

### III.1.2.2 Morphologie de surface

Les images MEB des films minces de la série  $R_3$  sont rapportées sur la fig.III.11. D'après ces images, on constate que la surface des films commence par une structure granulaire homogène et dense pour le  $\text{SnO}_2$  pur, puis la taille de ces grains augmente considérablement pour un rapport d'indium de 0.95. Enfin et pour l' $\text{In}_2\text{O}_3$  pur, même la morphologie de la surface a été changée vers une structure de feuillets. La fig.III.11(d) représente le spectre EDX du film déposé à un rapport d'indium  $R_3 = 0.95$ . Sur ce spectre, il apparaît les raies d'émission typique de l'étain (Sn), de l'indium (In) et d'oxygène (O) ainsi que celles de carbone (C) et d'azote (N) qui proviennent principalement du substrat.



**Fig.III.11** Images MEB des films minces de la série  $R_3$  préparés à  $300^\circ\text{C}$  et différentes concentrations massiques  $R_3$

Il est intéressant de noter que, d'après l'intensité de ces raies, on constate une abondance des deux éléments (étain et indium) par rapport à l'oxygène. Ce résultat est en bonne concordance avec celui de la PL où nous avons montré la présence des défauts intrinsèques dans les films comme des lacunes d'oxygène.

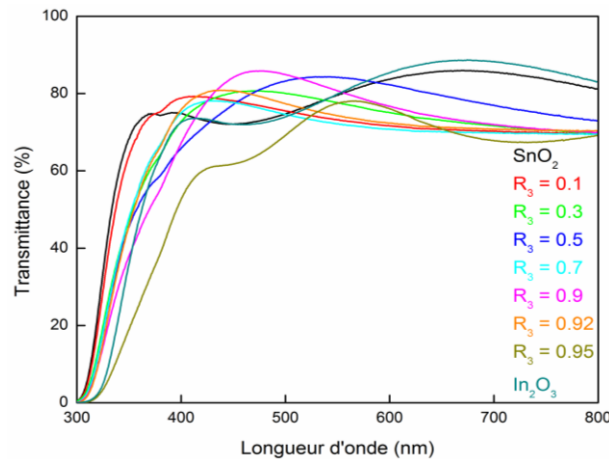
### III.1.2.3 Propriétés optiques

Les spectres de transmittance optique dans le domaine visible des films de la série  $R_3$  préparés avec différents rapports d'indium variant de 0 à 1 sont représentés sur la fig.III.12. Pour l'ensemble des films, la transmittance optique varie entre 70 à 80% ce qui indique la bonne qualité optique des films de cette série. Dans cette série, on constate l'absence total du pallier observé dans les deux séries précédentes. Comme les gaps optiques des deux phases  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  sont proches (3.93 eV pour  $\text{SnO}_2$  et 3.86 eV pour  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), les spectres des films de la série  $R_3$  composés de mélange représentent une transmission des deux phases avec une seule forte absorption à 375 nm qui revient à l'absorption des deux phases.

Pour déterminer le gap optique ( $E_g$ ), nous avons appliqué le model de Tauc (Equation III.3) sur les spectres de transmission optique [34] :

$$(\alpha h\nu)^n = C (h\nu - E_g) \quad (III.3)$$

où  $n$  est égal à 2 ou 1/2 pour les transitions directes ou indirectes, respectivement, et  $C$  une constante.



**Fig.III.12** Spectres de transmittance des films minces de la série  $R_3$  préparés à différentes concentrations massiques  $R_3$ .

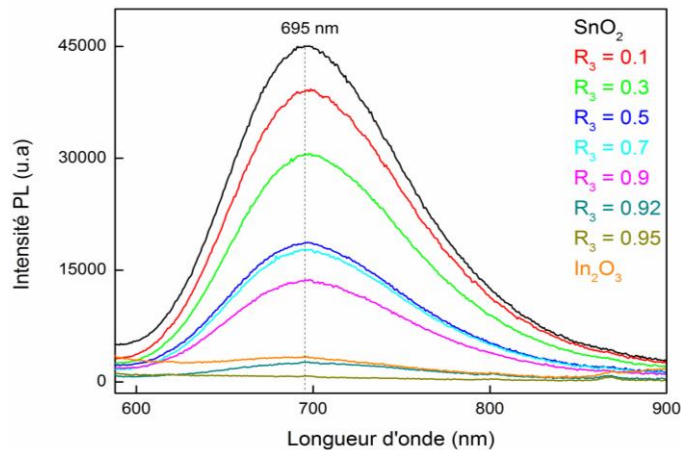
Sur le tableau III.1, nous avons récapitulé les valeurs de gap optique des films déposés en fonction du rapport  $R_3$ . Les valeurs calculées sont comprises entre les valeurs des gaps optiques des deux oxydes purs  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ . La variation avec le rapport  $R_3$  est très liée aux concentrations des phases  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$  présentes dans les films. Le même comportement a été rencontré par Riveros et al. [35] dans une étude sur les films minces de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  déposés par la méthode spray pyrolyse où ils ont noté que l'énergie du gap varie de 4,07 eV pour  $\text{SnO}_2$  pur à 3,95 eV pour ITO.

Concentration $R_3$	$\text{SnO}_2$	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	0.92	0.95	$\text{In}_2\text{O}_3$
Gap $E_g$ optique (eV)	3.93	3.96	3.92	3.92	3.93	3.93	3.91	3.89	3.86

**Tableau III.1** Variation du gap optique des films minces de la série  $R_3$  avec la concentration massique  $R_3$ .



Dans la fig.III.13, nous avons rapportés les spectres PL, à température ambiante, des films minces de la série  $R_3$  avec un rapport d'indium variant de 0 à 1. Les spectres sont composés d'une seule émission située à 695 nm où l'intensité de cette émission est forte dans le film de  $\text{SnO}_2$  pur et très faible dans le film d' $\text{In}_2\text{O}_3$  pur. Ceci confirme que la phase de  $\text{SnO}_2$  est responsable de cette émission. L'origine de cette luminescence est principalement due aux lacunes d'oxygène dans la phase  $\text{SnO}_2$  comme il a été suggéré dans la littérature [19, 20].



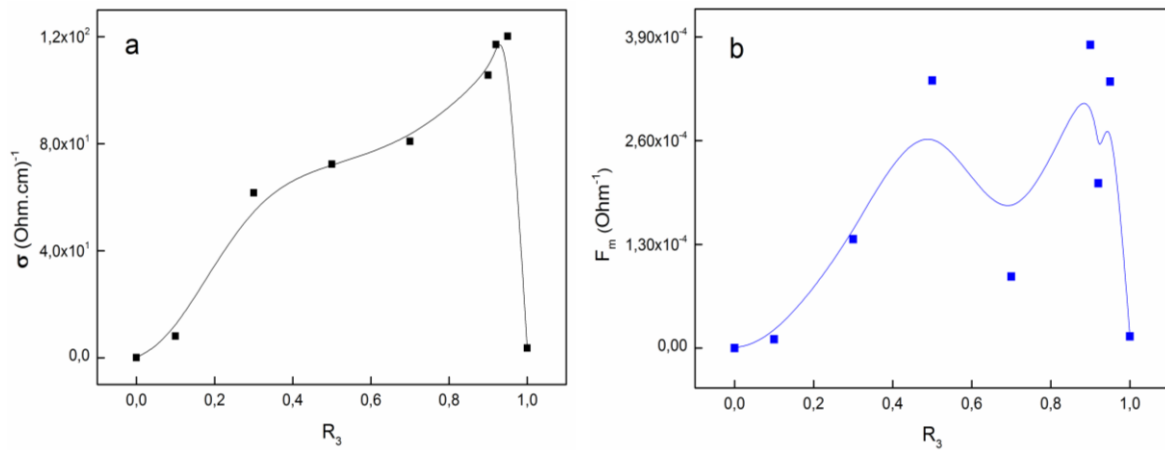
**Fig.III.13** Evolution des spectres de PL des films minces de la série  $R_3$  préparés à différentes concentrations  $R_3$ .

On peut voir aussi que l'intensité de l'émission est une fonction décroissante du rapport  $R_3$  jusqu'à un rapport d'indium dans le film de 0.95. La réduction de l'intensité de ce pic d'émission PL est due à la réduction de la phase  $\text{SnO}_2$  dans le film. Ce résultat est en bon accord avec celui rapporté dans l'analyse structurale par DRX.

#### III.1.2.4 Propriétés électriques

La déviation à la stœchiométrie de la structure d'un film conduit à l'amélioration de la conductivité électrique de ce film [36]. Sur la fig.III.14(a), nous avons rapporté l'évolution de la conductivité électrique des films de la série  $R_3$  avec le rapport d'indium  $R_3$ . D'après cette figure, nous constatons que les valeurs de la conductivité électrique des oxydes purs sont très faibles,  $8.01 \times 10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$  pour  $\text{SnO}_2$  et  $3.6 \times 10^1 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  pour  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Par contre, celles des films du mélange sont élevées et évoluent de manière presque linéaire avec le rapport  $R_3$  jusqu'à une valeur maximale de  $1.2 \times 10^2 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  correspondant à  $R_3 = 0.95$ .

L'amélioration de la conductivité avec l'augmentation du rapport  $R_3$  est due à la non-stœchiométrie de chaque phase en présence de l'autre phase en même temps dans le film, ainsi qu'au comportement des atomes d'étain comme des dopant dans la phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  (degré d'ionisation de Sn est 4 et d'In est 3). Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Valencia et al. [37] dans une étude sur les films de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  préparés par la procédé sol-gel ainsi que ceux donnés par Ait Aouaj et al. [38] dans l'étude des films minces ITO déposés par la méthode spray pyrolyse.



**Fig.III.14** Variation de la conductivité électrique (a) et de la figure de mérite (b) des films minces de la série  $R_3$  avec la concentration massique  $R_3$ .

La variation de la figure de mérite en fonction du rapport d'indium  $R_3$  est rapportée dans la fig.III.14(b). On constate que tous les films du mélange ont une figure de mérite acceptable et en particulier celle de  $R_3 = 0.9$  qui correspond à la meilleure figure de mérite de la série  $R_3$  avec une valeur de  $3.8 \times 10^{-4}$  ( $\Omega$ ) $^{-1}$ . Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par Maruyama et al. [39] dans une étude sur le dépôt d'ITO par la décomposition thermique des sels métalliques complexes ainsi que ceux rapportés par Sunde et al. [40] pour les films d'ITO déposés par la méthode sol-gel.

## PARTIE 2 : MELANGES TERNAIRES DU SYSTEME ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans cette seconde partie du chapitre, nous étudions l'effet de la composition sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films réalisés à partir des mélanges ternaires de trois précurseurs pour élaborer le système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que l'étude de la possibilité de formation d'éventuelles phases ternaires. A cet effet, nous avons divisé le triangle du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en trois zones: zone riche en zinc, zone riche en étain et zone riche en indium (voir fig.III.15). Dans chaque zone nous avons élaboré deux séries de dépôts : R<sub>Z</sub> et R<sub>ZI</sub> dans la zone riche en zinc, R<sub>T</sub> et R<sub>TZ</sub> dans la zone riche en étain et R<sub>I</sub> et R<sub>IT</sub> dans la zone riche en indium. Le premier rapport dans chaque zone (R<sub>Z</sub>, R<sub>T</sub> et R<sub>I</sub>) varie de 1/3 à 1 selon les bissectrices du triangle, tandis que le deuxième (R<sub>ZI</sub>, R<sub>TZ</sub> et R<sub>IT</sub>) varie de 1/8 à 3/8 (la concentration de l'élément principal de la zone est fixé à 1/2). Les couches sont déposées par la méthode spray ultrasonique à une température de 300 °C pendant 5 min de dépôt.

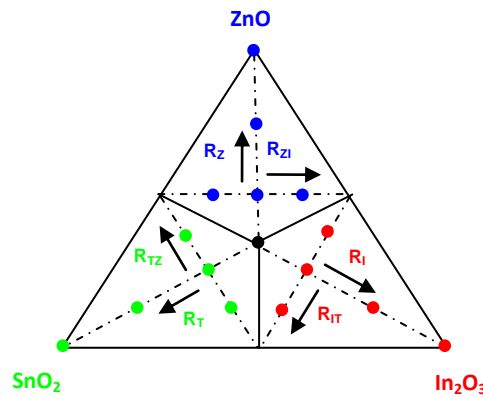
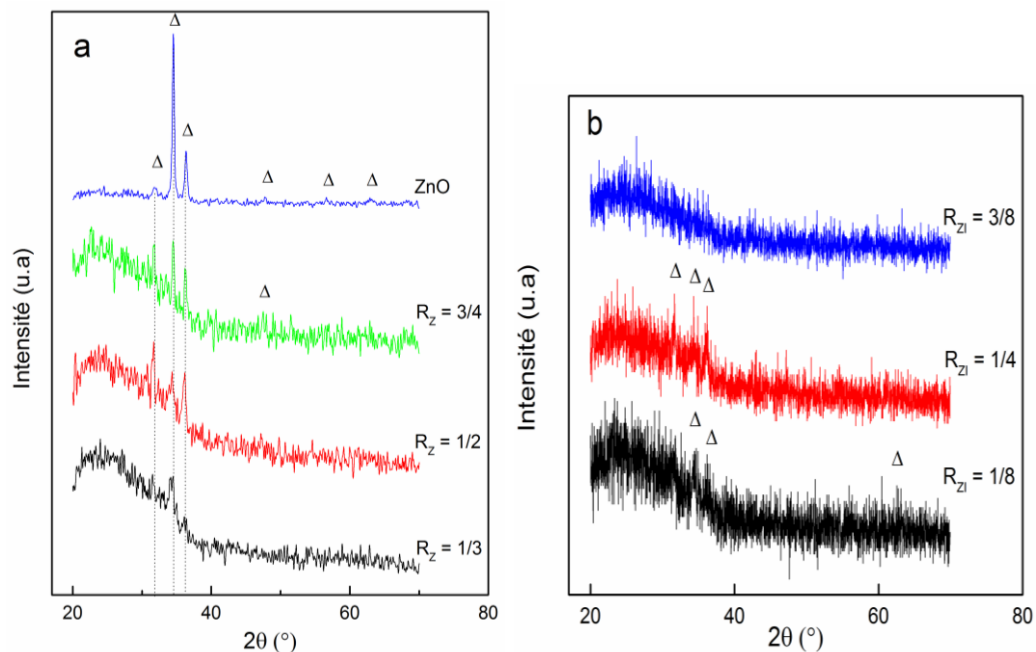


Fig.III.15 Mélanges ternaires étudiés dans le système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.2.1 Zone riche en zinc

Sur la fig.III.16, nous avons présenté les spectres DRX des films minces des deux séries R<sub>Z</sub> et R<sub>ZI</sub> de la région riche en zinc. D'après cette figure, nous constatons que tous les films des mélanges ternaires dans cette zone ont une structure wurtzite

hexagonale de la phase ZnO présentant une mauvaise cristallisation. Dans la série  $R_Z$ , le film du centre du triangle ( $R_Z = 1/3$ ) est presque amorphe, il ne contient qu'un seul petit pic (002) situé à  $2\theta = 34.42^\circ$  correspondant à la phase ZnO [JCPDS File NO° 36-1451]. Avec l'augmentation du rapport  $R_Z$ , la cristallinité des films s'améliore avec l'émergence de deux autres pics (100) et (101), situés à  $2\theta = 31.77^\circ$  et  $36.25^\circ$  respectivement, à  $R_Z = 1/2$  et d'un autre (102) situé à  $2\theta = 47.53^\circ$  à  $R_Z = 3/4$ , cependant la meilleure cristallinité est obtenue dans le film de ZnO pur. Dans la série  $R_{Zi}$ , où le taux de ZnO dans les films est fixé à  $1/2$ , la cristallinité du matériau est affectée par la richesse en indium  $R_{Zi}$  jusqu'à un film complètement amorphe pour  $R_{Zi} = 3/4$ . On note que la dominance de la phase amorphe dans les films de cette zone est due à la stabilité de cette phase par rapport à d'autres phases [41].

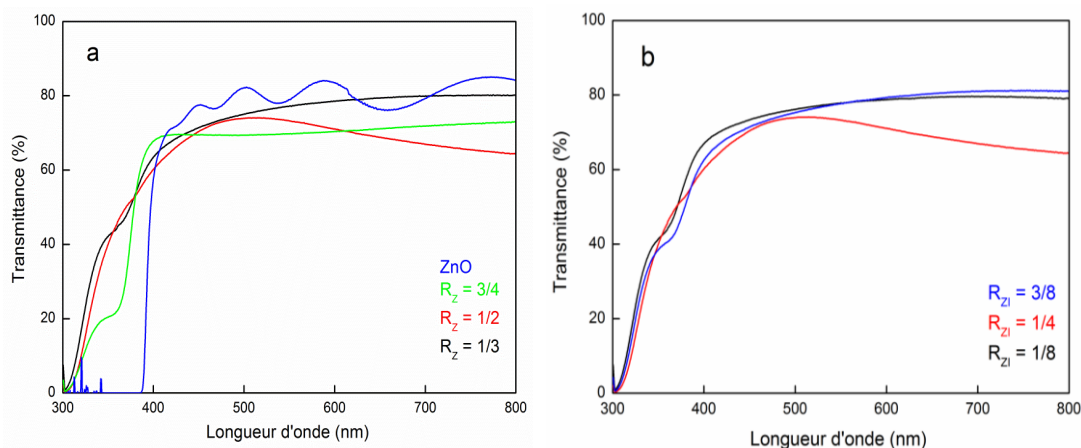


**Fig.III.16** Spectres DRX des films minces de la zone riche en zinc déposés à différentes concentrations massiques  $R_Z$  (a) et  $R_{Zi}$  (b).

Les symboles : ZnO ( $\Delta$ ),  $\text{SnO}_2$  (\*) et  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\diamond$ ).

Nous notons aussi l'absence des phases spinelles contenant plus de deux éléments dans tous les films de la zone riche en zinc. Ceci est expliqué par l'insuffisance de la température du substrat utilisée ( $300^\circ\text{C}$ ) pour favoriser la formation de ce genre de phases. Ce résultat est confirmé par les travaux rapportés

dans la littérature. Harvey et al. [42] ont réussi à la formation des phases spinelles  $\text{In}_{(2-2x)}\text{Zn}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$  et  $\text{Zn}_{(2-x)}\text{Sn}_{(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_4$  dans leur étude des phases du système  $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$  à une température de 1275 °C. Jayaram et al. [43] ont réussi aussi de réaliser la formation de plusieurs phases  $\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Ga}_x\text{O}_{4-\delta}$  à partir du mélange des poudres de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  à une température de 1275 °C.

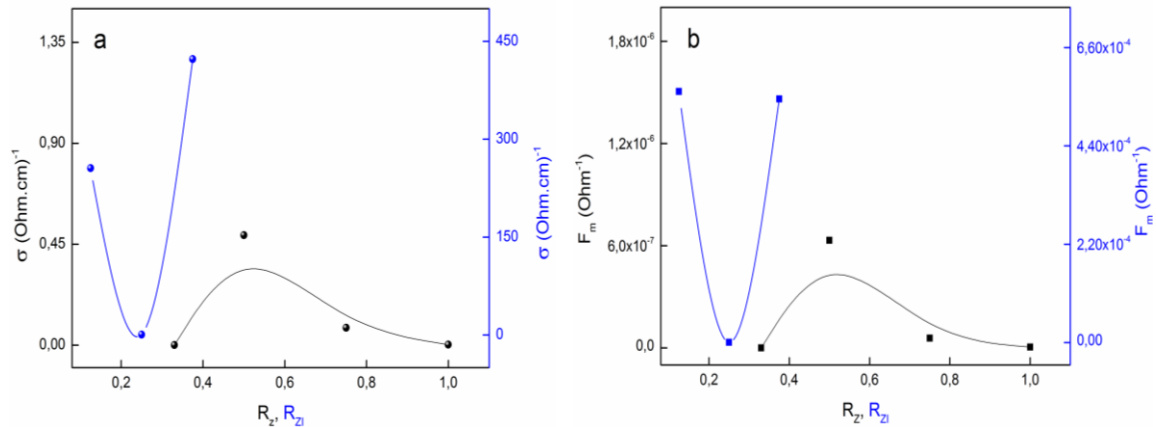


**Fig.III.17** Spectres de transmittance dans le domaine visible des films minces de la zone riche en zinc déposés à différentes concentrations massiques  $R_z$  (a) et  $R_{zI}$  (b).

Les spectres de la transmittance des films des deux séries  $R_z$  et  $R_{zI}$  dans cette zone sont représentés sur la fig.III.17. Comme on peut le voir dans l'ensemble des films, la transmittance optique varie de 70 à 80%, ce qui indique la bonne qualité des films de ces deux séries. Ce résultat est très important car notre but est de préparer des films conducteurs et transparents servant comme électrodes transparentes dans les dispositifs optoélectroniques.

La conductivité électrique représentée sur la fig.III.18(a) montre que tous les films de la série  $R_z$  ont une faible conductivité électrique avec un ordre de  $10^{-1} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ . Par contre ceux de la série  $R_{zI}$  présentent une conductivité élevée d'environ  $2.5 \times 10^2 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  pour  $R_{zI} = 1/8$  et  $4.5 \times 10^2 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  pour  $R_{zI} = 3/8$ . On note que ces deux valeurs sont considérées comme les meilleures conductivités électriques dans tous les films du triangle  $\text{ZnO}-\text{SnO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ . Cette variation peut s'expliquer en termes de dopage avec l'introduction des atomes d'étain et d'indium dans la matrice du ZnO. Ce dopage permet de former IZO et TZO caractérisés par des meilleures conductivités.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Mohamed [44] dans les films d'ITO dopés avec ZnO, déposés par la technique d'évaporation par faisceau d'électrons, où il a trouvé une conductivité d'environ  $6.5 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

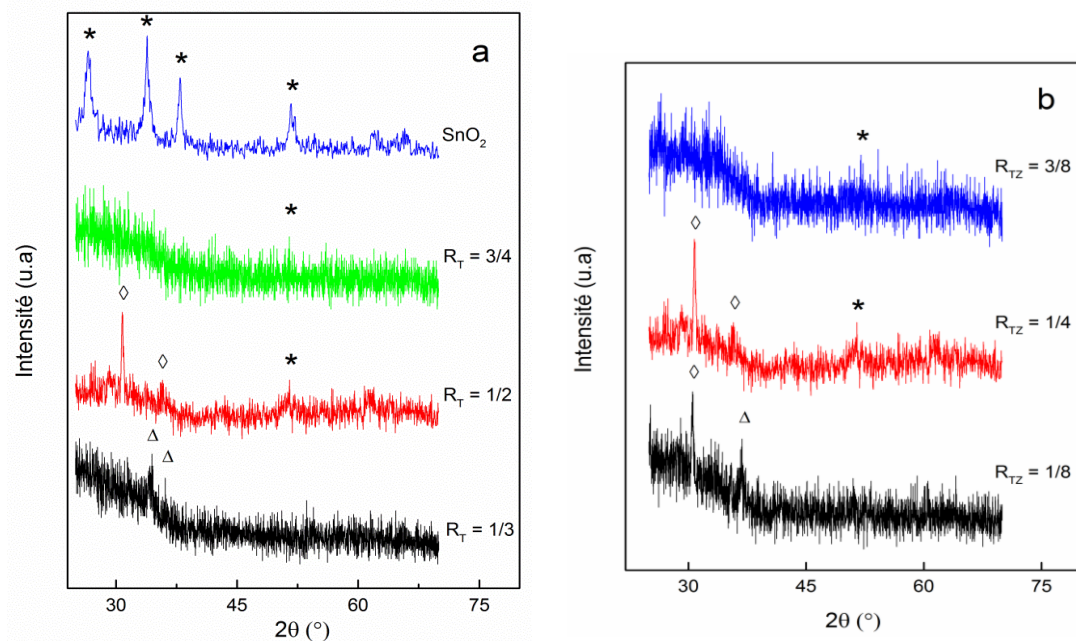


**Fig.III.18** Evolution de la conductivité électrique (a) et de la figure de mérite (b) des films minces de la zone riche en zinc avec les concentrations massiques  $R_Z$  et  $R_{ZI}$ .

L'évolution de la figure de mérite en fonction des deux rapports  $R_Z$  et  $R_{ZI}$  est rapportée dans la fig.III.18(b). Nous constatons que cette évolution est identique à celle de la conductivité électrique. Toutes les valeurs de la figure de mérite des films de la série  $R_Z$  sont très faibles (entre  $10^{-7}$  et  $10^{-9} \Omega^{-1}$ ), par contre les films de la série  $R_{ZI}$  présentent des valeurs élevées et en particulier celles de  $R_{ZI} = 1/8$  et  $R_{ZI} = 3/8$  qui ont une figure de mérite de l'ordre de  $5 \times 10^{-4} (\Omega)^{-1}$ . Cette valeur, qui est plus grande de 3 à 5 ordres de grandeur que les précédentes, représente la meilleure figure de mérite dans tous le système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette valeur étudiée est comparable à celles rapportées par Ilican et al. [45] dans les films minces de ZnO dopés par indium déposés par la technique spray pyrolyse à 450 °C où ils ont trouvé des valeurs entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3} \Omega^{-1}$ . De plus, elle est aussi comparable avec celles rapportées par Son et al [46] des films d'In-Zn-Sn-O déposés par pulvérisation magnétron DC à différentes températures de substrat où ils ont rapporté des valeurs entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3} \Omega^{-1}$ . Par conséquent, on déduit qu'à partir de l'étude de cette zone, les films des mélanges ternaires correspondant à  $R_{ZI} = 1/8$  et  $R_{ZI} = 3/8$  peuvent être utilisés comme des électrodes TCO dans les dispositifs optoélectroniques.

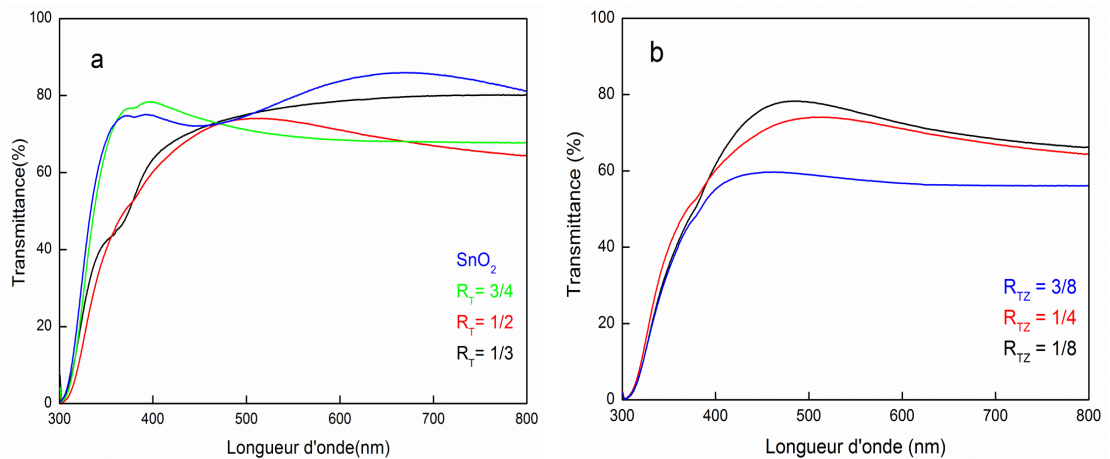
### III.2.2 Zone riche en étain

Les spectres DRX des films minces des deux séries  $R_T$  et  $R_{TZ}$  de la région riche en étain sont représentés sur la fig.III.19. D'après cette figure, nous constatons une mauvaise cristallinité des films des mélanges ternaires de cette zone. Dans la série  $R_T$ , le film du centre du triangle ( $R_Z = 1/3$ ) présente deux petits pics (002) et (101), localisés à  $2\theta = 34.42^\circ$  et  $36.25^\circ$  respectivement, qui correspondent à la phase ZnO [JCPDS File NO° 36-1451]. Avec l'augmentation du rapport  $R_T$ , on note l'apparition et la croissance des phases  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  au détriment de la phase ZnO avec l'émergence des pics (211) situé à  $2\theta = 51.80^\circ$  relatif à  $\text{SnO}_2$  [JCPDS File NO° 41-1445] et (222) et (400) situés à  $2\theta = 30.58^\circ$  et  $2\theta = 35.46^\circ$  respectivement relatifs à  $\text{In}_2\text{O}_3$  [JCPDS File NO° 06-0416]. La cristallinité des films s'améliore avec l'augmentation du rapport  $R_T$  jusqu'à une meilleure cristallinité dans le film de  $\text{SnO}_2$  pur. Dans la série  $R_{TZ}$ , où le taux de  $\text{SnO}_2$  dans les films est fixé à  $1/2$ , nous constatons un comportement similaire à ceux de la série  $R_T$ ; une disparition de la phase ZnO observée à  $R_{TZ} = 1/8$  et l'apparition de de la phase  $\text{SnO}_2$  à  $R_{TZ} = 1/4$  et  $3/8$ .



**Fig.III.19** Spectres DRX des films minces de la zone riche en étain déposés à différentes concentrations massiques  $R_T$  (a) et  $R_{TZ}$  (b).  
Les symboles : ZnO ( $\Delta$ ),  $\text{SnO}_2$  ( $*$ ) et  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\diamond$ ).

La dégradation de la cristallinité dans les films de cette zone est due à la présence de  $\text{SnO}_2$  dans les films et qui se considère comme un inhibiteur de la nucléation et la croissance des grains de ZnO et  $\text{In}_2\text{O}_3$  dans les films du mélange ternaire [9]. Il faut noter ici aussi l'absence des phases spinelles dans tous les films de la zone riche en étain. Ceci peut être expliqué par la faible température du substrat utilisée (300 °C) qui ne favorise pas la formation de ce genre de phases [47, 48].



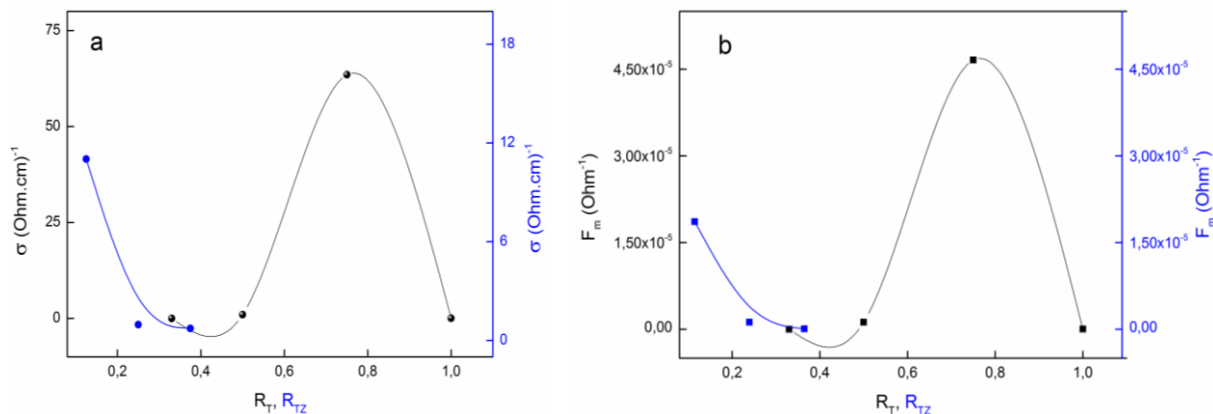
**Fig.III.20** Spectres de transmittance dans le domaine visible des films minces de la zone riche en étain déposés à différentes concentrations massiques  $R_T$  (a) et  $R_{TZ}$  (b).

Sur la fig.III.20, nous avons rapportés les spectres de transmittance des films des deux séries  $R_T$  et  $R_{TZ}$  dans la zone riche en étain. D'après cette figure, on constate que l'ensemble des films présentent une transmittance optique entre 60 à 80% dans le domaine visible. Ces valeurs sont relativement faibles pour des films TCO destinés aux applications optoélectroniques.

La conductivité électrique représentée sur la fig.III.21(a) montre que tous les films de la zone riche en étain ont une faible conductivité électrique de l'ordre de  $10$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. La meilleure valeur de la conductivité électrique obtenue dans cette zone est celle de  $6.3 \times 10$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>-1</sup> enregistrée à  $R_T = 3/4$ . Les faibles valeurs de la conductivité dans cette zone est due principalement au dopage de la matrice  $\text{SnO}_2$  par les atomes de zinc et d'indium (degrés d'ionisation de Sn, In et Zn sont 4, 3 et 2 respectivement). Cette conductivité reste loin de celle rapportée dans la littérature pour des films TCO. Hoel et al. [49] ont obtenu des valeurs de l'ordre de  $10^3$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>-1</sup> dans les mélanges



ternaires de ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>. Philips et al. [50] ont atteint aussi des valeurs de l'ordre de  $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$  dans les mélanges de Zn-In-O. Cela signifie que les mélanges ternaires élaborés de cette zone ne peuvent pas être utilisés comme des couches minces conductrices.



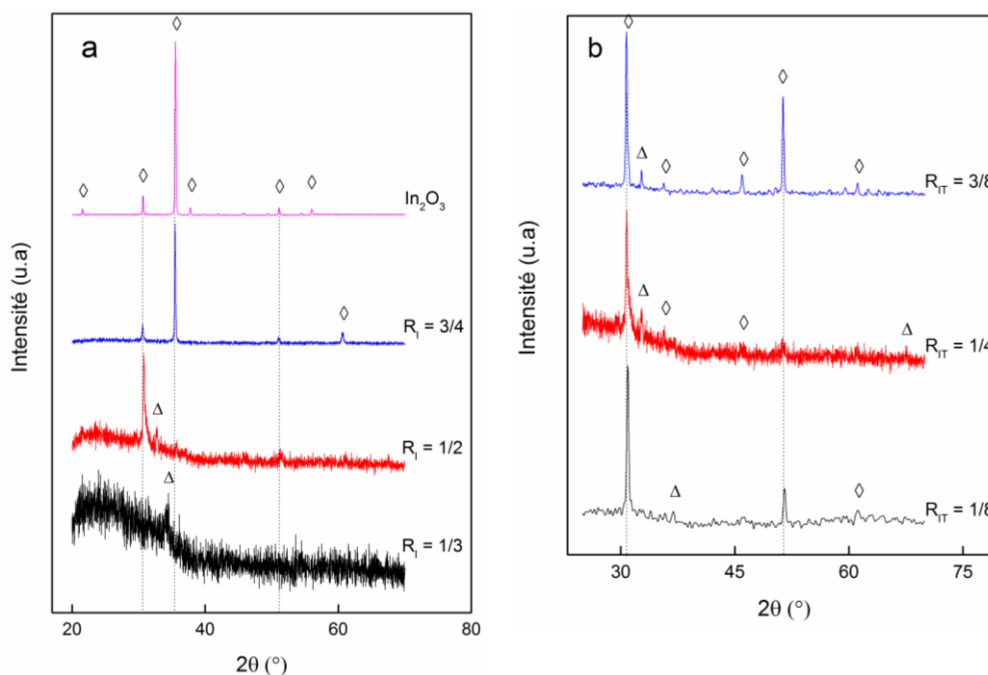
**Fig.III.21** Evolution de la conductivité électrique (a) et de la figure de mérite (b) des films minces de la zone riche en étain avec les concentrations massiques  $R_T$  et  $R_{TZ}$ .

Pour vérifier la qualité des films de la zone riche en étain, nous avons représenté l'évolution de la figure de mérite en fonction des deux rapports  $R_T$  et  $R_{TZ}$  dans la fig.III.21(b). Tous les films des deux séries  $R_T$  et  $R_{TZ}$  ont une faible valeur de la figure de mérite (entre  $10^{-5}$  et  $10^{-8} \Omega^{-1}$ ). Ces valeurs sont loin de celles rapportées par la littérature ( $\sim 10^{-2} - 10^{-3} \Omega^{-1}$ ) [51, 52], ce qui témoigne la mauvaise qualité des films de cette zone pour des applications comme électrodes TCO dans les dispositifs optoélectroniques.

### III.2.3 Zone riche en indium

Les spectres DRX des films minces des deux séries  $R_I$  et  $R_{IT}$  de la zone riche en indium (fig.III.22) nous montrent une dominance de la phase In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bien cristallisée dans tous les films. Dans la série  $R_I$ , on constate une transition d'une petite phase ZnO à  $R_I = 1/3$  vers la phase dominante In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les autres films avec une croissance préférentielle selon l'axe (222) de la structure Bixbyite d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situé à  $2\theta = 30.58^\circ$  [JCPDS File NO° 06-0416]. Dans la série  $R_{IT}$ , où le taux de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les films est fixé à  $1/2$ , les deux phases de ZnO et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existent dans tous les films de cette série. La formation de ces deux phases est due aux faibles énergies de formation de ces deux

oxydes par rapport à celle de  $\text{SnO}_2$  (3.6, 4.8 et 6 eV pour ZnO,  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$  respectivement). Tandis que la dominance de la phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  est due à la forte solubilité en sites substitutionnels de  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  dans la phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  [53]. Palmer et al. [48] ont constaté que la limite de solubilité de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{In}_2\text{O}_3$  peut être étendue jusqu'à 40 % à cause de la compensation de charge lorsque  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont simultanément ajoutés en  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

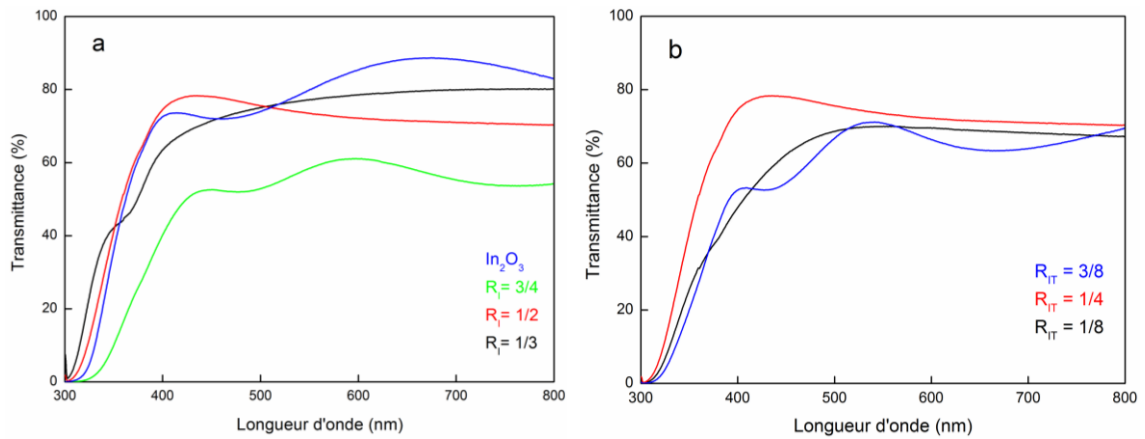


**Fig.III.22** Spectres DRX des films minces de la zone riche en indium déposés à différentes concentrations massiques  $R_I$  (a) et  $R_{IT}$  (b).

Les symboles : ZnO ( $\Delta$ ),  $\text{SnO}_2$  ( $*$ ) et  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\diamond$ ).

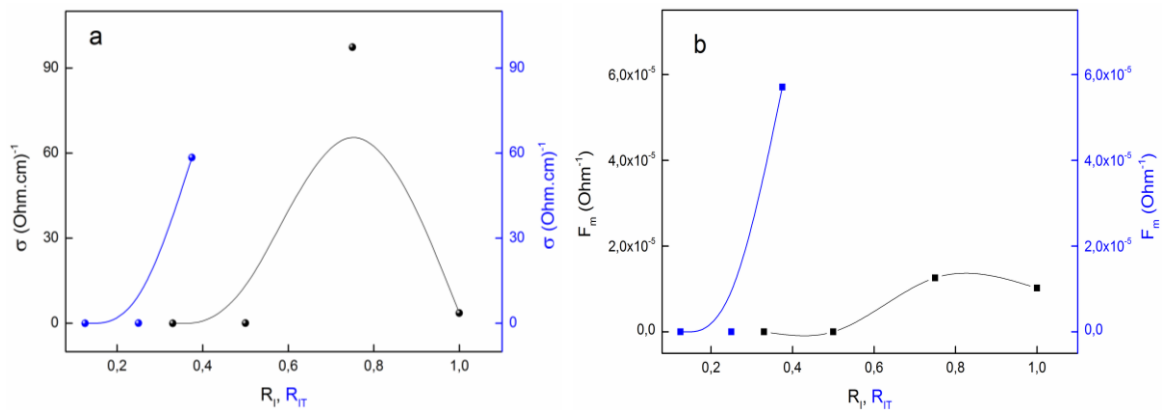
Une fois de plus, l'absence des phases spinelles dans tous les films de la zone riche en indium est due à la faible température du substrat utilisée 300 °C pour favoriser la formation de ce genre de phases [47, 48].

Sur la fig.III.23, nous avons représenté les spectres de transmittance des films des deux séries  $R_I$  et  $R_{IT}$  de la zone riche en indium. Comme on peut le voir, dans l'ensemble des films, la transmittance optique est variée de 60 à 80% dans le domaine visible. Ces valeurs sont relativement faibles pour des couches TCO destinées aux applications optoélectroniques.



**Fig.III.23** Spectres de transmittance dans le domaine visible des films minces de la zone riche en indium déposés à différentes concentrations massiques  $R_I$  (a) et  $R_{IT}$  (b).

La conductivité électrique représentée sur la fig.III.24(a) montre que, dans la zone riche en indium, tous les films ont une faible conductivité électrique de l'ordre de  $10 \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$ . La meilleure valeur de la conductivité électrique dans cette zone est celle de  $9.7 \times 10 \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$  enregistrée à  $R_I = 3/4$ . Cette valeur reste très faible devant celles rapportées dans la littérature pour des films TCO ( $\sim 10^3 \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [53, 54]. Cela signifie également que les mélanges ternaires de cette zone ne peuvent pas être utilisés comme des couches minces conductrices.



**Fig.III.24** Evolution de la conductivité électrique (a) et de la figure de mérite (b) des films minces de la zone riche en indium avec les concentrations massiques  $R_I$  et  $R_{IT}$ .

L'évolution de la figure de mérite, en fonction des deux rapports  $R_I$  et  $R_{IT}$ , représentée dans la fig.III.24(b) nous montre que tous les films des deux séries  $R_T$  et  $R_{TZ}$  ont une faible valeur de la figure de mérite (entre  $10^{-5}$  et  $10^{-9}$ ). Ces valeurs sont très faibles et loin de celles rapportées dans la littérature [46] [51], ce qui signifie la mauvaise qualité optoélectronique des films de cette zone pour remplacer les films minces ITO.

### III.3 Conclusion

Dans cette première partie de thèse, nous avons élaboré des films minces des mélanges binaires et ternaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la méthode spray ultrasonique à une température de dépôt fixée à 300 °C. Nous avons constaté que les propriétés structurales, optiques et électriques des films élaborés sont fortement influencées par la concentration des trois composants.

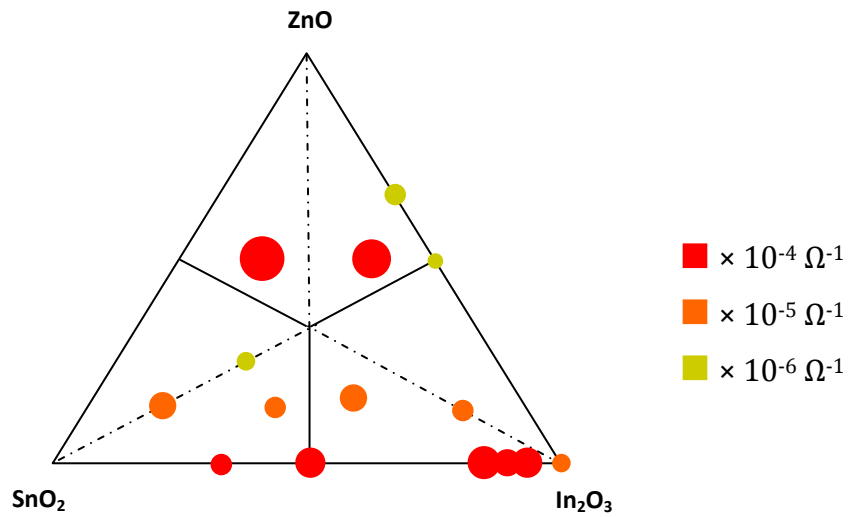
L'analyse structurale a montré l'absence totale des alliages binaires et ternaires et que seulement les phases des oxydes purs coexistent en même temps dans les films élaborés. Ceci est dû à la faible température de dépôt 300 °C, utilisée pour la préparation de nos couches qui reste insuffisante pour la formation de ce genre d'alliages.

L'analyse optique dans le domaine visible a montré que nos films sont transparents avec une valeur entre 60 et 85 %. Nous avons observé également, dans les séries  $R_1$  et  $R_2$  des mélanges binaires, un pallier dans les spectres de transmittance entre 300 et 400 nm qui montre la coexistence de deux phases différentes relatives aux oxydes purs de chaque série. Ces résultats ont été exploités pour proposer une définition d'un gap effectif qui décrit la contribution des deux phases dans l'énergie du gap des films de ces deux séries [11].

L'analyse électrique a montré que la résistivité électrique est très affectée par la concentration des trois constituants où elle est varié de  $10^{-5}$  à  $10^2$  ( $\Omega.cm$ )<sup>-1</sup> ce qui ouvre un large choix pour les applications selon les propriétés désirées.

Finalement, ce travail nous a permis de classer, dans tout le triangle ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les points des compositions qui correspondent à une figure de mérite élevées. Ce paramètre peut être un guide de choix des concentrations appropriées des trois composants suivants les propriétés désirées. À la fin de ce travail, nous avons

récapitulé, sur la fig.III.25, les meilleures figures de mérite obtenues dans le système des mélanges binaires et ternaires ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig.III.25** Triangle récapitulatif des meilleures figures de mérite des films minces du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposés à 300 °C.

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III**

---

- [1] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, "Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells", *Springer Series in Materials Science* No. 104 (2007).
- [2] J.-E. Lee, K. S. Kim, K. Suganuma, M. Inoue, G. Izuta, *Materials Transactions*, 48 (2007) 584-593.
- [3] A. I. Martinez, D. R. Acosta, *Thin Solid Films*, 483 (2005) 107– 113.
- [4] J. D. Perkins, J.A. del Cueto, J.L. Alleman, C. Warm Singh, B.M. Keyes, L.M. Gedvilas, P.A Parilla, B. To, D.W. Readey, D.S. Ginley, *Thin Solid Films*, 411 (2002) 152-160.
- [5] J. X. Wang, S. S. Xie, Y. Gao, X. Q. Yan, D. F. Liu, H. J. Yuan, Z. P. Zhou, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, *Journal of Crystal Growth*, 267 (2004) 177-183.
- [6] T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, G. B. Palmer, K. R. Poepfelmeier, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf and I. Nakabayashi, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 1310–1316.
- [7] P. Debye and P. Scherrer, *Physik Z* 18 (1917) 291–301.
- [8] A. Neiderhofer, P. Nesladek, H. D. Mannling, K. Moto, S. Veprek and M. Jilek, *Surf. Coat. Technol.*, 120/121 (1999) 173-178.
- [9] T. Tharsika, A. S. M. A. Haseeb and M. F. M. Sabri, *Thin Solid Films*, 558 (2014) 283-288.
- [10] Y. Caglar, M. Zor, M. Caglar and S. Ilican, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8 (2006) 1867-1873.
- [11] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021-2027.
- [12] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.*, 20 (2005) 35–44.
- [13] D. Behera, B. S. Acharya, *Journal of Luminescence*, 128 (2008) 1577-1586.
- [14] A. K. Srivastava and J. Kumar, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 14 (2013) 065002, 1-15.
- [15] S. Luo, P. K. Chu, W. Liu, M. Zhang, C. Lin, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 183112, 1-3.
- [16] J. Hu, Y. Bando, Q. Liu, D. Golberg, *Advanced Functional Materials*, 13 (2003) 493-496.
- [17] N. Bano, I. Hussain, O. Nur, M. Willander, P. Klason, and A. Henry, *Semicond. Sci. Technol.*, 24 (2009) 125015, 1-5.

- [18] N. Bano, S. Zaman, A. Zainelabdin, S. Hussain, I. Hussain, O. Nur, and M. Willander, *Journal of applied physics*, 108 (2010) 043103, 1-5.
- [19] El-Shazly M. A. Duraia, Z. A. Mansorov, S. Tokmolden, *Physica B*, 404 (2009) 3952-3956.
- [20] H. T. Chen, S. J. Xiong, X. L. Wu, J. Zhu, J. C. Shen, Paul K. Chu, *Nano Letters*, 9 (2009) 1926-1931.
- [21] H. T. Chen, X. L. Wu, S. J. Xiong, W. C. Zhang, J. Zhu, *Appl. Phys. A*, 97 (2009) 365-368.
- [22] A. Setaro, A. Bismuto, S. Lettieri, P. Maddalena, E. Comini, S. Bianchi, C. Baratto, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B*, 130 (2008) 391-395.
- [23] A. B. Djurisc, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, S. Gwo *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 103107, 1-3.
- [24] P. Klason, T. M. Borseth, Q. X. Zhao, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. J. Bergman, M. Willander, *Solid State Communications*, 145 (2008) 321-326.
- [25] T. M. Børseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov P. Klason, Q. X. Zhao and M. Willander, , *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 262112, 1-3.
- [26] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, *Thin Solid Films*, 441 (2003) 238-242.
- [27] G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 4086-4089.
- [28] A. R. Babar, P. R. Deshamukh, R. J. Deokate, D. Haranath, C. H. Bhosale and K. Y. Rajpure, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 135404, 1-6.
- [29] H. Gomez, M. de la L. Olvera, *Materials Science and Engineering B*, 134 (2006) 20-26.
- [30] H. Enoki, J. Echigoya, H. Suto, *Journal of Materials Science*, 26 (1991) 4110-4115.
- [31] N. C. Pramanik and P. K. Biswas, *Bull. Mater. Sci.*, 25 (2002), 505-507.
- [32] M. Epifani, R. Diaz, J. Arbiol, P. Siciliano, and J. R. Morante, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 840-846.
- [33] X. Zhu, T. Jiang, G. Qiu, and B. Huang, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 342-345.
- [34] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, 15 (1966) 627-637.
- [35] R. Riveros, E. Romero, and G. Gordillo, *Brazilian Journal of Physics*, 36 (2006) 1042-1045.
- [36] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R. S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B*, 103 (2003) 16-25.
- [37] H. Y. Valencia, L. C. Moreno and A. M. Ardila, *Microelectronics Journal*, 39 (2008) 1356-1357.
- [38] M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda and M. Abd-Lefdil, *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 1458-1461.

- [39] T. Maruyama, A. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) 1829–1831.
- [40] T. O. L. Sunde, E. Garskaite, B. Otter, H. E. Fossheim, R. Saeterli, R. Holmestad, M.-A. Einarsrud, T. Grande, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 15740–15749.
- [41] J.-H. Bae, J.-M. Moon, S. W. Jeong, J.-J Kim, J.-W. Kang, D.-G Kim, J.-K. Kim, J.-W. Park and H.-K. Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) J1-J6.
- [42] S. P. Harvey, K. R. Poeppelmeier, and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 3683–3689.
- [43] P. Jayaram, T. P. Jaya, S. Z. Karazhanov, P. P. Pradyumnan, *J. Mater. Sci. Technol.*, 29 (2013) 419-422.
- [44] H. A. Mohamed, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 4234–4240.
- [45] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, B. Demirci, *J. Opt. Adv. Mat.*, 10 (2008) 2592–2598.
- [46] D. J. Son, Y. D. Ko, D. G. Jung, J. H. Boo, S. H. Choa and Y. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32 (2011) 847-851.
- [47] G. B. González, J. S. Okasinski, T. O. Mason, T. Buslaps and V. Honkimäki, *J. Appl. Phys.*, 104, (2008) 043520, 1-8.
- [48] G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 3121-3126.
- [49] C. A. Hoel, T. O. Mason, J.-F. Gaillard and K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 3569-3579.
- [50] J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, Jr., and D. H. Rapkine, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 2246-2248.
- [51] U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy, M. F. Escolá, F. Atamny, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5751–5759.
- [52] S. Seki, Y. Sawada, M. Ogawa, M. Yamamoto, Y. Kagota, A. Shida, M. Ide, *Surface and Coatings Technology*, 169 –170 (2003) 525–527.
- [53] K.-H. Seo, D.-H. Park, J.-H. Lee, J.-J. Kim, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 601-605.
- [54] C. W. Ow-Yang, H.-Y. Yeom, D. C. Paine, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3105-3111.



# CHAPITRE IV

## RESULTATS ET DISCUSSION DE ZnO

### ET SES STRUCTURES

---

*Dans ce chapitre, nous décrivons les influences du dopage par l'indium et de la température de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO ainsi que sur les caractéristiques I-V et C-V des hétéro-structures ZnO/p-Si. L'effort porte essentiellement sur l'optimisation des paramètres expérimentaux qui permettent de réaliser une hétéro-structure avec un faible facteur d'idéalité.*

*Pour celà, ce chapitre est divisé en deux parties : la première est réservée aux résultats portant sur l'étude de l'effet du dopage par l'indium et la deuxième est consacrée aux résultats concernant l'effet de la température de dépôt.*

---

---

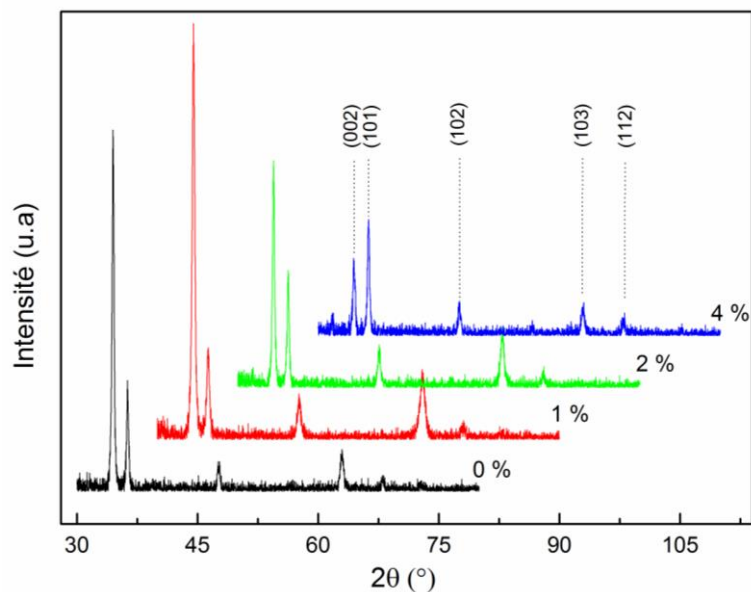
## PARTIE 1 : EFFET DE DOPAGE PAR INDIUM

---

### IV.1.1 Propriétés structurelles

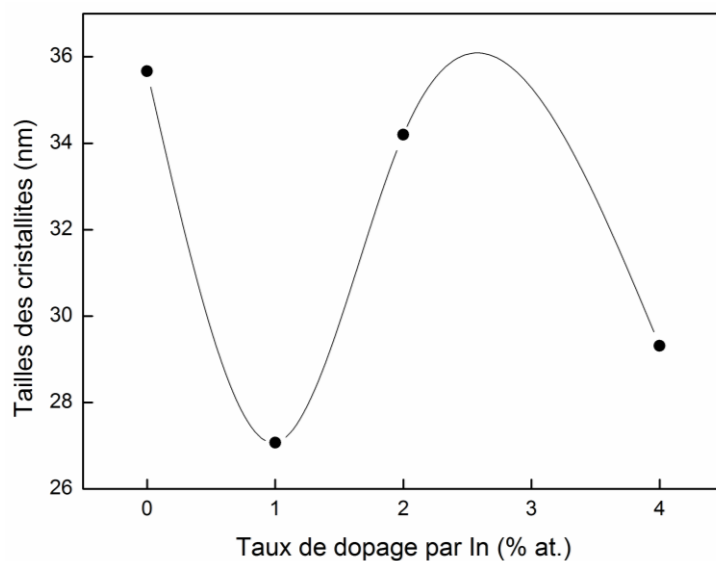
Pour déterminer la cristallinité et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la méthode de diffraction des rayons X. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type (*X'Pert pro*).

La fig.IV.1 montre les spectres de DRX des films de ZnO:In déposés à 350 °C pendant 5 min avec différents taux d'indium. Comme on peut le voir sur cette figure, tous les films présentent un pic dominant à  $2\theta=34.34^\circ$  correspondant au plan (002) de ZnO. D'autres pics moins intenses correspondent aux plans (101), (102) et (103) sont également présents dans les spectres indiquant la nature polycristalline de la structure wurtzite hexagonale de ZnO des films obtenus [JCPDS File NO° 36-1451]. L'orientation préférentielle suivant l'axe (002) est due à l'énergie de surface minimale avec laquelle le plan *c* de la structure hexagonale des cristallites de ZnO correspond au plan le plus dense [1, 2]. Il est également évident à partir de la fig.IV.1 que la croissance des films est très sensible au taux de dopage d'indium. Les évolutions des pics avec le dopage montrent qu'à partir de 2% In, l'intensité du pic préférentiel (002) diminue avec l'augmentation du taux de dopage. Ce résultat montre que le dopage de ZnO par l'indium provoque un changement de la croissance préférentielle de la direction [002] vers la direction [101] dans le film de ZnO dopé 4% In. Des observations similaires ont été rapportées, pour des films de ZnO:In déposés par spray pyrolyse, dans lesquels ils ont manifesté l'effet des centres de nucléation sur le changement de l'orientation de la croissance de [002] vers les orientations moins denses comme [101] et [100] [3, 4].



**Fig.IV.1** Spectres DRX de films minces ZnO:In déposés avec différents taux d'indium entre 0 et 4 %.

Sur la fig.IV.2, nous avons représenté la variation de la taille des cristallites des films de ZnO:In en fonction du taux d'indium. La taille moyenne varie de 27 à 35 nm et ne présente pas une tendance claire avec le taux du dopage. Elle passe de la valeur maximale pour le ZnO non dopé à la valeur minimale pour un dopage de 1% In. Ensuite, elle commence à croître avec l'augmentation du dopage jusqu'à un taux de 2% puis elle diminue jusqu'à la valeur de 29 nm.



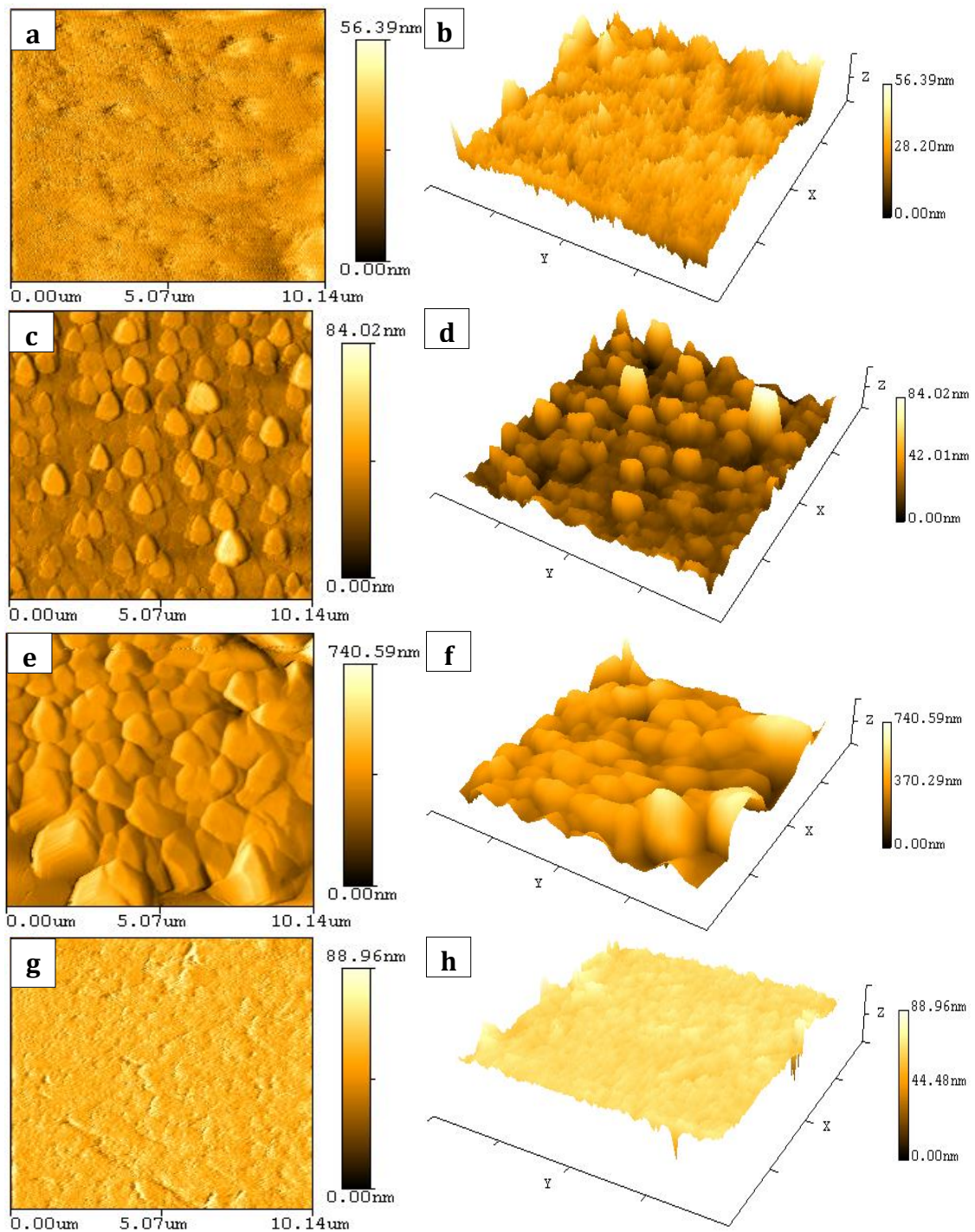
**Fig.IV.2** Variation de la taille des cristallites des films ZnO:In en fonction du taux de dopage par indium.

La diminution de la taille des cristallites avec le taux d'indium est probablement expliquée par la dégradation de la qualité cristalline des couches et le changement de l'orientation préférentielle comme le montre les spectres de *DRX*. Ceci est dû à l'incorporation des atomes d'indium dans les sites des atomes de zinc (substitution). Cependant, l'augmentation de la taille des cristallites entre 1 et 2% In est probablement causée par l'incorporation de l'indium dans des sites interstitiels ou les lacunes de zinc ou en substitution dans les sites des atomes d'oxygène. Nous pouvons également expliquer la diminution de la taille au-delà de 2% In par la croissance de films non stœchiométrique suite au taux d'indium incorporé ce qui détruit la qualité cristalline des couches [5].

#### **IV.1.2 Morphologie de la surface**

Le changement de la croissance préférentielle dans les films est un changement de texturation, ceci influe directement sur la géométrie des grains de ces films. Pour cela, il est nécessaire d'étudier la morphologie de la surface de ces films. L'analyse par microscopie à force atomique (*AFM*), microscopie électronique à balayage (*MEB*) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (*EDX*) permettent à la fois de vérifier la rugosité de la surface, l'homogénéité des films, la forme des grains ainsi que l'analyse qualitative de ces films.

La fig.IV.3 présente les images *AFM* des films de ZnO:In déposés avec un taux de dopage allant de 0 à 4% In. Ils sont tous composés de structure poreuse granulaire ayant une forme pyramidale (colonnaire) typique. Ceci les rend très efficace pour le piégeage de la lumière dans les cellules solaires à base de silicium [6] ainsi que pour le piégeage des molécules du gaz dans le cas où le matériau est destiné pour les capteurs à gaz [7].



**Fig.IV.3** Images AFM 2D et 3D des films ZnO:In déposés avec différents taux de dopage par indium : (a) et (b) 0 % In, (c) et (d) 1 % In, (e) et (f) 2 % In, (g) et (h) 4 % In.

La rugosité de la surface de ces échantillons a aussi été déduite à partir de ces images AFM en utilisant le logiciel "Scanning Probe Image Processor". Les valeurs obtenues sont présentées sur le tableau IV.1.

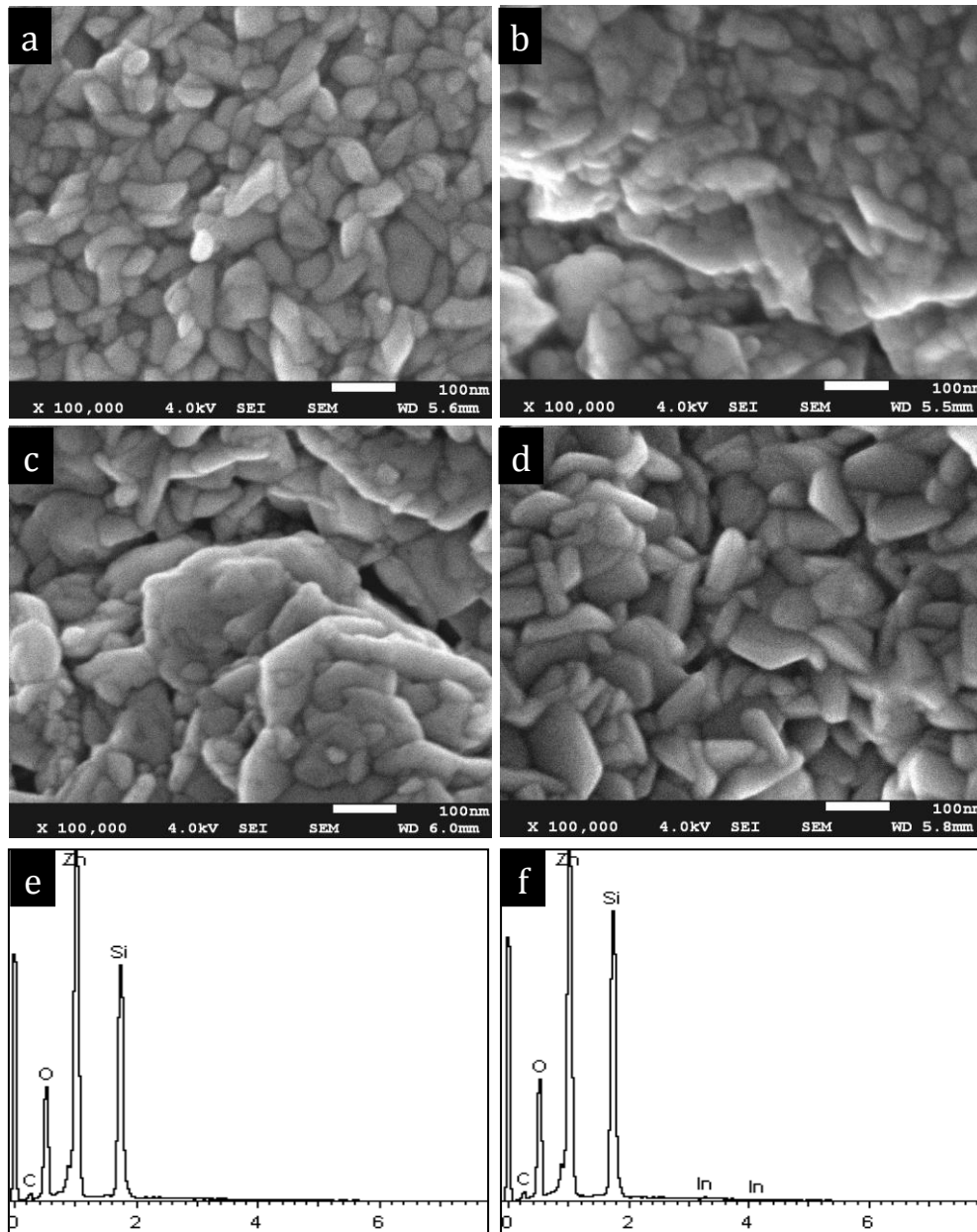
Taux de dopage (%)	Vitesse de croissance (Å/s)	Rugosité de surface RMS (nm)
0	7.8	18.5
1	10.2	34.6
2	9.4	9.9
4	4.2	3.0

**Tableau IV.1** Vitesse de croissance et rugosité de la surface des films ZnO:In déposés avec différents taux de dopage par indium.

Il est clair que la rugosité de surface des films obtenus dépend de la concentration du dopage ainsi que de la vitesse de croissance. Elle passe de 18.5 nm pour un film de ZnO pur à 34.6 nm pour un taux de dopage de 1% In, puis diminue considérablement à 9.9 et 3 nm pour les dopages de 2 et 4% In respectivement. Cette évolution avec le taux de dopage par indium a la même tendance que celle de la vitesse de croissance. Ceci suggère que l'état de surface de ces films est directement liée aux réactions pyrolytiques mises en jeu lors de la formation des films [8]. Il faut noter que la méthode spray ultrasonique est considérée parmi les meilleurs techniques qui produisent les films minces rugueux.

Les images MEB des films ZnO:In déposés à différents taux de dopage par indium sont rapportées sur la fig.IV.4. D'après cette figure, on constate que tous les films présentent une surface homogène avec une morphologie nanostructurée.

La morphologie du film de ZnO pur est composée de formes coniques empilées et désorientés d'une longueur moyenne de 70 nm. Cependant, avec l'augmentation du taux du dopage, la morphologie des films change en grains irréguliers. Pour un dopage de 1% In, la surface devienne compacte et dense avec une structure nanométrique granulaire. Une augmentation de dopage à 4% In a également modifié la morphologie des films en une structure lamellaire de l'ordre de 100 nm. Ce résultat confirme la transition de la croissance préférentielle de (002) vers (101) mentionné dans la partie structurelle. Il a été noté que la morphologie lamellaire en surface est une structure efficace pour le piégeage de la lumière efficace qui est utile pour les cellules solaires [9].



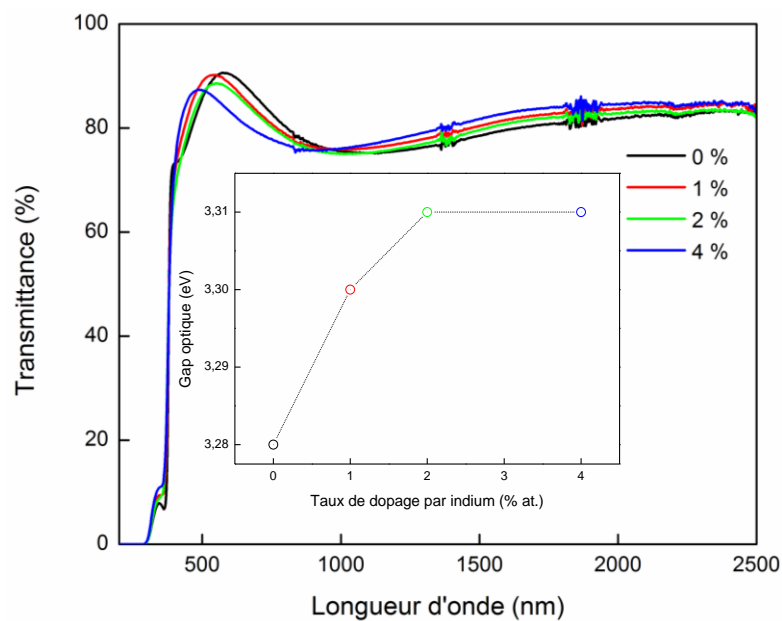
**Fig.IV.4** Images MEB des films de ZnO:In déposés avec différents taux de dopage par indium : (a) 0 % In, (b) 1 % In, (c) 2 % In, (d) 4 % In, (e) Spectres EDX du film ZnO et (f) Spectres EDX du film ZnO dopé 4 % In.

La composition chimique des films ZnO et ZnO:In déposés sur des substrats de silicium a été étudiée en utilisant EDX. Sur la fig.IV.4 (e), nous avons rapporté le spectre du film de ZnO non dopé, où on observe les pics relatifs aux éléments du zinc et de l'oxygène. Les pics similaires du zinc et d'oxygène sont également observés dans le spectre de la fig.IV.4(f) relatif au film ZnO dopé 4% In, nous y notons l'émergence de deux petits pics correspondant à l'indium. Les pics relatifs au silicium présent dans les deux spectres de la fig.IV.4, est issu du substrat en silicium utilisé. La

concentration élevée de Zn dans les deux films suggère la présence d'une forte densité des défauts de lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) dans les films comme il sera montré dans la partie de la photoluminescence. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats rapportés dans la littérature [10, 11].

### IV.1.3 Propriétés optiques

Les spectres de transmittance des films de ZnO:In sont rapportés dans la fig.IV.5. Tous les films présentent une bonne transmission (entre 80 et 90 %) dans le domaine visible. La chute abrupte à 380 nm, avec un décalage vers les longueurs d'ondes inférieures correspond à l'absorption fondamentale du ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. On constate une légère diminution de la transmission avec le dopage par indium. L'absence des franges d'interférence dans ces spectres, indique que les films obtenus sont rugueux. Ceci est confirmé dans l'analyse de la morphologie de surface par l'AFM.



**Fig.IV.5** Spectres de transmittance des films de ZnO:In déposés avec différents taux de dopage par indium.

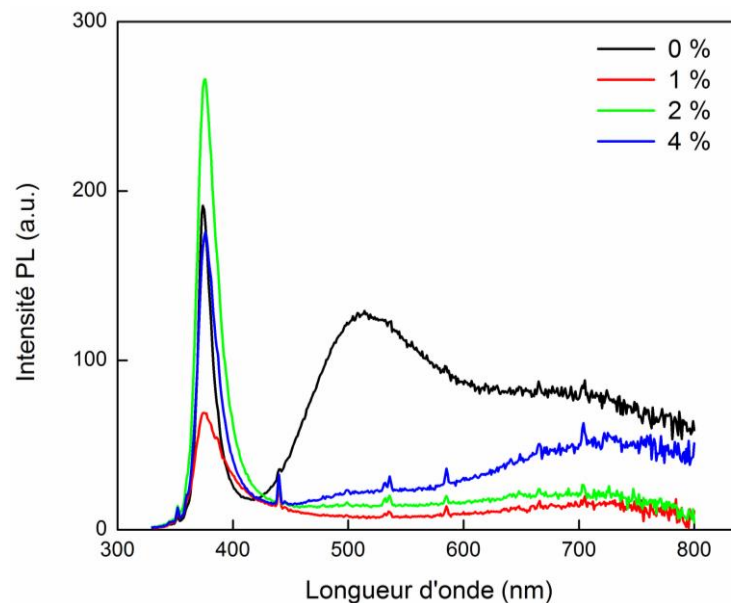
Figure en insertion : Variation du gap optique des films de ZnO:In avec le taux de dopage par indium.

Dans l'insert de la fig.IV.5, nous avons présenté la variation du gap optique  $E_g$  des films de ZnO:In en fonction du taux de dopage. D'après cette figure, nous constatons une faible augmentation du gap optique de 3,28 à 3,31 eV quand le taux de dopage par indium augmente de 0 à 4%. Une évolution similaire a été observée par



Machado et al. [12] dans des films de ZnO dopé par indium entre 0 et 3% déposés par la méthode électrodéposition. La variation du gap optique avec le dopage par indium peut être expliquée par l'effet de Burstein-Moss [13, 14]. Selon cet effet, l'augmentation du niveau de Fermi dans la bande de conduction conduit à l'élargissement du gap optique avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges (électrons). Donc, le décalage du début d'absorption des films de ZnO:In vers les faibles longueurs d'ondes est lié à l'augmentation de la concentration des électrons bloquant les états les plus bas de la bande de conduction.

La photoluminescence (PL) est une méthode optique non destructive qui permet d'identifier les niveaux d'énergie des défauts intrinsèques et extrinsèques dans les films minces. Un spectre de PL se compose de différentes bandes avec des longueurs d'onde qui correspondent aux différentes transitions lumineuses. Cette dernière est due aux différents niveaux d'énergies qui sont associés aux défauts intrinsèques et extrinsèques dans le film mince [15].



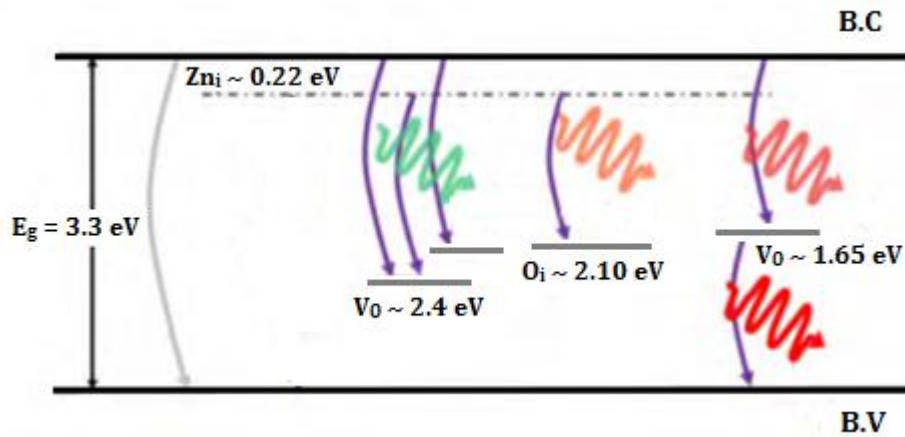
**Fig.IV.6** Spectres de la photoluminescence à température ambiante des films de ZnO déposés à différents taux de dopage par indium.

La fig.IV.6 présente les spectres PL des films de ZnO:In dopés avec différents taux d'indium à température ambiante. Tous les films montrent deux pics d'émission centrés autour de 375 et 515 nm, dans lequel le pic à 375 nm (émission à l'UV) est attribué à la recombinaison des excitons libres [16-18]. Tandis que celui à 515 nm

(émission dans le visible) est relié aux défauts intrinsèques dans les films obtenus tels que les atomes de zinc en interstitiel ( $Zn_i$ ) et les lacunes d'oxygène ( $V_o$ ) [19, 20]. Il a été noté un petit décalage de la position du pic à l'UV vers la région des longueurs d'onde inférieures avec la concentration du dopage par indium. Dans les spectres de transmittance optique, Il a été montré aussi l'existence d'un décalage vers les petites longueurs d'ondes avec le dopage par indium. Donc le décalage du pic à l'UV peut être lié à la nature de la variation du gap optique. Les valeurs de l'énergie correspondent à la position du pic dans l'UV coïncident parfaitement avec le seuil d'absorption calculé à partir de la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

Dans le domaine visible, le pic dû aux lacunes d'oxygène ( $V_o$ ) et au zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) est centré dans les faibles longueurs d'onde (500–520 nm) [21] tandis que celles dues aux atomes d'oxygène en interstitiels ( $O_i$ ) sont centrées dans les longueurs d'onde les plus élevées (580-625 nm) [22]. Ceci est confirmé dans la partie EDX où on a noté un excès du zinc dans les films. La présence d'indium dans la matrice de ZnO favorise la diffusion du zinc et d'oxygène dans la matrice de ZnO [23] [24] ce qui conduit à la suppression des défauts dû aux lacunes d'oxygène ( $V_o$ ) et au zinc en interstitiel ( $Zn_i$ ) et la création d'autres défauts dû à l'oxygène en interstitiels ( $O_i$ ). Ainsi, la présence d'indium dans la matrice de ZnO diminue la contribution de lacunes d'oxygènes et de zinc en interstitiel et augmente la contribution des atomes d'oxygène en interstitiel et des lacunes du zinc. Par conséquent, ces spectres PL montrent un décalage vers l'infrarouge avec l'augmentation de la concentration du dopant.

À la base des données déduites à partir des spectres PL, on peut schématiser le diagramme de bande d'énergie du film ZnO:1% In (fig.IV.7) montrant les niveaux de tous les défauts intrinsèques présent dans ce film.

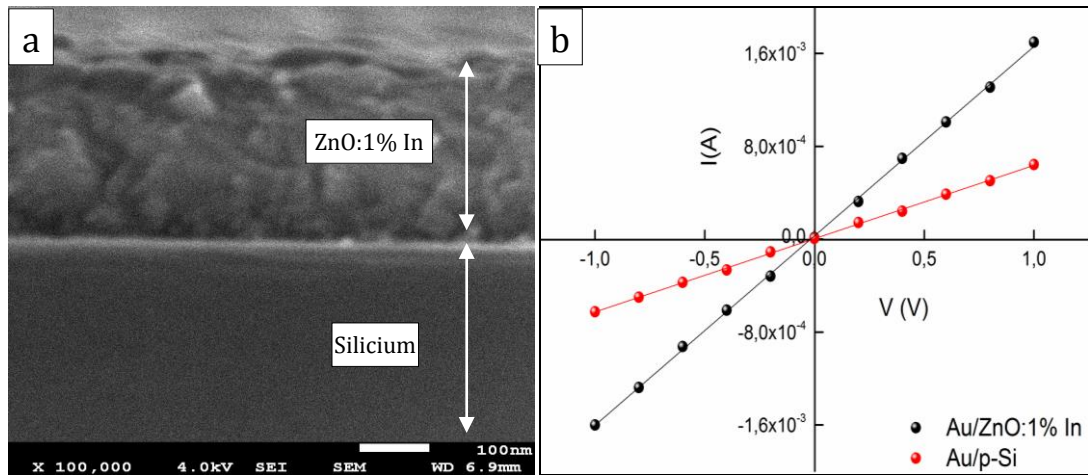


**Fig.IV.7** Diagramme de bande d'énergie du film ZnO:1% In avec les niveaux d'énergie des défauts intrinsèques présent dans ce film.

#### IV.1.4 Caractérisation des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si élaborées

La réalisation des homo-structures p-n à base de ZnO n'est pas bien maîtrisée à l'heure actuelle à cause de la difficulté d'obtention du ZnO type *p*. Pour cela, la croissance de films ZnO sur d'autres matériaux de type *p* tels que *Si* continue à susciter beaucoup d'attention, ce qui permet la réalisation des hétérojonctions *p-n* qui trouvent des applications dans les cellules solaires ou les diodes LED.

Dans cette première, nous étudions les propriétés électriques des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si où les films ZnO déposés à 350 °C avec différents taux de dopage par indium. Les mesures ont été faites à l'obscurité sur des structures sandwich, comme il a été mentionné dans le chapitre II. L'image MEB (coupe transversale) de la fig.IV.8(a) montre l'aspect compact d'une couche de ZnO non dopé déposé sur un substrat de silicium de type *p* à 350 °C.



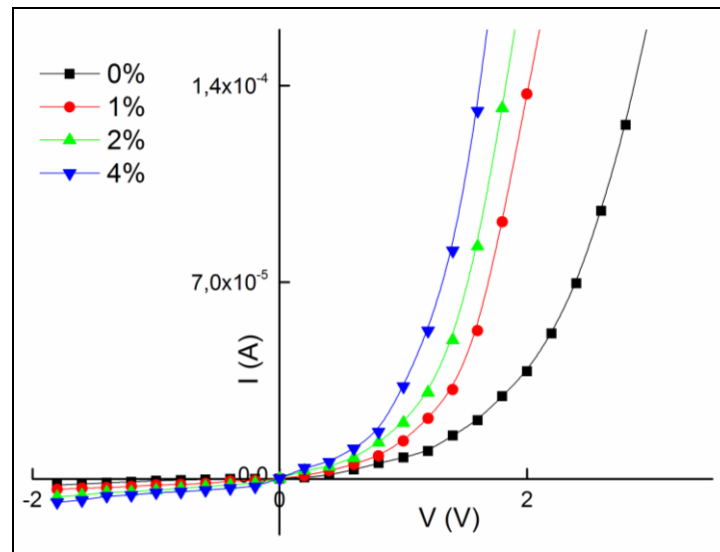
**Fig.IV.8** (a) Image MEB d'une hétéro-structure n-ZnO:1% In/p-Si déposée à 350 °C.  
(b) Caractéristique I-V coplanaire des contacts Au/ZnO:1%In et Au/p-Si.

Pour un fonctionnement optimum de l'hétéro-structure n-ZnO:In/p-Si, les contacts en or (Au) déposé sur les couches ZnO et les substrats de silicium doivent présenter un caractère ohmique, c'est à dire que l'interface n'offre aucune barrière de potentiel aux porteurs minoritaires et n'en modifie pas la concentration. Sur la fig.IV.8(b), nous avons représenté la caractéristique I-V (en coplanaire) des contacts Au/ZnO:1%In et Au/p-Si. D'après cette figure, nous constatons que la variation est pratiquement linéaire ce qui signifie que les contacts sont ohmiques et ainsi dans tous les échantillons élaborés.

#### IV.1.4.1 Caractéristique courant-tension (I-V)

La performance d'une hétéro-structure est due principalement au comportement de son courant sous obscurité. Pour cela, Nous avons effectué des mesures de courant-tension (I-V) sur les hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si élaborées.

La fig.IV.9, représente les allures de la caractéristique I-V à température ambiante des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si déposées à 350 °C avec un taux de dopage par indium variant de 0 à 4%. Dans l'ensemble des allures obtenues, on observe un bon redressement et un faible courant inverse. En polarisation directe on voit clairement la présence d'une barrière de potentielle formée par l'hétérojonction qui diminue avec le dopage par indium. Cependant, en polarisation inverse, on constate la présence d'un courant inverse qui augmente aussi avec le dopage. Ceci est probablement dû à l'apparition des défauts structuraux avec le dopage.



**Fig.V.9** Variation de la caractéristique I-V des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si en fonction du taux de dopage par indium.

Les allures de la caractéristique I-V permet de déterminer les paramètres physiques caractéristiques de la jonction n-ZnO:In/p-Si tels que : le facteur de redressement ( $\eta$ ), le facteur d'idéalité ( $n$ ), le courant de saturation ( $I_s$ ) et la barrière de potentiel ( $\Phi_b$ ). Le tableau IV.2 récapitule les valeurs de ces paramètres dans toutes les hétéro-structures élaborées.

<b>In (%)</b>	<b><math>\eta</math></b>	<b><math>n</math></b>	<b><math>I_s</math> (A)</b>	<b><math>\Phi_b</math> (eV)</b>
<b>0</b>	9.43	2.82	$9.44 \times 10^{-8}$	0.73
<b>1</b>	5.92	2.22	$3.38 \times 10^{-7}$	0.70
<b>2</b>	4.85	1.18	$1.39 \times 10^{-6}$	0.66
<b>4</b>	6.59	1.12	$2.16 \times 10^{-6}$	0.65

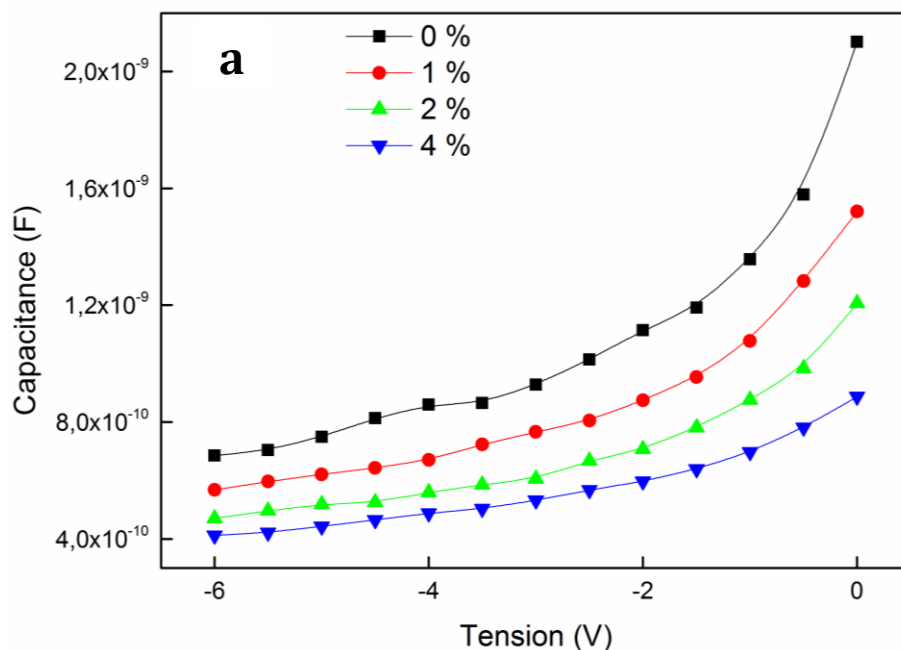
**Tableau IV.2** Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des caractéristiques I-V des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si.

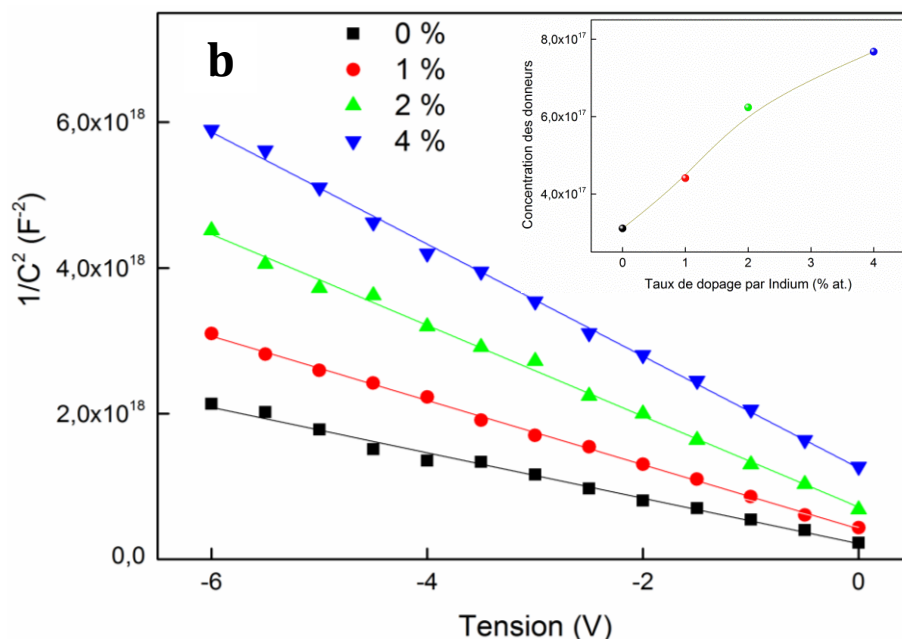
Les hétéro-structures réalisées présentent une franche asymétrie entre la polarisation directe et la polarisation inverse. Ceci est traduit par un facteur de redressement entre 9.43 et 4.85. Les valeurs du facteur d'idéalité dans cette étude sont supérieures à 1, ce qui indique des caractéristiques de transport complexes attribués à l'inhomogénéité dans la hauteur de barrière, à la présence d'états

d'interface et/ou à une couche d'oxyde sur le silicium [25]. La valeur de la hauteur de la barrière (entre 0,73 et 0.65 eV) dans cette étude est en bon accord avec celle rapportée par Klason et al. dans une hétéro-structures n-ZnO/p-Si déposée par bain chimique (0.71 eV) [26]. Par ailleurs, elle est inférieure à celle obtenue par Yakuphanoglu et al. dans une hétéro-structure ZnO/p-Si préparée par sol-gel (0.78 eV) [27]. Lorsque la densité des états de surface est suffisamment élevée, la hauteur de la barrière peut être contrôlée par les états de surface, conduisant à une valeur élevée du  $n$  [28, 29].

#### IV.1.4.2 Caractéristique capacité-tension (C-V)

La fig.IV.10(a) représente les caractéristiques C-V des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si, avec un taux de dopage de ZnO par l'indium variant de 0 à 4%. Comme on peut le voir, la capacité des hétéro-structures diminue avec l'augmentation de la polarisation inverse. Cela signifie qu'il y'a une expansion de la zone de charge d'espace au voisinage de l'interface des hétérojonctions n-ZnO:In/p-Si [30]. Dans les courbes de la fig.IV.10(b), la relation linéaire entre  $1/C^2$  et la tension de polarisation inverse implique que les jonctions de ces échantillons sont des jonctions de type abrupt [31].





**Fig.V.10** Variation de (a) la caractéristique C-V et (b)  $1/C^2$ -V des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si pour différents taux de dopage par indium.

Figure en insertion : Variation de la concentration des donneurs des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si avec le taux de dopage par indium.

La tension de bande plates  $V_{bi}$  (built-in voltage) peut être facilement déduite à partir de l'intersection de la courbe  $1/C^2 = f(V)$  (Fig.IV.10(b)) avec l'axe des tensions. La pente de la droite donne la concentration des donneurs  $N_d$ , qui correspond bien avec la résistivité connue de substrat de silicium. Les valeurs de ces deux paramètres sont rapportées dans le tableau IV.3.

In (%)	$V_{bi}$ (eV)	$N_d$
0	0.64	$3.11 \times 10^{17}$
1	0.91	$4.41 \times 10^{17}$
2	0.69	$6.24 \times 10^{17}$
4	0.94	$7.68 \times 10^{17}$

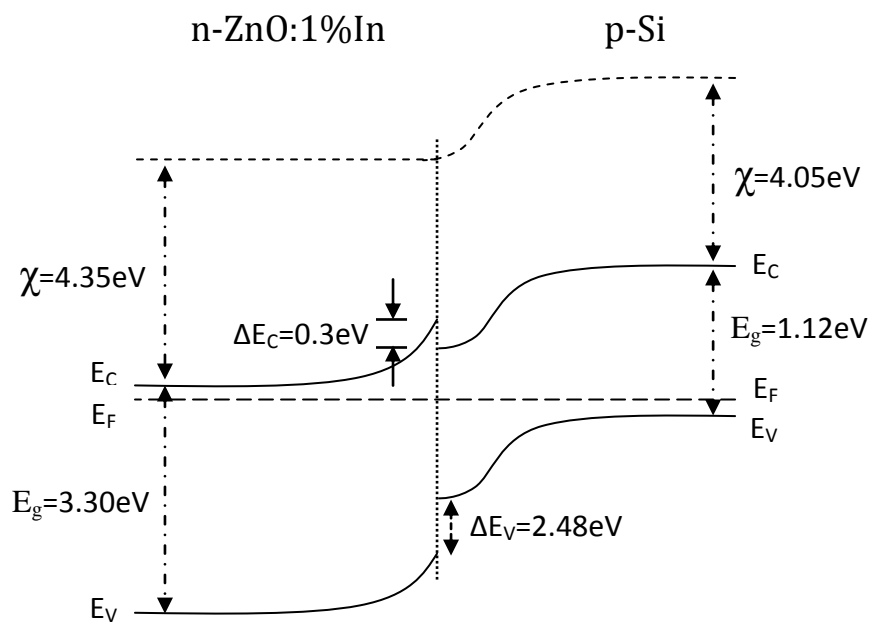
**Tableau IV.3** Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des caractéristiques C-V des hétéro-structures n-ZnO:In/p-Si.

Les valeurs de  $V_{bi}$  sont entre de 0.64 eV et 0.94 eV, de même ordre que 0.66 eV et 0.70 eV, valeurs rapportées par Romero et al. dans des hétéro-structures n-ZnO/p-Si et n-ZnO:Al/p-Si [30]. Rappelons que la barrière de potentiel  $V_{bi}$  limite la tension de circuit ouvert et est responsable de la forme de la caractéristique de la diode. Comme

rapporté dans l'insert de la fig.IV.10(b), la concentration des donneurs reste presque stable (croît de  $3.11 \times 10^{17}$  à  $7.68 \times 10^{17}$  lorsque le dopage par indium croît de 0 à 4 %). Ceci est peut-être dû au faible taux de dopage.

#### IV.1.4.3 Diagramme de bandes d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO:1%In/p-Si

A la base du modèle d'Anderson [32], le diagramme de bande d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO:1%In/p-Si est représenté, dans les conditions d'équilibre, sur la fig.IV.11. La valeur de l'énergie de la bande interdite du ZnO utilisée est déduite du spectre de transmittance (Fig.IV.5). Les valeurs du gap et de l'affinité électronique de p-Si et ZnO sont [33] :  $E_{g(p-Si)} = 1.12 \text{ eV}$ ,  $E_{g(ZnO)} = 3.30 \text{ eV}$ ,  $\chi_{p-Si} = 4.05 \text{ eV}$  et  $\chi_{ZnO} = 4.35 \text{ eV}$ .



**Fig.V.11** Schéma du diagramme de bandes d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO:1%In/p-Si.

La discontinuité de la bande de conduction (offset de la bande de conduction)  $\Delta E_C = E_{C(ZnO)} - E_{C(p-Si)} = \chi_{(ZnO)} - \chi_{(p-Si)} = 0.3 \text{ eV}$  et la discontinuité de la bande de valence (offset de la bande de valence)  $\Delta E_V = E_{V(ZnO)} - E_{V(p-Si)} = \Delta E_C + E_{g(ZnO)} - E_{g(p-Si)} = 2.48 \text{ eV}$  [34, 35].  $\Delta E_V$  est plus élevé que  $\Delta E_C$ , ce qui signifie que l'injection d'électrons à partir de n-ZnO à p-Si est supérieure à l'injection de trous à partir de p-Si à n-ZnO. Par



conséquent, seuls les électrons peuvent diffuser à travers la barrière; les trous sont empêchés de circuler par une barrière plus élevée de  $\sim 2,48$  eV. L'injection d'électrons en p-Si élargit la zone de charge d'espace dans n-ZnO et retarde l'injection de trous, ce qui conduit à un courant de saturation. Sous une polarisation directe, les électrons peuvent facilement être injectés dans p-Si en raison de la réduction de la barrière de potentiel, ce qui augmente le courant direct avec la tension appliquée [36].

---

## PARTIE 2 : EFFET DE LA TEMPERATURE DE DEPOT

---

### IV.2.1 Propriétés structurales

Dans la fig.IV.12, nous avons présenté les spectres de DRX des films ZnO déposés à des températures allant de 250 à 400 °C. Comme on peut le voir, les spectres sont composés de plusieurs pics identifiés tels que (100), (002), (101), (102), (103) et (112). Cela suggère que les films de ZnO obtenus sont des films polycristallins, ayant une structure de type wurtzite hexagonale [JCPDS File NO° 36-1451]. Comme il a été rapporté par autres chercheurs [27, 37], nos films présentent une croissance préférentielle selon l'axe (002) (l'axe  $c$  perpendiculaire au substrat). Avec l'augmentation de la température du substrat de 250 à 400 °C, le pic (002) devient plus intense et plus fin, indiquant l'amélioration de la cristallinité de ces films. Des résultats similaires ont été rapportés par Singh et al. [38], Chen et al. [39] et Mosbah et al. [40].

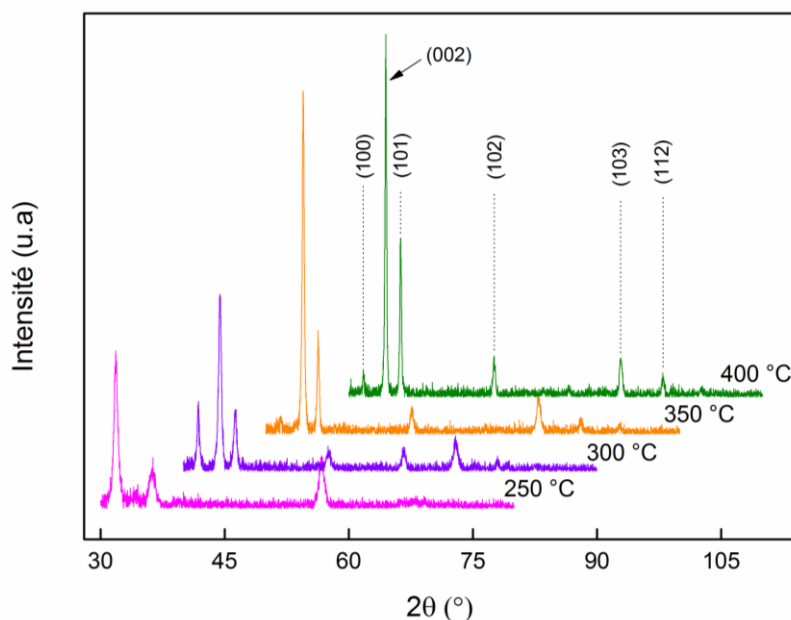
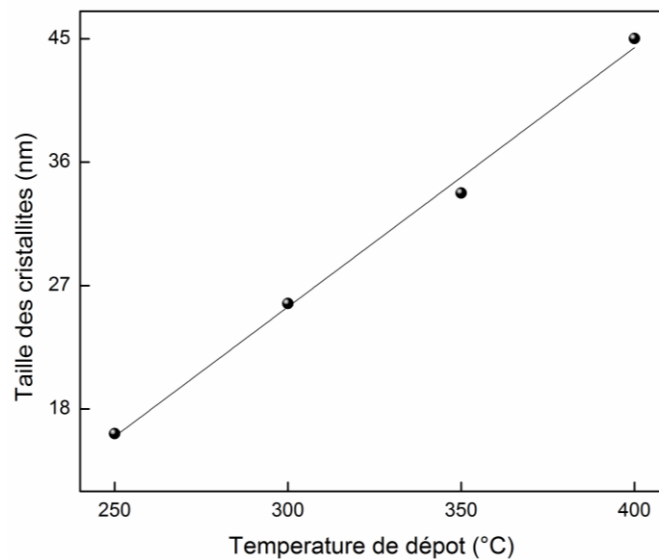


Fig.IV.12 Spectres DRX des films minces de ZnO déposés à différentes températures.

La variation de la taille des cristallites des films de ZnO en fonction de la température de dépôt est représentée sur la fig.IV.13. On remarque que la taille des cristallites augmente linéairement avec la température de dépôt de 16 à 45 nm. Un comportement similaire a été observé par Mahajan et al [41] dans des films de ZnO déposés par spray pyrolyse à des températures de substrat allant de 325 à 500 °C. Cela suggère la nature nanocristalline des films. L'augmentation de la taille des grains avec la température de dépôt est attribuée à l'amélioration de la cristallinité des films par la coalescence des cristallites de petite taille [42].



**Fig.IV.13** Valeurs de la taille des cristallites dans les films de ZnO déposés à différentes températures.

## IV.2.2 Morphologie de la surface

En général, il a été constaté que la température de dépôt influe sur l'état de surface des films ZnO déposés par la méthode spray ultrasonique [43].

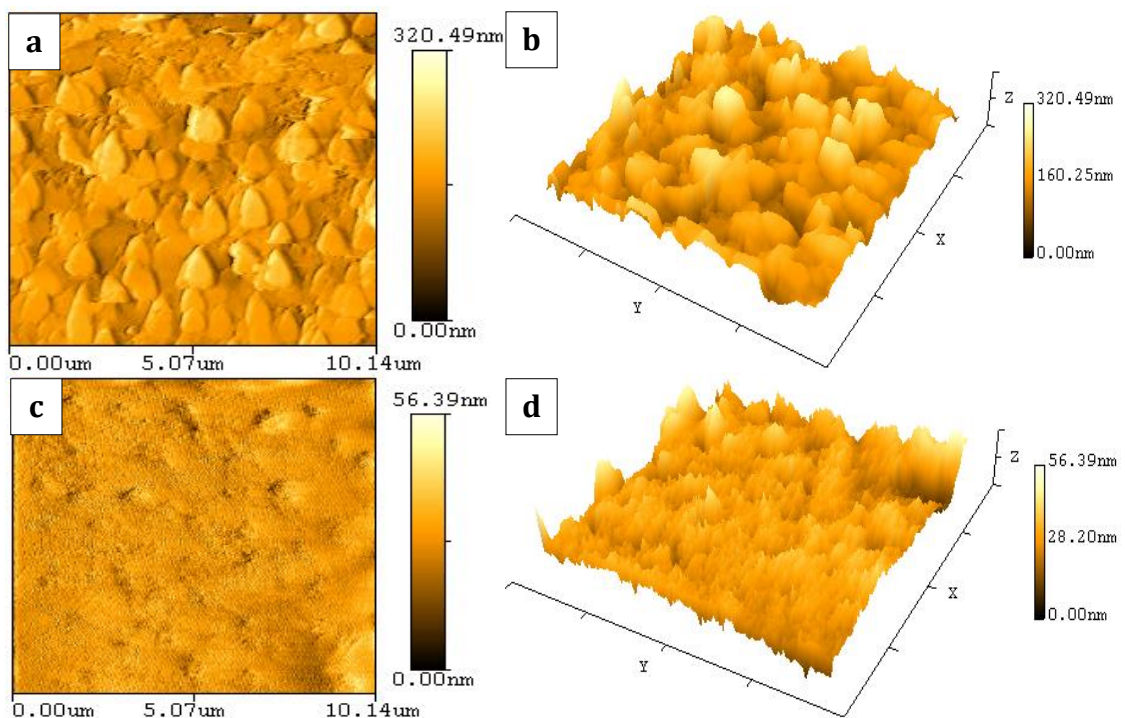
La fig.IV.14 présente les images AFM des films ZnO déposés à différentes températures. Les valeurs de la rugosité déduites à partir des images AFM sont présentées dans le tableau IV.4. Comme on peut voir, les films déposés à différentes températures présentent une rugosité de surface différente. Elle diminue avec l'augmentation de la température de dépôt. À basses températures, les gouttelettes pulvérisées sur le substrat chauffé n'avaient pas suffisamment d'énergie pour diffuser et par conséquent elles ne peuvent pas atteindre les sites appropriés. Ceci explique la

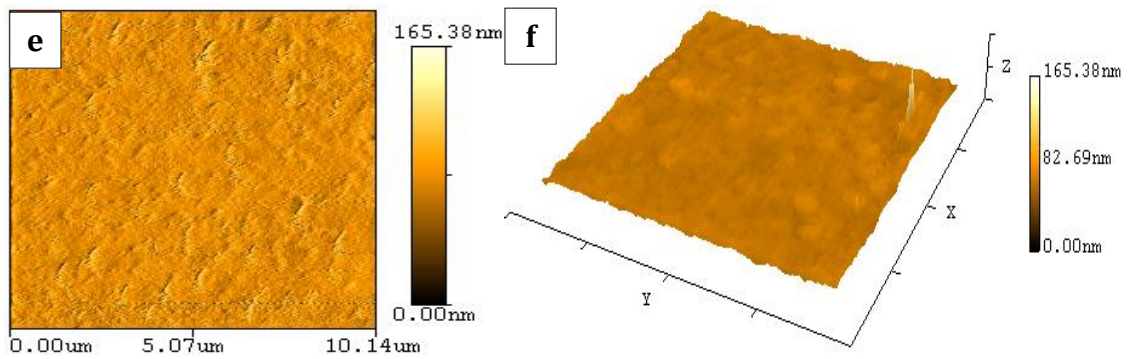
rugosité élevée des films déposés aux températures 250 et 350 °C. Par ailleurs, à une température de dépôt suffisamment élevée (400 °C), les particules gagnent assez d'énergie et leur mobilité se trouve améliorée [44] ce qui diminue la rugosité du film.

Température de dépôt (°C)	Rugosité de surface RMS (nm)
250	23.4
350	18.5
400	05.3

**Tableau IV.4** Valeurs de la rugosité de la surface des films de ZnO déposés à différentes températures.

La morphologie de surface des films ZnO déposés à une basse température présente une surface rugueuse avec des gros grains sous forme pyramidale (colonnaire) typique. Avec l'augmentation de la température, les grains deviennent plus petits et conduisent à la formation d'une surface compacte, dense et lisse.

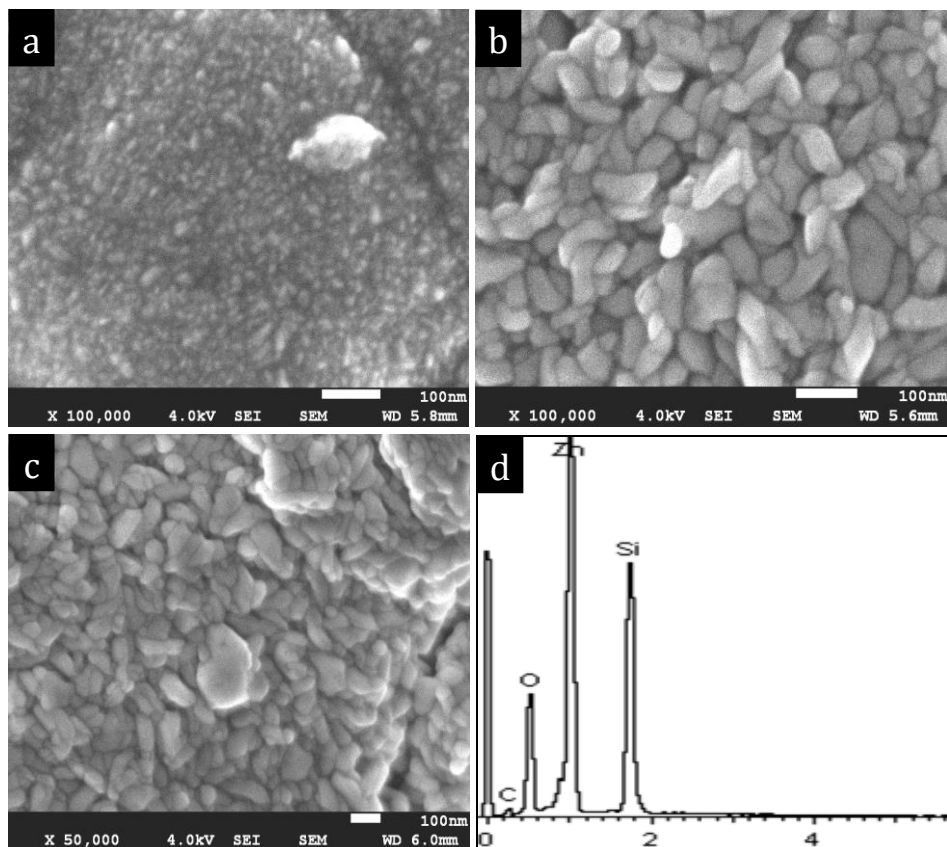




**Fig.IV.14** Images AFM 2D et 3D des films de ZnO déposés à différentes températures: (a) et (b) 250 °C, (c) et (d) 350 °C, (e) et (f) 400 °C.

Il est considéré que cette tendance est influencée par la mobilité des particules ce qui se traduit par la formation d'un film plus compact. Ce résultat indique que les grains de ZnO ne forment pas un monocristal, mais se composent de plusieurs cristallites [45].

Les images MEB des films ZnO déposés à différentes températures sont présentées sur la fig.IV.15. D'après cette figure, on constate que tous les films présentent une surface homogène avec des grains réguliers. Dans le film de ZnO déposé à 250 °C, la surface est compacte et dense avec une structure nanométrique granulaire (Fig.IV.15(a)). Alors que dans les films déposés à des températures supérieures à 350 °C, la morphologie de surface est nanostructurée, sous forme lamellaire désorientée (Fig.IV.15(b) et (c)), avec une taille de l'ordre de 100 nm. Cette forme lamellaire désorientée peut être due à la croissance bidimensionnelle de ces films selon les axes (002) et (101) comme il a été déduit de l'étude structurale.



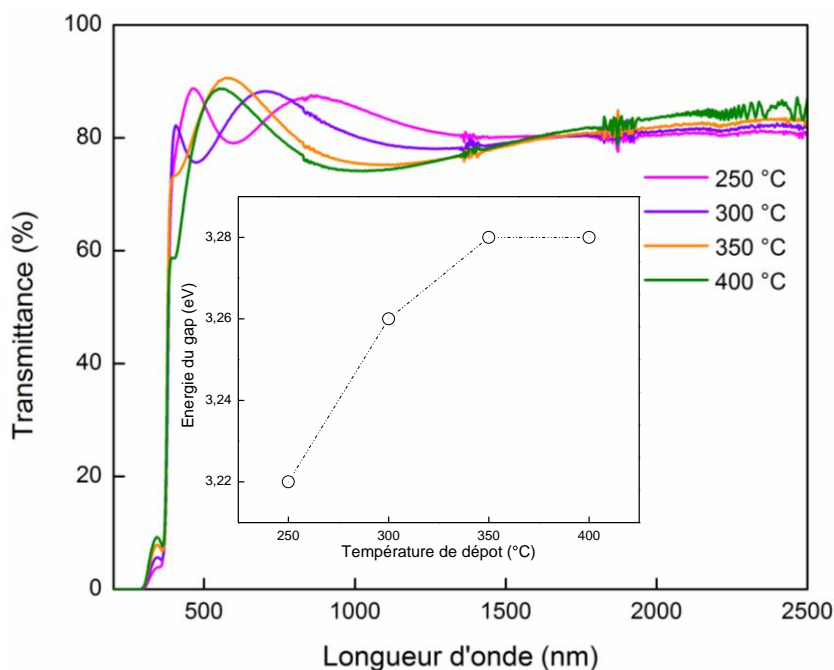
**Fig.IV.15** Images MEB des films de ZnO déposés à différentes températures : (a) 250 °C, (b) 350 °C et (c) 400 °C et (d) Spectre EDX typique d'un film ZnO déposé à 350 °C.

La composition chimique des films ZnO déposés à différentes températures sur des substrats de silicium a été étudiée par l'analyse EDX. Le spectre EDX du film ZnO déposé à 350 °C est présenté sur la fig.IV.15 (d). On note que les pics de zinc et de l'oxygène sont présents indiquant la formation du ZnO. Le pic du silicium est originaire du substrat. La concentration élevée de (Zn) dans le film peut avoir comme conséquence la présence d'une forte densité des défauts de zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) ainsi que des lacunes d'oxygène ( $V_o$ ) présents dans le matériau comme il sera montré dans la partie de la photoluminescence.

### IV.2.3 Propriétés optiques

Les spectres de transmittance des films de ZnO sont présentés sur la fig.IV.16. Tous les films sont fortement transparents avec une transmittance moyenne entre 85 et 90 % dans le domaine visible. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption fondamentale du

ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Le niveau de transmittance est insensible à la température de dépôt sous laquelle le film de ZnO a été déposé. De plus, la présence de franges d'interférence dans ces spectres, suggère que les films obtenus sont homogènes et lisses.



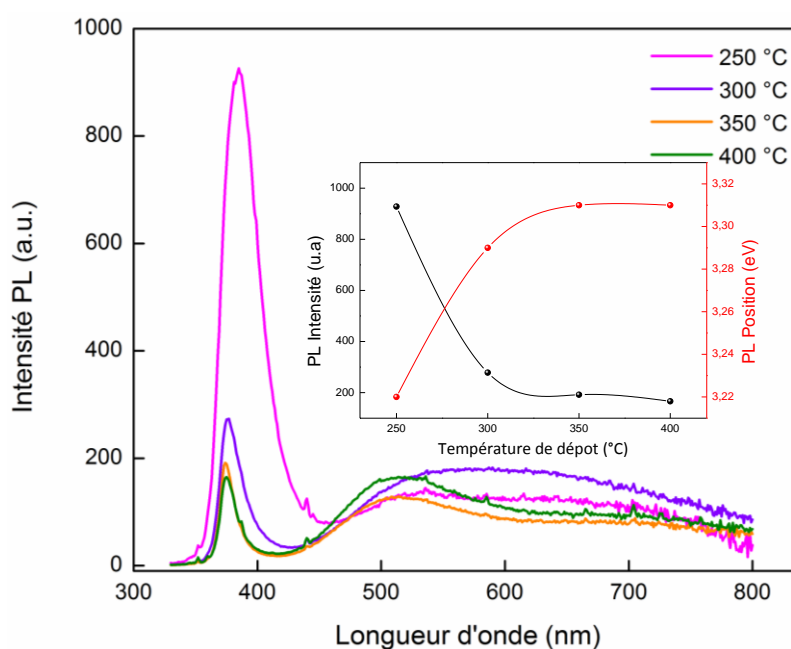
**Fig.IV.16** Spectres de transmittance des films de ZnO déposés à différentes températures.

Figure en insert : Variation du gap optique des films de ZnO avec la température de dépôt.

L'insert de la fig.IV.16 montre la variation du gap optique  $E_g$  des films de ZnO en fonction de la température de dépôt. A partir de cette figure, nous pouvons constater une augmentation du gap optique de 3,22 à 3,28 eV quand la température de dépôt augmente de 250 à 400 °C. Ces valeurs sont en parfait accord avec les valeurs rapportées par d'autres auteurs [46, 47] et restent proches à celles de ZnO massif (3,35 eV). L'augmentation du gap optique avec la température de dépôt est principalement provoquée par l'effet de Burstein-Moss [13, 14]. En général, l'augmentation de la température de dépôt conduit à une meilleure cristallinité des films, c.-à-d. à une faible concentration de défauts de piégeage dans les films. Par conséquent, la concentration des porteurs de charges dans le film augmente [48]. Donc, le faible décalage vers le bleu du début d'absorption des films de ZnO, causé par la température, est lié à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge bloquant les états les plus bas de la bande de conduction.

En général, la propriété de la luminescence dans les films est en relation directe avec la cristallinité. L'amélioration de cette dernière permet de diminuer la densité de défauts et par conséquent d'améliorer la luminescence des films [43].

Les spectres PL à température ambiante des films de ZnO déposés à différentes températures sont présentés sur la fig.IV.17. L'émission de ZnO est généralement classée en deux catégories. L'une, dans la région UV liée à la recombinaison d'excitons libres et l'autre dans le domaine visible est due à l'émission des niveaux profonds. En particulier, l'émission des niveaux profonds dans les films de ZnO est attribuée à des défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène et le zinc en interstitiel [18]. Les films déposés à 250 °C présentent un pic d'émission UV très intense à 385 nm avec un très faible pic d'émission dans le domaine visible situé à 515 nm (émission verte). Cependant, avec l'augmentation de la température de dépôt, l'intensité du pic dans le domaine visible augmente par contre l'intensité du pic UV diminue avec un décalage de sa position vers les énergies élevées (voir l'insert de la fig.IV.17).



**Fig.IV.17** Spectres de la photoluminescence à température ambiante des films de ZnO déposés à différentes températures.

Figure en insertion : Variation de l'intensité et la position du pic UV en fonction de la température de dépôt.

Généralement, il est admis que l'intensité d'émission UV est liée à la qualité cristalline. Une haute qualité cristalline se traduit par une forte émission UV. Liu et al.

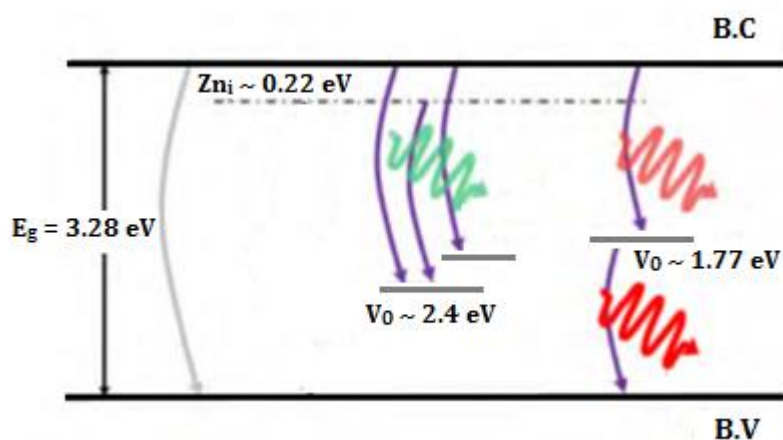


[49] ont déposé des films de ZnO sur des substrats Si (111) par la méthode PLD. Ils ont trouvé que la qualité cristalline des films de ZnO a été améliorée lorsque la température de dépôt augmente de 100 à 400 °C. En conséquence, les spectres PL des films déposés à 400 °C ont montré le plus fort pic d'émission UV. Cependant, certains chercheurs pensent que l'intensité d'émission UV ne dépend pas seulement de la qualité microstructurale du cristal. Une autre qualité importante pour l'émission d'UV peut être attribuée à la stœchiométrie du ZnO qui a généralement beaucoup de lacunes d'oxygène dans son réseau [50-53]. Bae et al. [54] ont préparé des films de ZnO sur des substrats de saphire (001) par la méthode PLD avec une température variable de 200 à 700 °C. Ils ont confirmé l'effet de la stœchiométrie sur l'émission UV où ils ont constaté que, avec l'augmentation de la température de dépôt, la qualité cristalline des films s'améliore par contre l'intensité du pic UV diminue. Dans des films ZnO déposés par la technique PLD avec une température variable de la température ambiante à 500 °C, Zhu et al. [55] ont confirmé aussi cet effet où ils ont constaté que la qualité cristalline des films de ZnO s'améliore avec l'augmentation de la température de dépôt tandis que l'intensité du pic UV diminue jusqu'à sa disparition à 500 °C.

Dans notre travail, les spectres PL des films ZnO montrent une relation directe avec la température de dépôt. Pour le film déposé à 250 °C, à faible température, les atomes d'oxygène et de zinc n'auront pas assez d'énergie pour diffuser dans le film en cours de dépôt, ce qui diminue les défauts liés à ces deux éléments (lacunes d'oxygène  $V_O$  et de zinc  $V_{Zn}$ ) ce qui se traduit par des films stœchiométriques. Lorsque la température de dépôt augmente, de nombreux défauts intrinsèques tels que le zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) et les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) ont été créés due à la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène dans ces films. Par conséquent, la stœchiométrie des films a été dégradée par contre la cristallinité a été améliorée. D'après les résultats de DRX et des images MEB (voir fig.IV.12 et fig.IV.15), une meilleure qualité cristalline est obtenue dans les films déposés à haute température (350-400 °C), avec une faible émission UV dans ces films qui est due à leur non-stœchiométrie comme discuté ci-dessus. En revanche, l'intensité élevée de l'émission UV observé dans les films déposés à 250 °C peut résulter de la haute stœchiométrie. Nous pouvons conclure que l'intensité de luminescence UV dépend fortement de la stœchiométrie des films ZnO, plutôt que de la qualité de la microstructure de cristal, proposés par Im et al. [50-55].

Le décalage de ces pics UV vers la région des hautes énergies avec l'augmentation de la température de dépôt, similaire à celle du gap optique mesuré à partir de la transmittance optique, est attribué à l'effet Burstein-Moss où le gap optique augmente avec la concentration des porteurs en raison de l'augmentation de la température de dépôt [56].

À la base des données déduites à partir des spectres PL, on peut schématiser le diagramme de bande d'énergie du film ZnO déposé à 350 °C (fig.IV.18) montrant les niveaux de tous les défauts intrinsèques présents dans ce film.



**Fig.IV.18** Diagramme de bande d'énergie du film ZnO déposé à 350 °C avec les niveaux d'énergie des défauts intrinsèques présent dans ce film.

#### IV.2.4 Caractérisation des hétéro-structures n-ZnO/p-Si élaborées à différentes températures de dépôt

Dans cette dernière partie, nous présentons les caractéristiques des hétéro-structures ZnO/p-Si obtenues avec des films ZnO non dopés déposés à différentes températures. Les mesures ont été réalisées à l'obscurité.

L'image MEB de la fig.IV.19 montre, par clivage, l'aspect compact d'une couche intrinsèque de ZnO déposée à 350 °C, sur un substrat de silicium de type *p*.

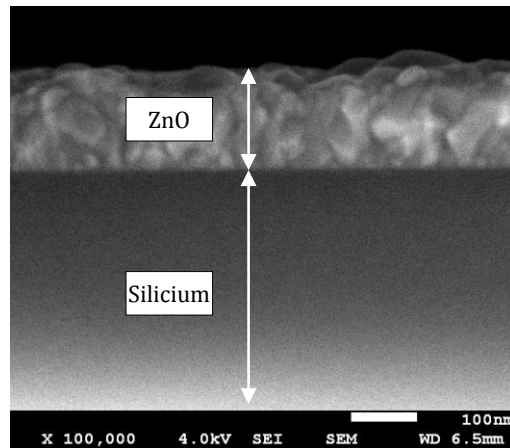


Fig.IV.19 Image MEB d'une hétéro-structure n-ZnO/p-Si déposée à 350 °C

#### IV.2.4.1 Caractéristique courant-tension (I-V)

Nous avons effectué des mesures de courant-tension (I-V) sous obscurité sur les hétéro-structures ZnO/p-Si. Sur la fig.IV.20, nous avons rapporté les caractéristiques I-V des échantillons ZnO/p-Si déposés à une température de dépôt variant de 300 à 400 °C. On observe que pour chaque température de substrat, l'hétérojonction présente un bon redressement et un faible courant inverse.

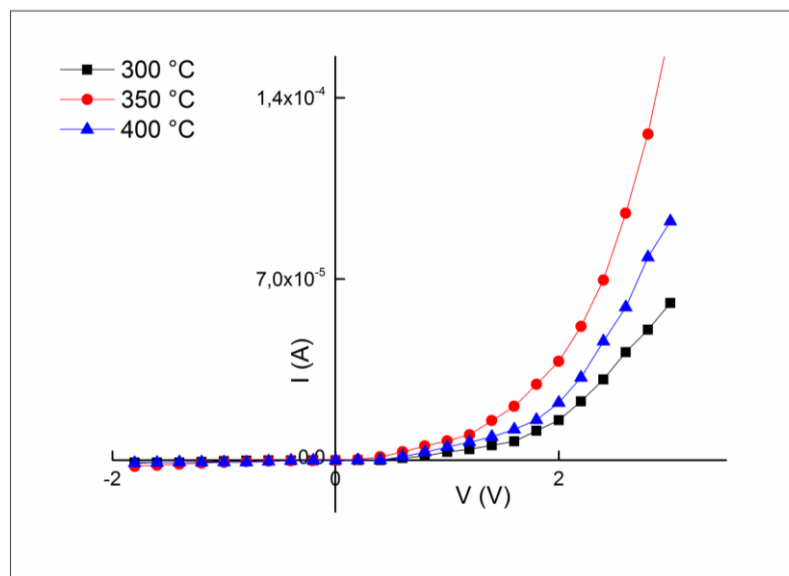


Fig.IV.20 Variation de la caractéristique I-V d'hétéro-structures n-ZnO/p-Si en fonction de la température de dépôt des films.

Le tableau IV.5 récapitule les valeurs des paramètres obtenus à partir des allures de la caractéristique I-V des toutes les hétéro-structures élaborées.

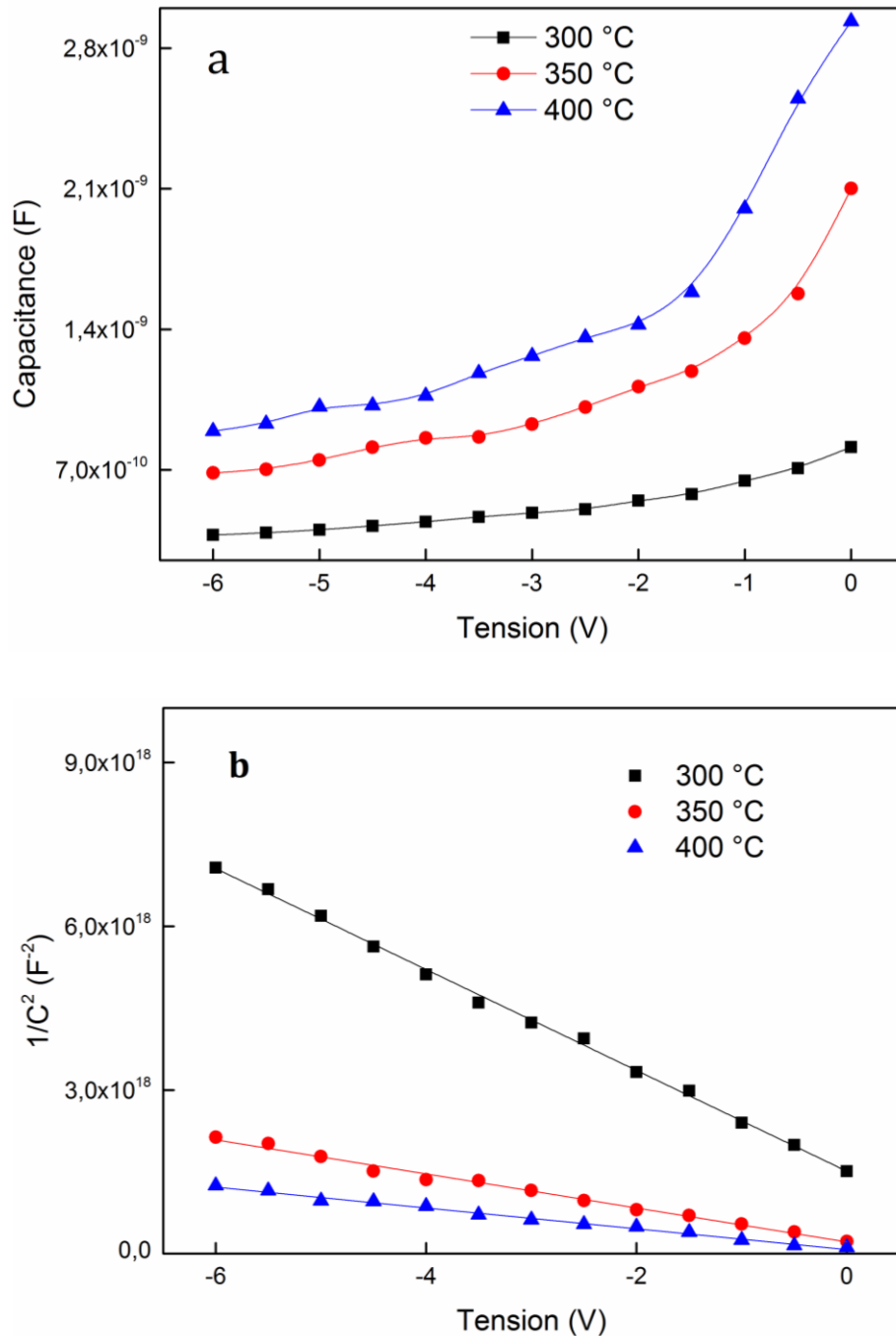
$T_d$ (°C)	$\eta$	$n$	$I_s$ (A)	$\Phi_b$ (eV)
300	8.13	8.10	$3.39 \times 10^{-11}$	0.94
350	9.43	2.82	$9.44 \times 10^{-8}$	0.73
400	7.24	6.38	$2.23 \times 10^{-10}$	0.89

**Tableau IV.5** Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des caractéristiques I-V des hétéro-structures n-ZnO/p-Si déposées à différentes températures de dépôt.

Il est clair que les allures de la caractéristique I-V des hétéro-structures de cette série présentent un comportement redresseur avec un facteur de redressement entre 9.43 et 7.24. Les valeurs du facteur d'idéalité et de la hauteur de la barrière dans cette série variant entre 2.82 - 8.10 et 0,73 - 0.94 eV respectivement. Ces valeurs sont de même ordre que celles rapportées dans la littérature [27, 33, 57]. Ce résultat peut être expliqué par l'existence des mécanismes de transport complexes attribués à l'inhomogénéité dans la hauteur de barrière, à la présence d'états d'interfaces et/ou à une couche d'oxyde sur le silicium [25]. Lorsque la densité des états de surface est suffisamment élevée, la hauteur de la barrière peut être contrôlée par les états de surface, conduisant ainsi à la valeur élevée du  $n$  [28, 29].

#### IV.2.4.2 Caractéristique capacité-tension (C-V)

La fig.IV.21(a) représente les caractéristiques C-V des hétéro-structures n-ZnO/p-Si déposées à différentes températures. L'augmentation observée de la capacité avec l'augmentation de la température et la diminution de la polarisation inverse peut provenir du rétrécissement de la zone de charge d'espace au voisinage de l'interface des hétérojonctions n-ZnO/p-Si sous l'effet de la température [30].



**Fig.IV.21** Variation de la caractéristique C-V (a) et  $1/C^2$ -V (b) des hétéro-structures n-ZnO/p-Si pour différentes température de dépôt.

Dans la fig.IV.21(b) nous avons représenté l'évolution de  $1/C^2$  en fonction de la tension de polarisation inverse. D'après cette figure, on constate que la variation est linéaire ce qui implique que les jonctions de ces échantillons sont des jonctions abrupt [31].

A partir des caractéristiques  $C^{-2}-V$ , nous avons déduit les valeurs de la tension de bande plates  $V_{bi}$  (built-in voltage) et de la concentration des donneurs  $N_d$  des hétéro-structures n-ZnO/p-Si déposées à différentes températures de dépôt. Les valeurs de ces deux paramètres sont récapitulées dans le tableau IV.6.

$T_d$ (°C)	$V_{bi}$ (V)	$N_d$
<b>300</b>	0.52	$9.24 \times 10^{17}$
<b>350</b>	0.64	$3.11 \times 10^{17}$
<b>400</b>	0.38	$1.90 \times 10^{17}$

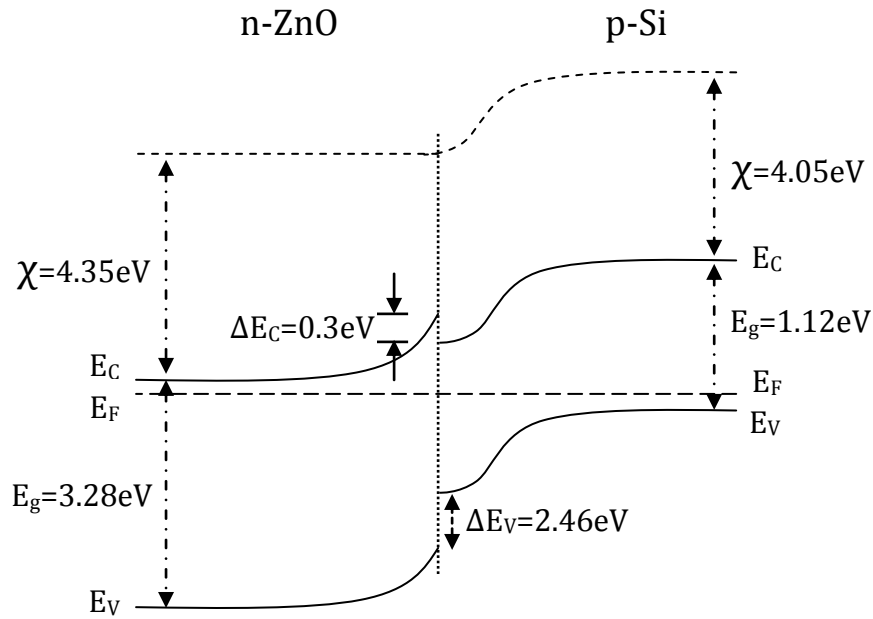
**Tableau IV.6** Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des caractéristiques  $C^{-2}-V$  des hétéro-structures n-ZnO/p-Si déposées à différentes températures de dépôt.

Les valeurs de  $V_{bi}$  sont entre 0.64 V et 0.38 V plus faible que 1.49 V, valeur rapportée dans les hétéro-structures nanocristallines ZnO/Si [58]. La tension  $V_{bi}$  décroît de 0.64 V à 0.38 V lorsque la température de dépôt croît de 350 °C à 400 °C. Cette diminution est due aux mécanismes de conduction qui sont les courants tunnels gérés par la présence des états d'interface présents à l'interface ZnO/Si et leur concentration [59].

#### IV.2.4.3 Diagramme de bandes d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO/p-Si élaborée à 350 °C

La fig.IV.22 représente le schéma du diagramme de bande d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO/p-Si déposée à 350 °C à l'équilibre sur la base du model d'Anderson [32]. La valeur de la largeur de la bande interdite utilisée est déduite du spectre de transmittance de la fig.IV.16.

- Les valeurs du gap, de l'affinité électronique de Si et ZnO sont [33]:  $E_{g(p-Si)} = 1.12$  eV,  $E_{g(ZnO)} = 3.28$  eV,  $\chi_{p-Si} = 4.05$  eV et  $\chi_{ZnO} = 4.35$  eV.
- La discontinuité de la bande de conduction (offset de la bande de conduction) [34, 35]:  $\Delta E_C = E_{C(ZnO)} - E_{C(p-Si)} = \chi_{(ZnO)} - \chi_{(p-Si)} = 0.3$  eV.
- la discontinuité de la bande de valence (offset de la bande de valence) [34, 35]:  $\Delta E_V = E_{V(ZnO)} - E_{V(p-Si)} = \Delta E_C + E_{g(ZnO)} - E_{g(p-Si)} = 2.46$  eV.



**Fig.IV.22** Schéma du diagramme de bandes d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO/p-Si déposée à 350 °C.

On note ici que  $\Delta E_V$  est plus élevé que  $\Delta E_C$ , ce qui signifie que seuls les électrons peuvent diffuser à travers la barrière; les trous sont empêchés de circuler par une barrière plus élevée de  $\sim 2,46$  eV. L'injection d'électrons en p-Si élargit la zone de charge d'espace dans n-ZnO et retarde l'injection de trous, ce qui conduit à un faible courant de saturation.

### IV.3 Conclusion

Dans cette deuxième partie de thèse, nous avons élaboré par la méthode spray ultrasonique, deux séries d'hétéro-structures n-ZnO/p-Si : Dans la première série, nous avons fixé la température de substrat à 350 °C et avons varié le taux de dopage de la couche ZnO par indium de 0 à 4 %. Tandis que dans la deuxième série, nous avons déposé des hétéro-structures n-ZnO/p-Si non dopée à des températures de substrat variant de 300 °C à 400 °C.

Les couches ZnO élaborées par la technique spray pyrolyse ultrasonique sont de meilleures qualités cristallines pour des températures de substrat plutôt élevées (350-400 °C). Tous les films préparés présentent une structure hexagonale wurtzite avec [002] comme axe d'orientation préférentiel de croissance.

Pratiquement tous les films sont transparents (85 %) quel que soit le taux de dopage et la température de substrat. La surface de tous les films est compacte, dense et rugueuse; la rugosité diminue avec l'augmentation du taux de dopage et de la température de dépôt. Plusieurs défauts intrinsèques sont présents dans les films élaborés tels que les lacunes d'oxygène, l'oxygène interstitiel et le zinc interstitiel.

Les hétéro-structures élaborées se comportent comme des diodes décrites par l'équation classique du modèle d'Anderson, dans laquelle il faut éventuellement tenir compte de la présence d'une couche d'oxyde ( $\text{SiO}_2$ ), d'états d'interface et de niveaux de piégeage situés plutôt coté ZnO responsables d'un courant par effet tunnel. Toutes les hétéro-structures élaborées présentent de bons paramètres électriques comparables à ceux rapportés dans la littérature.



---

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

---

- [1] K. H. Kim, R. A. Wibowo and B. Munir, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 1931-1935.
- [2] J. F. Chang, L. Wang and M. H. Hon, *J. Cryst. Growth*, 211 (2000) 93-97.
- [3] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Physica E*, 35 (2006) 131-138.
- [4] D. J. Goyal, C. Agashe, M. G. Takwale, V. G. Bhide, S. Mahamuni and S. K. Kulkarni, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 1052-1056.
- [5] N. Gopalakrishnan, B. C. Shin, H. S. Lim, G. Y. Kim, Y. S. Yu, *Physica B*, 376-377 (2006) 756-759.
- [6] J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S. K. Dhungel, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, J. Yi, *Thin Solid Films*, 480-481 (2005) 213-217.
- [7] M. Sucheck, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 551-554.
- [8] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert et M. Labeau, *Thin Solid Films*, 197 (1991) 195-214.
- [9] S.-S. Lin, J.-L. Huang, D.-F. Lii, *Surf. Coat. Technol.*, 176 (2004) 173-181.
- [10] A. Abdel Aal, S. A. Mahmoud, A. K. Aboul-Gheit, *Nanoscale Res. Lett.*, 4 (2009) 627-634.
- [11] K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang, Z. S. Hu, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 6308-6312.
- [12] G. Machado, D. N. Guerra, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele, *Thin Solid Films*, 490 (2005) 124-131.
- [13] E. Burstein, *Phys. Rev.*, 93 (1954) 632-633.
- [14] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B*, 67 (1954) 775-782.
- [15] D. Behera, B. S. Acharya, *Journal of Luminescence*, 128 (2008) 1577-1586.
- [16] D. Raoufi, *Journal of Luminescence*, 134 (2013) 213-219.
- [17] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Solid State Communications*, 103 (1997) 459-463.
- [18] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong, and J. B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 2761-2763.
- [19] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Applied Physics Letter*, 79 (2001) 943-945.
- [20] E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 1188-1195.
- [21] S. S. Kurbanov, G. N. Panin, T. W. Kim, T. W. Kang, *Journal of Luminescence*, 129 (2009) 1099-1104.
- [22] J. W. P. Hsu, D. R. Tallant, R. L. Simpson, N. A. Missert, and R. G. Copeland, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 252103, 1-3.

- [23] H. Ryoken, I. Sakaguchi, N. Ohashi, T. Sekiguchi, S. Hishita and H. Haneda, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 2866-2872.
- [24] K. U. Sim, S. W. Shin, A. V. Moholkar, J. H. Yun, J. H. Moon, J. H. Kim, *Current Applied Physics*, 10 (2010) 463–467.
- [25] M. Soylu, F. Yakuphanoglu, *J. Alloys Compd.*, 506 (2010) 418-422.
- [26] P. Klason, M.M. Rahman, Q.H. Hu, O. Nur, R. Turan, M. Willander, *Microelectron. J.*, 40 (2009) 706-710.
- [27] F. Yakuphanoglu, Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilcan, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 13 (2010) 137-140.
- [28] E. H. Rhoderick, R. H. Williams, “*Metal–Semiconductor Contacts*“, 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford, (1988).
- [29] W. Monch, *Rep. Prog. Phys.*, 53 (1990) 221-278.
- [30] R. Romero, M. C. Lopez, D. Leinen, F. Martin, J. R. Ramos-Barrado, *Materials Science and Engineering B*, 110 (2004) 87-93.
- [31] R. A. Ismail, A. Al-Naimi and A. Al-Ani, *Semicond. Sci. Technol.*, 23 (2008) 075030.
- [32] S. M. SZE, “*Physics of Semiconductor Devices*“, Ed. Wiley, New York, (1981).
- [33] S. Aksoy and Y. Caglar, *Superlattices and Microstructures*, 51 (2012) 613-625.
- [34] S. Chirakkara, S. B. Krupanidhi, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5894-5899.
- [35] J. H. Lee, B. R. Jang, J. Y. Lee, H. S. Kim, N. W. Jang, B. H. Kong, H. K. Cho, K. R. Bae, W. J. Lee and Y. Yun, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (2011) 031101.
- [36] M. Soylu, O. Savas, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29 (2015) 76–82.
- [37] J. L. van Heerden, R. Swanepoel, *Thin Solid Films*, 299 (1997) 72–77.
- [38] P. Singh, A. Kumar, Deepak, D. Kaur, *Journal of Crystal Growth*, 306 (2007) 303–310.
- [39] T. Chen, S.-Y. Liu, Q. Xie, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, X.-P. Qu, *Appl. Phys. A*, 98 (2010), 357–365.
- [40] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M. S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 293– 296.
- [41] C. M. Mahajan, M. G. Takwale, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 2109-2116.
- [42] S.-M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, *Thin Solid Films*, 513 (2006) 90–94.
- [43] T. P. Rao, M. C. S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, *Physica B*, 405 (2010) 2226–2231.
- [44] J. F. Chang, M. H. Hon, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 79-86.

- [45] D. Song, A. G. Aberle, J. Xia, *Applied Surface Science*, 195 (2002) 291–296.
- [46] S.-S. Lin, J.-L. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, 185 (2004) 222– 227.
- [47] V. Gupta et A. Mansingh, *J. App. Phys.*, 80 (1996) 1063-1073.
- [48] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan, B. H. Zhao and Q. L. Liang, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 073714, 1-11.
- [49] M. Liu, X. Q. Wei, Z. G. Zhang, G. Sun, C. S. Chen, C. S. Xue, H. Z. Zhuang, B. Y. Man, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 4321–4326.
- [50] B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee, S. Im, *Materials Science and Engineering B*, 71 (2000) 301–305.
- [51] B. J. Jin, H. S. Woo, S. Im, S. H. Bae, S. Y. Lee, *Applied Surface Science*, 169-170 (2001) 521-524.
- [52] B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee, *Thin Solid Films*, 366 (2000) 107-110.
- [53] Z.-Y. Wang, L.-Z. Hu, J. Zhao, J. Sun, Z.-J. Wang, *Vacuum*, 78 (2005) 53–57.
- [54] S. H. Bae, S. Y. Lee, B. J. Jin, S. Im, *Applied Surface Science*, 169-170 (2001) 525-528.
- [55] 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.
- [56] X.-Y. Li, H.-J. Li, Z.-J. Wang, H. Xia, Z.-Y. Xiong, J.-X. Wang, B.-C. Yang, *Optics Communications*, 282 (2009) 247–252.
- [57] F. Chaabouni, M. Abaab, B. Rezig, *Superlattices and Microstructures*, 39 (2006) 171-178.
- [58] Y. Zhang, J. Xu, B. Lin, Z. Fu, S. Hong, C. Liu, Z. Zhang, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 3449-3453.
- [59] N. Zebbar, Y. Kheireddine, K. Mokeddem, A. Hafdallah, M. Kechouane, M. S. Aida, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14 (2011) 229-234.

**CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES**

## **Conclusion générale et perspectives**

---

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif l'élaboration et l'étude des propriétés physiques des films minces de l'oxyde de zinc en fonction des conditions d'élaboration. Dans ce contexte, nous avons adopté une approche expérimentale basée sur deux objectifs principaux. Le premier concernant la maîtrise de l'élaboration des films transparents et conducteurs (TCO) par la méthode spray ultrasonique et le second est l'étude de l'effet de dopage et de la température de dépôt sur les différentes propriétés des films ZnO déposés ainsi que sur les propriétés caractéristiques de leurs hétéro-structures ZnO/p-Si.

➤ Dans la première partie, notre objectif a été porté sur l'influence de la phase cristalline, la transmittance optique dans le domaine visible et la conductivité électrique des films minces des mélanges binaires et ternaires du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la concentration massique des trois éléments (Zn, Sn et In) dans les films.

Les résultats de l'analyse structurale ont montré la coexistence des phases cristallines d'oxydes purs en même temps dans les films élaborés. Ceci est dû à l'énergie de formation de chaque phase. Par contre, nous n'avons détecté aucune phase d'un alliage de type Zn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> dû à l'insuffisance de la température de dépôt 300 °C utilisée pour la formation de ce genre d'alliages. La caractérisation optique a montré que tous les films déposés sont transparents dans le domaine visible avec une valeur de l'ordre de 75 à 85%.

Dans les séries R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, l'allure de la transmittance entre 300 et 400 nm a montré la coexistence de deux phases différentes relatives à chaque TCO (ZnO et SnO<sub>2</sub> ou ZnO et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ces résultats ont été exploités pour proposer une nouvelle définition du gap optique (gap effectif) qui décrit l'effet des deux phases présent dans ces films. La caractérisation électrique a montré des faibles valeurs de la conductivité électrique ce qui a conduit à des faibles figures de mérite (F<sub>m</sub>).

Dans la Série R<sub>3</sub>, les spectres DRX ont montrés que les films de cette série sont bien cristallisés et présentent une orientation préférentielle selon la direction [222]

de l' $\text{In}_2\text{O}_3$ . L'évolution de la conductivité électrique avec la concentration massique  $R_3$  a montré une croissance presque linéaire avec  $R_3$  jusqu'à la valeur maximale de  $1.2 \times 10^2 (\Omega\text{cm})^{-1}$  à  $R_3 = 0.95$  correspondant à la meilleure figure de mérite obtenue dans les mélanges binaires  $\sim 3.34 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ .

Dans les mélanges ternaires, Les résultats structurels obtenus ont montré la coexistence de deux ou trois oxydes purs différents dans les films élaborés avec une mauvaise qualité cristalline. Ceci est dû à la coexistence de ces oxydes en même temps dans ces films. L'inexistence d'aucune phase spinale de type  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z$  est dû à l'insuffisance de la température de dépôt utilisée ( $300^\circ\text{C}$ ) pour la formation de ce genre d'alliages. La caractérisation optique a montré que tous les films déposés sont transparents dans le domaine visible avec une valeur de l'ordre de 75 à 85%. Les mesures électriques de ces films ont montré des valeurs élevées de la conductivité électrique influencée par la non-stœchiométrie résultante dans ces films composés de trois éléments en même temps, et par conséquent, ils ont montré des figures de mérites élevées en particulier celles des concentrations  $R_{Zl} = 1/8$  et  $R_{Zl} = 3/8$  avec des valeurs de  $5.6 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$  et  $5.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$  respectivement.

Cette première partie nous a permis d'identifier, dans le système  $\text{ZnO-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ , les concentrations correspondant à une figure de mérite élevée. Ce dernier paramètre peut être un guide de choix des concentrations appropriées des trois composants suivants les propriétés désirées. À la lumière de ce travail, la meilleure figure de mérite obtenue dans les films du système  $\text{ZnO-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ , déposés par la méthode spray ultrasonique, est celle de  $R_{Zl} = 1/8$  avec une valeur  $\sim 5.6 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ . C'est valeurs sont considérée concurrentielles avec celles rapportées dans la littérature.

➤ Dans la seconde partie de cette thèse, l'objectif est d'étudier les effets de dopage par l'indium et de la température de dépôt sur les hétéro-structures  $\text{ZnO/p-Si}$ . Les couches de  $\text{ZnO}$  sont élaborées sur des substrats de Silicium type  $p$  avec différentes températures et concentrations de dopage montrent que les propriétés des films  $\text{ZnO}$  et des hétéro-structures varient selon les conditions d'élaboration.

Les films obtenus sont de bonne qualité cristalline. La taille des cristallites, dans la direction  $[002]$ , croit en fonction de la température de dépôt (16 à 45 nm).

Tous les films sont transparents dans le visible ( $\sim 85\%$ ) et présentent parfois une surface rugueuse favorable à la diffusion de la lumière. Ce haut pouvoir diffusant des couches de ZnO permet de rallonger le chemin de la lumière au niveau de la cellule solaire, et donc d'augmenter l'absorption optique et le courant photo-généré dans la cellule solaire.

Les résultats des mesures de la photoluminescence ont révélés qu'il est possible de faire croître des couches minces de ZnO avec une émission caractéristique principale dans l'UV, dans le vert ou dans le rouge sur des substrats conducteurs de silicium. La position et l'intensité du pic sélectif de PL (UV, vert ou rouge) peut être contrôlé par la température de dépôt ou par la concentration de dopage approprié dans la solution de départ. On note également que l'augmentation de la température de substrat cause la décroissance de l'intensité du pic PL d'UV et la croissance des pics PL du vert et rouge.

Des relevés de I-V en coplanaire à partir de contact d'or sur les films de ZnO obtenus, se sont avérés de nature ohmique.

Les études détaillées à travers des mesures de courant-tension, capacité-tension en fonction du taux de dopage par indium et de la température de substrat ont montré que :

Toutes les hétéro-structures se comportent comme des diodes décrites par l'équation classique du modèle d'Anderson, dans laquelle il faut éventuellement tenir compte de la présence d'une couche d'oxyde ( $\text{SiO}_2$ ), d'états d'interface et de niveaux de piégeage situés plutôt côté ZnO responsables d'un courant par effet tunnel.

Les hétéro-structures présentent un bon redressement avec des paramètres comparables à ceux rapportés dans la littérature.

Enfin, les films ZnO ainsi que les hétéro-structures ZnO/p-Si élaborés peuvent trouver des applications comme fenêtre frontale dans les cellules solaire ; comme émetteurs d'UV, de vert ou de rouge dans le domaine des diodes LED, et également comme détecteurs de gaz.

Comme perspectives, une étude portant sur l'effet de la température de mesure sur les caractéristique I-V (I-V-T) est nécessaire pour expliquer les mécanismes de transport à travers les hétéro-structures élaborées. Ainsi qu'une autre

étude détaillée sur les mesures de capacité-tension effectuées à différentes fréquences (à basses fréquences surtout) pour une détermination quantitative de la densité des états d'interface présents à l'interface couche ZnO/p-Si. Ce paramètre servira à comparer les différentes structures et permettra de dégager les paramètres optimaux d'élaboration.



## LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

---

### PUBLICATIONS

---

1. **F. Ynineb**, A. Hafdallah, M. S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert and S. Rahmane, «*Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*», Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 2021–2027.
2. **F. Ynineb**, A. Hafdallah, N. Attaf, M. S. Aida, J. Bougdira and H. Rinnert, «*Microstructure and opto-electrical properties of SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys thin films prepared by ultrasonic spray*», Int. J. Nanoparticles 06 (2013) 252–263.
3. Y. Bouznit, Y. Beggeh and **F. Ynineb**, «*Sprayed lanthanum doped zinc oxide thin films*», Applied Surface Science 258 (2012) 2967-2971.
4. A. Hafdallah, **F. Ynineb**, M. S. Aida, N. Attaf, «*In doped ZnO thin films*», Journal of alloys and compounds 509 (2011) 7267-7270.

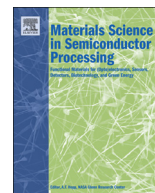
---

### COMMUNICATIONS

---

1. **F. Ynineb**, A. Hafdallah, M. S. Aida, N. Attaf, D. Guitoume, D. Mendil, Y. Bouznit, J. Bougdira and H. Rinnert, «*Effect of indium concentration on structural and opto-electrical properties of zinc indium oxide thin films grown by ultrasonic spray* », 4th International Advances in Applied and Materials Science Congress & Exhibition APMAS 2014, 24-27 April 2014 – Fethiye- Mugla, Turkey.
2. **F. Ynineb**, A. Hafdallah, N. Attaf, M.S. Aida, J. Bougdira, H. Rinnert and Y. Bouznit, «*Structural and Opto-electrical study of ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary mixed oxides thin films*», 1<sup>ères</sup> Journées Internationales de Physique, Université Constantine 1 (JIPUC1), 16-17 Décembre 2013 – Constantine, Algeria.

3. **F. Ynineb**, A. Hafdallah, N. Attaf, M.S. Aida, J. Bougdira and W. Daranfed, «*Microstructure and Opto-electrical properties of SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys thin films prepared by ultrasonic spray*», 11<sup>th</sup> Conference on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (BIAMS11), 25-28 June 2012 – Annaba, Algeria.
  
4. **F. Ynineb**, A. Hafdallah, W. Daranfed, N. Attaf, M.S. Aida, L. Hadjeris and J. Bougdira, «*Effect of Sn concentration on physical properties in the binary system ZnO-SnO<sub>2</sub>*», First International conference on New Materials and Active Devices, 23-25 Mai 2011 - Oum El Bouaghi, Algeria.



# Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis



F. Ynineb<sup>a,d</sup>, A. Hafdallah<sup>a</sup>, M.S. Aida<sup>a,\*</sup>, N. Attaf<sup>a</sup>, J. Bougdira<sup>b</sup>, H. Rinnert<sup>b</sup>, S. Rahmane<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université de Constantine, Laboratoire de Couches Minces et Interfaces, Faculté des Sciences exactes, Constantine 25000, Algeria

<sup>b</sup> Université de Lorraine, Institut Jean Lamour UMR 7198, Vandoeuvre 54506, France

<sup>c</sup> Université de Biskra, Laboratoire de chimie appliqué, BP 145 RP, Biskra 07000, Algérie

<sup>d</sup> Unité de Recherche d'optique et photonique, El Baz Setif 19000, Algeria

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Thin films  
TCO  
Ultrasonic spray  
II–VI Semiconductors

## ABSTRACT

The present work is devoted to the preparation of zinc oxide (ZnO): tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films by ultrasonic spray technique. A set of films are deposited using a solution formed with zinc acetate and tin chloride salts mixture with varied weight ratio  $R = [\text{Sn}/(\text{Zn} + \text{Sn})]$ . The ratio  $R$  is varied from 0 to 100% in order to investigate the influence of Sn concentration on the physical properties of ZnO:SnO<sub>2</sub> films. The X rays diffraction (XRD) analysis indicated that films are composed of ZnO and SnO<sub>2</sub> distinct phases without any alloys or spinel phase formations. The average grain size of crystallites varies with the ratio  $R$  from 17 to 20 nm for SnO<sub>2</sub> and from 24 to 40 nm for ZnO. The obtained films are highly transparent with a transmission coefficient equal to 80%. An increase in Sn concentration increases both the effective band gap energy from 3.2 to 4.01 eV and the photoluminescence intensity peak assigned defects to SnO<sub>2</sub>. The films electrical characterization indicated that films are resistive. Their resistivities vary between  $1.2 \times 10^2$  and  $3.3 \times 10^4$  ( $\Omega$  cm). The higher resistivity is measured in film deposited with a ratio  $R$  equal to 50%.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Metallic oxides thin films such as: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO and CdO have been quite intensively studied during the last decades. When doped these oxides acquire two major properties: high transparency and metallic like electrical conductivity. This unique combination of properties results in the application of metallic oxides as transparent conducting oxides (TCOs) for optoelectronic devices. They found applications as transparent electrodes for flat-panel displays (FPDs), anodic electrode of organic light emitting device (OLED) [1,2], active channel layer of thin film transistors (TFTs) [3] and thin film solar cells [4]. During the Nineties, an intense research activity was devoted to TCOs thin films along with a variety of TCOs materials have

emerged. In order to investigate TCOs appropriate to particular applications, new materials were actively studied, these last years, from simple metallic oxide to binary and ternary oxide compounds have emerged namely: Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> [5,6], MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [7–9], CdSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Y [10], ZnSnO<sub>3</sub> [11,12], GaInO<sub>3</sub> [13], Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [14], In<sub>4</sub>SnO<sub>12</sub> [15] and AgInO<sub>2</sub>:Sn [16].

Numerous methods have been used for TCOs thin films preparation such as: sputtering, electron beam evaporation [17], chemical bath deposition [18], MOCVD [19], electroless bath deposition [20], PLD [21] and spray pyrolysis [22,23]. Spray pyrolysis technique is a very promising method due to its simplicity and economy with the advantage to prepare films at ambient atmosphere.

Many research works were focused on simple oxide systems like ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>... etc. However, very little attention was paid to binary oxides systems [24,25] like ZnO:SnO<sub>2</sub>, ZnO:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>... etc.

\* Corresponding author. Tel.: +213663146426.

E-mail address: [aida\\_salah2@yahoo.fr](mailto:aida_salah2@yahoo.fr) (M.S. Aida).

The present work reports on the investigation of the effect of Sn content on the structural, optical and electrical properties of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis at 300 °C.

## 2. Experimental details

ZnO:SnO<sub>2</sub> films were prepared by ultrasonic spray technique. The deposition system is a simple homemade apparatus (Fig. 1), the nozzle is feed from a solution container by simple gravity through a flow rate controller, and the arriving liquid is atomized by 40 kHz ultrasonic wave delivered from a generator (Sonics vibra-cell). The formed droplets have a uniform diameter of 40 μm. The distance nozzle-substrate is fixed at 5 cm. The spraying solutions were composed of 0.1 M concentration of dehydrate zinc acetate and dehydrate tin chloride dissolved in methanol. Various solutions were prepared with different ratio *R* defined as: [Sn]/([Zn]+[Sn]), *R* is varied from 0 to 100% by increasing the weight of added tin chloride in the solution in detriment of zinc acetate (for *R*=0 the prepared film is pure ZnO, while for *R*=100 the prepared film is pure SnO<sub>2</sub>). Films are deposited on glass substrates heated at 300 °C; the deposition time was fixed at 5 min. The films thicknesses were determined by means of profilometer stylus displacement; the measured values are in the range 200–400 nm. The films structural properties were determined by DRX using a system Philips X Pert with a beam of CuKα ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$ ). The crystallites size was calculated using a well-known Debye–Scherrer's formula [26]:

$$G = \frac{0.94\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

where *G* is the crystallite size,  $\lambda$  (=1.54059 Å) the wavelength of X-rays used,  $\theta$  and  $\Delta(2\theta)$  are the angle of diffraction and the broadening of diffraction line measured at half of its maximum intensity respectively. Films morphology was analyzed using scanning electron microscope (Hitachi FEG S4800).

The optical transmission in the UV–visible range is obtained using a spectrophotometer Shimadzu UV-3101. The band gap energy ( $E_g$ ) of SnO<sub>2</sub> and ZnO phases was estimated by assuming a direct transition between valence

and conduction bands from the expression [27]:

$$(\alpha h\nu)^n = \beta(h\nu - E_g) \quad (2)$$

where  $\beta$  is a constant, the exponent *n* is equal to 2 and 1/2 for direct allowed and indirect allowed transitions respectively. Since ZnO and SnO<sub>2</sub> are known to be a direct semiconductors, we have chosen the exponent  $n=2$ .  $E_g$  is determined by extrapolating the straight line portion of the spectrum to  $\alpha h\nu=0$ .

The films electrical conductivity was measured in a coplanar structure obtained with evaporation of two golden stripes on film surface.

For PL experiments, the excitation was obtained with a 200 W mercury arc lamp source, using the ultraviolet lines at 313 and 334 nm. The PL signal was analyzed by a monochromator equipped with a 150 grooves/mm grating and by a charge-coupled device camera detector cooled down to 140 K. The response of the detection systems was precisely calibrated with a tungsten wire calibration source.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

The XRD pattern of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films prepared at different weight ratio *R* are shown in Fig. 2. As can be seen all films, except for *R*=100%, exhibit diffraction peaks assigned to ZnO phase. The diffraction patterns are composed with a strong peaks assigned to (0 0 2) diffraction plane accompanied with small peaks due to (1 0 1) and (1 0 0) diffraction planes of ZnO phase (according JCPDS36-1451 card). This indicates that the deposited film is formed with polycrystalline hexagonal wurtzite ZnO phase as soon as zinc precursor is added in the starting solution, even with a small amount. The peaks related to SnO<sub>2</sub> phase start appearing later, only beyond *R*=30%. A small peak located at  $2\theta=33.80^\circ$  assigned to (1 0 1) diffraction plane of SnO<sub>2</sub> phase (according to JCPDS46-1088 card). At low ratio *R* ranged from 0 to 30%, the absence of SnO<sub>2</sub> phase suggests that the added Sn atoms acts as donor doping of ZnO phase, this is comforted by the low measured electrical resistivity of films prepared in this ratio range (see Fig. 9). The dominance of ZnO phase even for higher ratio *R* is due to the fast and easy oxidation of zinc by comparison to tin.

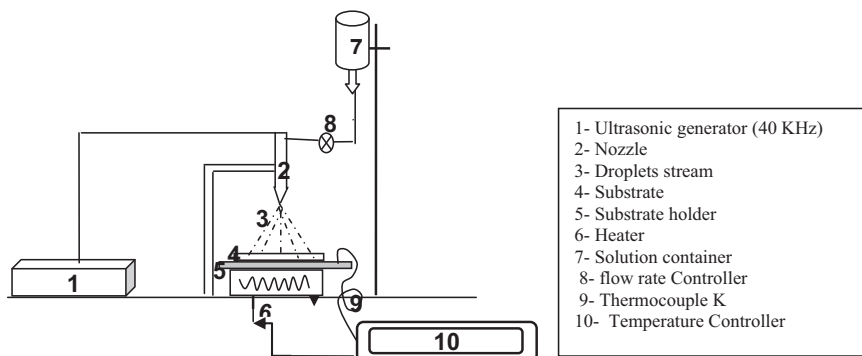
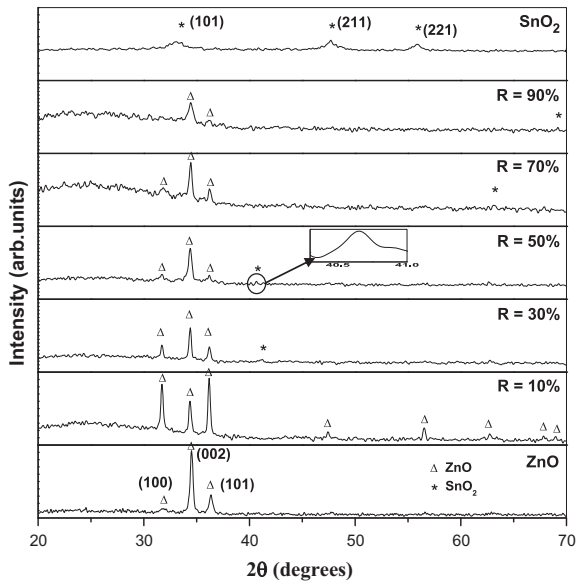
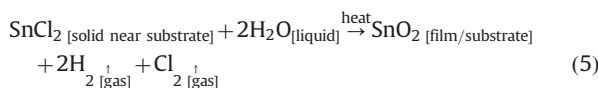
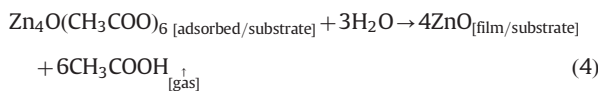
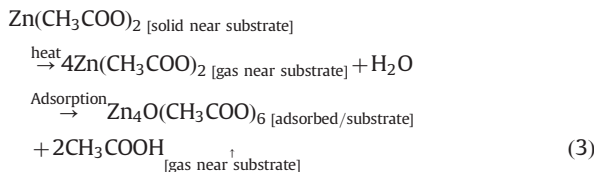


Fig. 1. Experimental set-up schematic drawn of the used spray deposition system.



**Fig. 2.** XRD pattern of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films prepared at 300 °C and various weight ratio *R*. The inset is an example of focus on the small peak of SnO<sub>2</sub> phase used for crystallite size calculation.

ZnO and SnO<sub>2</sub> oxides are formed separately and simultaneously on the heated substrate from Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and SnCl<sub>2</sub> precursors respectively. When aerosol droplets reach the heated substrates, a pyrolytic process takes place where the possible chemical reactions taking place are [28,29]:



The formation energy value of SnO<sub>2</sub> is nearly twice its value for ZnO; they are respectively 6 and 3.2 eV [30]. This is consistent with Lee et al. results [31]; they have studied the thermal surface oxidation of Zn:Sn alloys used as lead-free solder. After 100 h of thermal and humidity exposure, they reported that only ZnO oxide is formed.

An interesting feature, in the all deposited films diffraction patterns, is the absence of Sn and Zn compound oxides. There is a complete segregation between Zn and Sn, only their respective oxides are formed. While no spinel phase related to these two elements such as Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> or stannate phase ZnSnO<sub>3</sub>, are formed. This may indicate that the used 300 °C substrate temperature was not higher enough to promote the formation of Sn and Zn spinels. Wang et al. [32] have succeeded in the formation of spinel phase through a solid reaction between Zn and

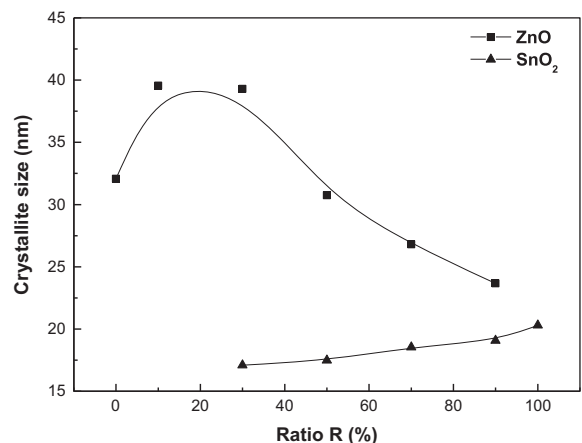
SnO<sub>2</sub> powder in furnace at 1000 °C. Perkins et al. [33] have succeeded in the preparation of ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnSnO<sub>3</sub> by co-sputtering of ZnO target and metallic Sn target followed by an annealing at 625 °C in nitrogen atmosphere of the obtained deposit. Hayashia et al. [34] have reported the total absence of crystalline ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnSnO<sub>3</sub> in as-deposited films by opposed target sputtering system ZnO and SnO<sub>2</sub>. However, they confirmed the formation of spinels phases (ZnSnO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> and (ZnSnO<sub>3</sub>)<sub>1-y</sub>(ZnO)<sub>y</sub> only at specific conditions of current ratios. This is also consistent with Boubaker et al. results [35,36].

In Fig. 3 we have reported the variation of the crystallite size of ZnO and SnO<sub>2</sub> phases, calculated from their respective preferential orientations using Debye–Scherrer formula. As seen, at low concentration of Sn i.e.; for *R*=0 to 30% only ZnO phase is observed, in this case Sn is incorporated in ZnO network or the formed SnO<sub>2</sub> is amorphous or at least its crystallite size is lower than apparatus sensitivity detection. At low Sn ratio the crystallite size of ZnO is increased with the ratio *R*. However beyond a ratio equal 30% the SnO<sub>2</sub> phase starts appearing. The crystallization of SnO<sub>2</sub> appears in *R*=30% with a low crystallite size of approximately 17 nm and increase linearly with *R* up to 20 nm. However, as can be seen in Fig. 3 the crystallization of SnO<sub>2</sub> starts simultaneously when the crystallite size of ZnO decreased markedly as the *R* was increased.

Fig. 4a–d shows the scanning electron micrographs of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films prepared with different tin ratio. As can be seen, the films surface morphologies are almost homogeneous and densely packed. The films are formed with a dense granular structure with regular grains. The grain size is reduced from 100 to 50 nm with increasing tin ratio. This result supports the XRD observations that indicated the reduction of crystallite size with increasing ratio *R*.

### 3.2. Optical properties

The optical properties of deposited ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films are studied by the analysis of the optical transmittance in the visible range. In Fig. 5 we have reported the transmittance spectra obtained in different samples prepared with



**Fig. 3.** Evolution of ZnO and SnO<sub>2</sub> grain sizes prepared with various ratio *R*.

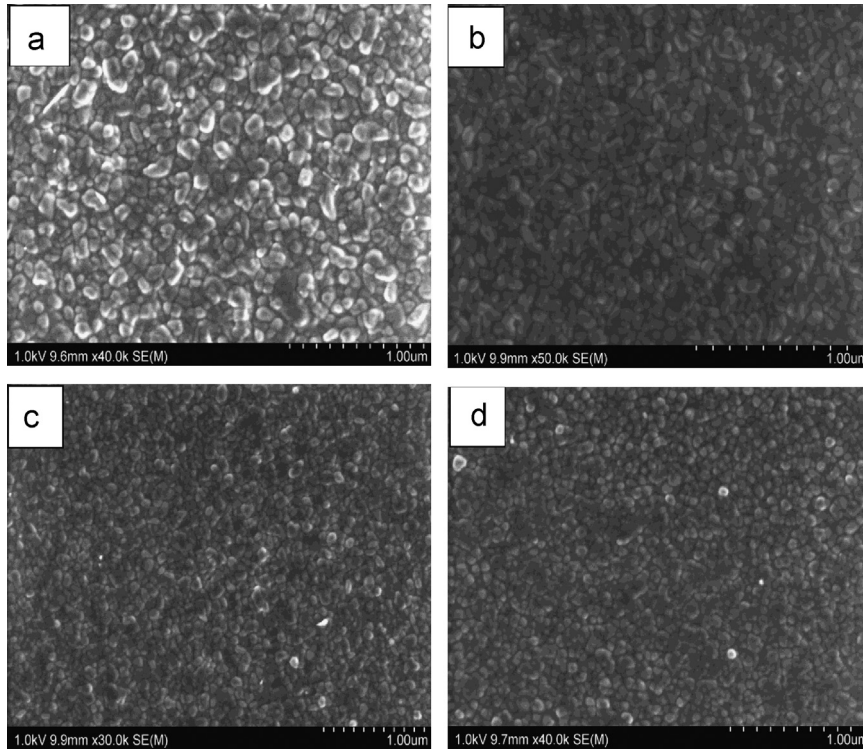


Fig. 4. SEM images of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films prepared at 300 °C and various weight ratio  $R$ . (a)  $R=0\%$ , (b)  $R=10\%$ , (c)  $R=30\%$ , (d)  $R=100\%$ .

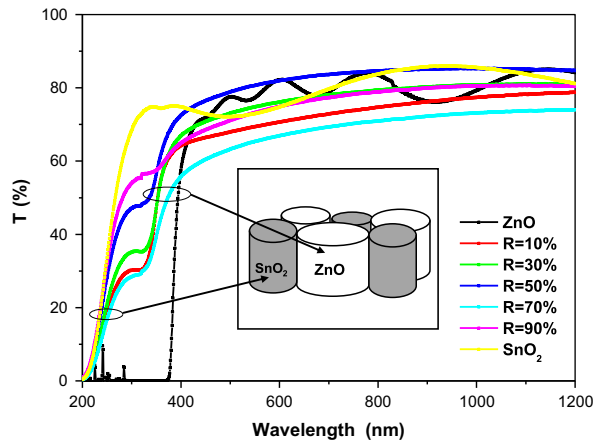


Fig. 5. Transmittance in the visible range of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films deposited at various ratio  $R$ .

varied  $R$  from 0 to 100%. For the whole samples the optical transmittance is ranged from 70 to 80% indicating the good quality of the deposited films. Abrupt absorptions at 400 nm and at 250 nm are seen in the transmittance spectra of pure ZnO and pure SnO<sub>2</sub> samples respectively. However, shoulders located between these two wavelengths are present in the optical transmittance spectra of films composed with a mixture of ZnO and SnO<sub>2</sub>. An interesting feature in the transmittance spectra is the increase of the shoulder height with increasing the ratio  $R$ . The shoulders in films composed with a mixture of ZnO

and SnO<sub>2</sub> originates from the ZnO fundamental absorption at low energy and from SnO<sub>2</sub> fundamental absorption at higher energy. From this transmittance shape we suggest that the ZnO:SnO<sub>2</sub> film is composed with vertical ZnO and SnO<sub>2</sub> separate grains in juxtaposition (as depicted in insert Fig. 5). This confirms the segregation of ZnO and SnO<sub>2</sub> phases as deduced from XRD analysis and indicates that the deposited films have a heterogeneous structure composed of ZnO and SnO<sub>2</sub> separate phases. Indeed, if these grains are superimposed, the transmittance of the grain with a lower optical gap will be dominant and no shoulder will be seen. For pure SnO<sub>2</sub> thin film, the optical transmission spectrum starts from lower wavelength (200 nm, rather than the commonly 250–300 nm). This suggests that no negligible amount of defaults exist in the film mainly due to the large number of grain boundaries due to the small grain size of this phase.

As mentioned above, the transmittance shoulder, located in the wavelength range from 400 to 250 nm, observed in ZnO:SnO<sub>2</sub> films is attributed to the presence of the SnO<sub>2</sub> phase. Since the latter has a larger band gap than ZnO, the incident photons in this wavelength range are transmitted when they arrive on SnO<sub>2</sub> phase, while they are absorbed when arrive on ZnO phase. As can be seen the transmittance at the shoulder plateau is increased with increasing the  $R$  ratio. This indicates the SnO<sub>2</sub> phase increasing in the film with the ratio  $R$ . Thereafter, to estimate the SnO<sub>2</sub> phase ratio in film network, one can use the transmittance value  $T(\lambda=300\text{ nm})$  in the shoulder region, and the transmittance value in the near infrared region  $T(\lambda=1200\text{ nm})$ . In this region, the incident photons

are transmitted regardless the phase where they arrive. We have defined this ratio as  $X$ , it is equal to  $T(300)/T(1200)$ . In Fig. 6 we have drawn the correlation between the calculated ratio  $X$  and the ratio  $R$  fixed from the starting solution composition ratio. As can be seen the two ratios correlate well especially at high value of  $R$ .

The band gap energy is estimated from the absorption coefficient variation, as described in experimental section. Due to the dual presence of ZnO and SnO<sub>2</sub> distinct phases, and since no alloys was formed as asserted from the XRD analysis; it is difficult to speak about only one gap in such material, therefore we introduce a definition of an effective band gap  $E_{g\text{eff}}$  expressed as:

$$E_{g(\text{eff})} = X E_{g(\text{SnO}_2)} + (1-X) E_{g(\text{ZnO})} \quad (6)$$

where  $X$  is the SnO<sub>2</sub> phase ratio  $E_{g(\text{SnO}_2)}$  and  $E_{g(\text{ZnO})}$  are SnO<sub>2</sub> and ZnO phases optical gaps respectively.

SnO<sub>2</sub> and ZnO phases optical band gap are determined separately from the variation of  $(\alpha h\nu)^2$  as a function of photon energy. As shown in Fig. 7, the absorption in low energy is used for the calculation of ZnO optical gap and the absorption in high energy range is used for SnO<sub>2</sub> optical band gap calculation.

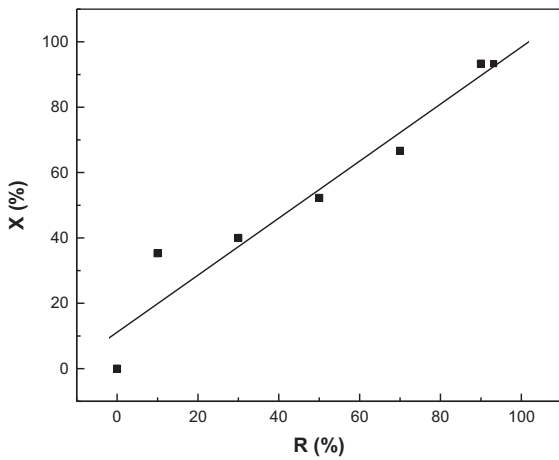


Fig. 6. correlation between the calculated ratio  $X$  in the film composition and the ratio  $R$  of precursors in the solution.

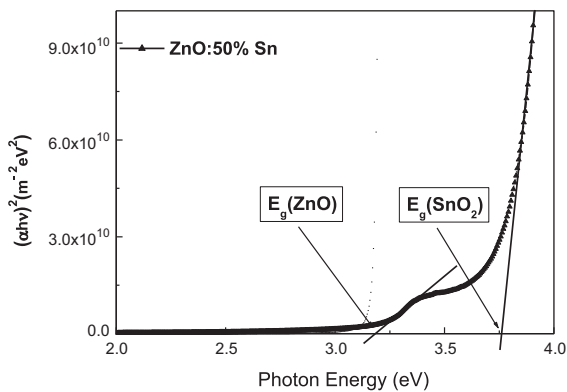


Fig. 7. Typical variation of  $(\alpha h\nu)^2$  with photon energy.

In Fig. 8 we have reported the variation of the calculated effective band gap as a function of the ratio  $R$ . As can be seen, the effective band-gap energy of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films increases with the ratio  $R$ , this is due to SnO<sub>2</sub> phase increasing in films. The calculated values lie from pure ZnO to pure SnO<sub>2</sub> band gap energy. The same conclusion has been reported by Minami [37] in a study of the binary system [ZnO:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], prepared by the cathode sputtering, where he reports a band gap energy varying from 3.27 eV for pure ZnO to 3.77 eV for pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Photoluminescence measurements in the visible range are useful to study defects in the TCO matrix, as already reported by Behera et al. [38]. In Fig. 9 the photoluminescence (PL) spectra obtained for different films is reported. The PL spectra are composed of a main broad band located to around 695 nm. This red emission has been observed by several authors [39,40], it is associated to SnO<sub>2</sub> phase. The origin of this luminescence is the oxygen vacancy defects in SnO<sub>2</sub> network [41,42]. However, no emission due to ZnO phase has seen, or at least it is very weak, the later emits in the green region at 520 nm [43–45]. The predominance of

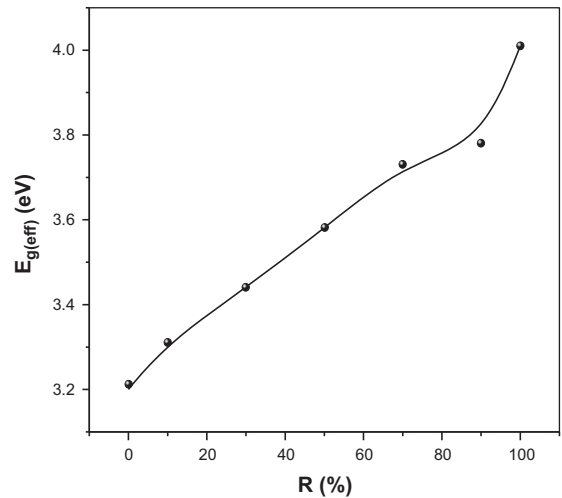


Fig. 8. Variation of effective band gap energy ( $E_{g\text{eff}}$ ) of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films.

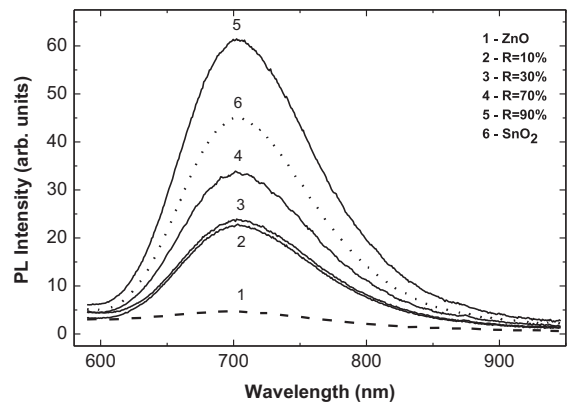


Fig. 9. Photoluminescence spectra of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films.

SnO<sub>2</sub> phase luminescence is due to small grain size of this phase as deduced from the XRD analysis. Indeed if the grain size is small enough the active surface and then the photoluminescence are enhanced [46]. Therefore, the red emission was reported in nanostructured SnO<sub>2</sub> thin films. As can be seen in Fig. 9, the red peak increase with increasing the ratio *R* is a consequence of SnO<sub>2</sub> phase enhancement. While this peak reduction of beyond 90% can be attributed to the grain size increase of SnO<sub>2</sub> phase.

### 3.3. Electrical properties

Electrical resistivity measurements have been carried out using the two-probe method. The electrical resistivity and its activation energy of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films as a function of tin content are plotted in Fig. 10. The measured resistivity values are in good agreement with the literature data. They are in the same order than those reported by Bagheri-Mohagheghi et al. [47] in (ZnO:0–30%Sn) films and by Minami [37] in ZnO:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. However, they are far from the lower ones measured in TCO films such as ITO, indicating that SnO<sub>2</sub>–ZnO mixture cannot be used as TCO material. As can be seen, tin content affects the electrical properties of films. The resistivity variation with the tin content have a bell shape with a maximum of  $3.3 \times 10^4$  (Ω cm) located in the range *R*=50% to 90% and low resistivity in pure oxides, about  $5 \times 10^2$  (Ω cm) for ZnO,  $1.2 \times 10^2$  (Ω cm) for SnO<sub>2</sub>. This indicates that pure ZnO and SnO<sub>2</sub> oxides are less resistive than their mixture. The resistivity enhancement in films prepared with the ratio *R*=50 to 90% can be due to enhancement of the number of grain boundaries between ZnO and SnO<sub>2</sub> phases due to the reduction of ZnO grain size as deduced from XRD analysis (Fig. 3), the increase density of the grain boundaries plays the role of traps for the electrons and consequently the film resistivity is increased. The variation of the resistivity can be also explained by the effect of films thickness. As reported in Fig. 11, the variation of the latter is opposite to the resistivity. The presence of large amount of structural defects in thinner film may alter the carrier transport which yields to resistivity increasing.

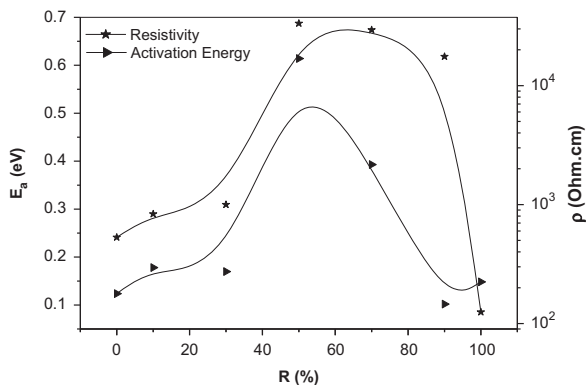


Fig. 10. Electrical resistivity and activation energy evolutions of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films.

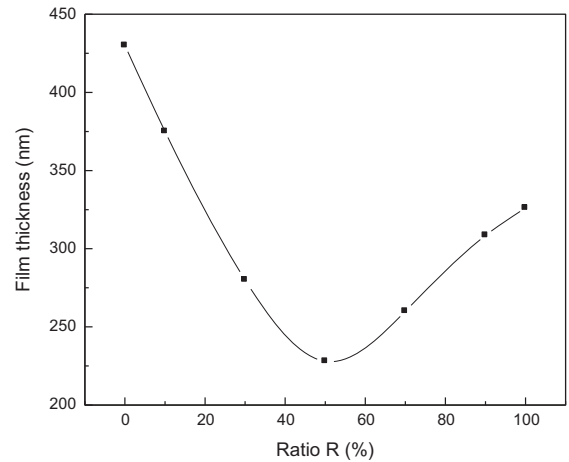


Fig. 11. Films thickness variation as a function of the ratio *R*.

## 4. Conclusion

ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films were deposited by ultrasonic spray technique, on glass substrates. The effect of tin concentration on the structural, optical and electrical properties of films was studied. The deposited films showed a preferential orientation along the axis (0 0 2). The results of structural and optical characterizations indicated that there is segregation of two distinct phases ZnO and SnO<sub>2</sub> in films. The prepared samples presented a high transmission which is about 80% in the UV–visible range. The films effective optical gap is increased from 3.2 to 4.01 eV with Sn concentration. The electrical resistivity ZnO:SnO<sub>2</sub> films are larger than in the pure oxides ZnO and SnO<sub>2</sub>. Maximum resistivity is achieved in film prepared with a Sn ratio equal to 50%.

## References

- [1] Y.R. Park, E. Nam, Y.S. Kim, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2008) 468.
- [2] D. Xu, Z. Deng, Y. Xu, J. Xiao, C. Liang, Z. Pei, C. Sun, *Physics Letters A* 346 (2005) 148.
- [3] C.G. Choi, S.J. Seo, B.S. Bae, *Electrochemical and Solid-State Letters* 11 (2008) H7.
- [4] F. Ruske, C. Jacobs, V. Sittinger, B. Szyszka, W. Werner, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8695.
- [5] H. Enoki, T. Nakayama, J. Echigoya, *Physica Status Solidi A Applications and Material Science* 129 (1992) 181.
- [6] A. Annamalai, Y.D. Eo, C. Im, M.J. Lee, *Materials Characterization* 62 (2011) 1007.
- [7] H. Un'no, N. Hikuma, T. Omata, N. Ueda, T. Hashimoto, H. Kawazoe, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 32 (1993) L1260.
- [8] B. Anuradha, C. Sanjeeviraja, *Sensors and Actuators A: Physical* 179 (2012) 98.
- [9] M.J. Martínez-Lope, M. Retuerto, C. de la Calle, F. Porcher, J.A. Alonso, *Journal of Solid State Chemistry* 187 (2012) 172.
- [10] K. Yanagawa, Y. Ohki, T. Omata, H. Hosono, N. Ueda, H. Kawazoe, *Applied Physics Letters* 65 (1994) 406.
- [11] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, H. Sato, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 33 (1994) L1963.
- [12] H. Fan, Y. Zeng, X. Xu, Ning Lv, T. Zhang, *Sensors and Actuators B: Chemical* 153 (2011) 170.
- [13] J.M. Phillips, J. Kwo, G.A. Thomas, S.A. Carter, R.J. Cava, S.Y. Hou, J.J. Krajewski, J.H. Marshall, W.F. Peck, D.H. Rapkine, R.B. van Dover, *Applied Physics Letters* 65 (1994) 115.
- [14] T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 34 (1995) L971.



- [15] T. Minami, Y. Takeda, S. Takata, T. Kakumu, *Thin Solid Films* 308 (1997) 13.
- [16] J.E. Clayton, D.P. Cann, N. Ashmore, *Thin Solid Films* 411 (2002) 140.
- [17] J.R. LaGraff, G.Z. Pan, K.N. Tu, *Physica C: Superconductivity* 338 (2000) 269.
- [18] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 257.
- [19] J.S. Kim, H.J. Marzouk, P.J. Reocroft Jr., C.E. Hamrin, *Thin Solid Films* 217 (1992) 133.
- [20] M. Ristov, G.J. Grozdanov, M. Mitreski, *Thin Solid Films* 149 (1987) 65.
- [21] K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, M. Jayachadran, K. Sankaranarayanan, D. Bhattacharya, L.M. Kukreja, *Journal of Crystal Growth* 226 (2001) 281.
- [22] H. Gopalaswamy, P.J. Reddy, *Semiconductor Science and Technology* 5 (1990) 980.
- [23] J. Aranovich, A. Ortiz, R.H. Bube, *Journal of Vacuum Science & Technology* 16 (1979) 994.
- [24] T. Minami, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 17 (1999) 1765.
- [25] D. Ginley, H. Hosono, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer, New York, 2010.
- [26] H.P. Klung, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, second ed. Wiley, New York, 1974.
- [27] T. Gungor, H. Tolunay, *Turkish Journal of Physics* 26 (2002) 269.
- [28] P.P. Sahay, S. Tewari, R.K. Nath, *Crystal Research and Technology* 42 (2007) 275.
- [29] G.E. Patil, D.D. Kajale, D.N. Chavan, N.K. Pawar, P.T. Ahire, S.D. Shinde, V.B. Gaikwad, G.H. Jain, *Bulletin of Materials Science* 34 (2011) 1.
- [30] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells Springer Series in Materials Science No. 104* 2007.
- [31] J.E. Lee, K.S. Kim, K. Saganuma, M. Inoue, G. Izuta, *Materials Transactions* 48 (2007) 584 48 (2007).
- [32] J.X. Wang, S.S. Xie, Y. Gao, X.Q. Yan, D.F. Liu, H.J. Yuan, Z.P. Zhou, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang, *Journal of Crystal Growth* 267 (2004) 177.
- [33] J.D. Perkins, J.A. del Cueto, J.L. Allemana, C. Warmingshb, B.M. Keyesa, L.M. Gedvilasa, P.A. Parilla, B. To, D.W. Readey, D.S. Ginley, *Thin Solid Films* 411 (2002) 152.
- [34] Y. Hayashia, K. Kondoa, K. Muraia, T. Morigaa, I. Nakabayashia, H. Fukumotob, K. Tominagab, *Vacuum* 74 (2004) 607.
- [35] K. Boubaker, M. Amlouk, *International Journal of Applied Ceramic Technology* ; <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12029>.
- [36] K. Boubaker, *Journal of Ceramics* 2013 (2013). (ID 734015).
- [37] T. Minami, *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005) S35.
- [38] D. Behera, B.S. Acharya, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1577.
- [39] S. Luo, P.K. Chu, W. Liu, M. Zhang, C. Lin, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 183112.
- [40] J. Hu, Y. Bando, Q. Liu, D. Golberg, *Advanced Functional Materials* 13 (2003) 493.
- [41] El-Shazly, M.A. Duraia, Z.A. Mansorov, S. Tokmolden, *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009) 3952.
- [42] H.T. Chen, S.J. Xiong, X.L. Wu, J. Zhu, J.C. Shen, Paul K. Chu, *Nano Letters* 9 (2009) 1926.
- [43] H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Journal of Crystal Growth* 161 (1996) 190.
- [44] S. Bethke, H. Pan, B.W. Wessels, *Applied Physics Letters* 52 (1988) 138.
- [45] E.G. Bylander, *Journal of Applied Physics* 49 (3) (1978) 1188.
- [46] H.T. Chen, X.L. Wu, S.J. Xiong, W.C. Zhang, Zhu, *Journal of Applied Physics A* (2009) 97365.
- [47] M.M. Bagheri Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, *Thin Solid Films* 441 (2003) 238.

---

## Microstructure and opto-electrical properties of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys thin films prepared by ultrasonic spray

---

Fayssal Ynineb\*, Abdelkader Hafdallah,  
Nadhir Attaf and Mohammed Salah Aida

LCMI, Department of Physics,  
University of Mentouri Constantine,  
25000, Algeria

E-mail: ynineb@gmail.com

E-mail: hafdallah@gmail.com

E-mail: nattafl@yahoo.fr

E-mail: aida\_salah2@yahoo.fr

\*Corresponding author

Jamal Bougdira and Hervé Rinnert

Institute Jean Lamour UMR 7198,

University of Lorraine,

Vandoeuvre, 54506, France

E-mail: Jamal.Bougdira@ijl.nancy-universite.fr

E-mail: herve.rinnert@ijl.nancy-universite.fr

**Abstract:** In this work, we study the effect of indium weight ratio in solution:  $R = [\text{In}/\text{Sn}]$  on the properties of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by ultrasonic spray method at fixed temperature of 300°C. The used precursors are tin chloride dehydrate and indium trichloride dissolved in methanol. To prepare hybrid SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different concentrations, the ratio R is varied in the range of 10–95 wt%. The resulting films were characterised by X-ray diffraction, scanning electron microscopy analysis, UV-visible spectrophotometer and conductivity measurement. The XRD results indicate segregation between SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases in all films. The optical transmittance is in the range of [75–85]%. The conductivity values of pure oxides are very low [ $\sim 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ] and it is increased with R ratio until a maximum value of  $1.2 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  obtained at R = 95 wt%. Consequently, the higher figure of merit ( $F_m = \sigma \cdot T \cdot d$ ) is obtained at this later ratio.

**Keywords:** thin film; ultrasonic spray; SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys; figure of merit.

**Reference** to this paper should be made as follows: Ynineb, F., Hafdallah, A., Attaf, N., Aida, M.S., Bougdira, J. and Rinnert, H. (2013) 'Microstructure and opto-electrical properties of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys thin films prepared by ultrasonic spray', *Int. J. Nanoparticles*, Vol. 6, Nos. 2/3, pp.252–263.

**Biographical notes:** Fayssal Ynineb obtained his BS in Physics and his MS in Material Science from Mentouri University, Constantine, Algeria, in 2007 and 2010, respectively, where he is currently working toward his PhD in Material Science in the Department of Physics under the supervision of Prof. Attaf.

He is also working in the Center of Development of Advanced Technologies (CDTA), as a Researcher. His current research interests include growth techniques of nanostructured ZnO and ZnO-based optical and photonics devices.

Abdelkader Hafdallah received his BS in Physics from Tebessa University and his MS in Material Science from Mentouri University, Constantine, Algeria, in 2004 and 2007, respectively, where he is currently working toward his PhD in Material Science in the Department of Physics under the supervision of Prof. Aida. He is also working in the Department of Physics in the University of Tebessa. His current research interests include ZnO-based optoelectrical devices.

Nadhir Attaf is a Professor in the Department of Physics at the University of Constantine-Algeria and is the Head of the Plasma and Thin Films group of LCMI Laboratory. His current research activities include energetic, plasma processing and growth techniques of thin films. His present research interests are deposition, characterisation and properties behaviours of thin films, particularly for the development of solar energy devices and sensors.

Mohammed Salah Aida is a Physicist. He received his PhD degree from the University of Constantine in Algeria in 1994. He is a Professor since 2000 in the University of Constantine. His research interest is on low cost thin films deposition. His current research is focused on thin films solar cells and sensors.

Jamal Bougdira is a Professor at Lorraine University. He used to be the Director of the Laboratory of Physics of Ionised Media and Applications Lab (LPMIA) from 2007 to 2009; afterwards, he became the Head of the Department of Chemistry and Physics of Solids and Surfaces (CP2S) at Jean Lamour Institute (IJL) and in 2012 became the Director of M4 scientific pole 'Matter, Materials, Metallurgy and Mechanics' of the Lorraine University. His research fields cover plasma processing, plasma diagnostic, materials growth and characterisation, and technology of power lasers.

Hervé Rinnert is a Professor since 2010 at the University of Laorraine, France. He is the Head of the team 'Nanomaterials' of the 'Institut Jean Lamour' since 2007. He has particularly developed the photoluminescence spectroscopy in the lab. He is a specialist of luminescence spectroscopy. His research activity is mainly dedicated to the luminescence properties of group IV nanostructures and on rare-earth doped dielectric or semiconductors thin films. He coordinated a PHC-PICASSO project (2008), was scientific leader of the task 'spectroscopy' in the 'MOLUCELS' project (Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS, 2010), scientific expert in the interreg IVC European project 'Nano4M' for Si nanostructures, scientific leader of the research topic 'optical materials' of the regional project 'matériaux fonctionnels' in Lorraine (2009–2013). He is the author and co-author of over 90 publications in international journals and conferences.

This paper is a revised and expanded version of a paper entitled 'Microstructure and opto-electrical properties of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys thin films prepared by ultrasonic spray' presented at Proceedings of the 11th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors, Annaba, Algeria, 25–28 June 2012.

---

## 1 Introduction

In general, transparent conductive oxides (TCO) thin films exhibit high transmittance in the visible region, high reflectance in the infrared region and high electrical conductivity. These interesting characteristics make TCO a useful material in many applications such as heterojunction solar cells (Vasant Kumar and Mansingh, 1989), transparent electrodes, optical waveguides, antireflection coatings and thin film resistors (Tahar et al., 1998).

The physical properties of these TCO materials are not completely understood and shown some differences related with the deposition method. It is also well known that the electrical and optical properties of semiconducting oxides depend strongly on defect density created by external doping or disturbed stoichiometry, as well as their growth conditions (Belo et al., 2008). Among the available TCO's, highly transparent and conducting,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin films are promising candidates for photovoltaic and solar thermal energy conversion. The undoped stoichiometric  $\text{SnO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  films have very low electrical conductivity due to their low intrinsic carrier density and mobility. Therefore, the challenge is to prepare non-stoichiometric doped or alloyed thin films to enhance the conductivity.

Recently, TCO thin films have been deposited by a variety of techniques such as chemical vapour deposition (CVD) (Maki et al., 2003), dc and rf sputtering (Santos and de Agapito, 1999; Jianping et al., 2000), reactive evaporation (Lee et al., 2003), sol-gel (Ansari et al., 2002), pulsed laser ablation (Suzuki et al., 2002) and spray (Hafdallah et al., 2011). Particularly, spray ultrasonic technique is successfully used for TCO thin films deposition; this technique is simple, cheap, does not require the use of vacuum (Wienke and Booi, 2008; Purushothaman et al., 2009; Moholkar et al., 2008) and easily adaptable for large area deposition.

The goal of this work is to investigate indium concentration effect on structural, electrical and optical properties of  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  thin films using the inexpensive ultrasonic spray method. It is well known that the required substrate temperature to excite the pyrolysis reaction at the growing surface must be in the order of  $300^\circ\text{C}$ . Hence, the post annealing of films is not necessary to improve good TCO characteristics.

## 2 Experimental details

The  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  and their alloys  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  thin films were deposited onto glass substrates, chemically cleaned, using the ultrasonic spray method. The deposition method involves the decomposition of an aqueous solution of dehydrate tin chloride. To achieve  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  alloys, indium trichloride ( $\text{InCl}_3$ ) was added to the solution. 0.1 M solution of dehydrate tin chloride ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and indium chloride ( $\text{InCl}_3$ ) diluted in methanol was used for all films. The weight ratio defined as:  $R = (\text{In}/\text{Sn})$  was varied from 10% to 95%. The resulting solution was sprayed onto heated substrates at fixed temperature  $300^\circ\text{C}$ , the ultrasonic nozzle to substrate distance was 5 cm and the deposition time was fixed at 5 min.

The structure of films was studied using Philips X Pert with  $\text{CuK}_\alpha$  beam ( $\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) and the surface morphology using Hitachi S-4800 scanning electron microscope. The optical transmission studies were carried out using a spectrophotometer Shimadzu UV-3101. The room temperature photoluminescence (PL) spectra were

obtained using an Hg lamp with the power level of 200 W as a light source. The PL signal was analysed by a monochromator equipped with a 150 grooves/mm grating and by a charge-coupled device camera detector cooled down to 140 K. The response of the detection systems was precisely calibrated with a tungsten wire calibration source. The electrical conductivity of the films was measured in a coplanar structure using a two-probe set up. Electrical contacts were made by gold electrodes on the surfaces of the films using vacuum evaporation method.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Structural and morphological characteristics

Figure 1(a) shows the X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited at different weight ratio R. In pure SnO<sub>2</sub> case, the pattern shows a polycrystalline rutile tetragonal SnO<sub>2</sub> phase (according JCPDS No. 41-1445 card) with a preferred orientation of (101). Except this pure oxide, all spectra exhibit (222) and (400) most intense orientations assigned to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, accompanied with small peaks due to (411), (431), (440), (611) and (211) diffraction planes of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase (according JCPDS No. 06-0416 card). This indicates that the deposited films are formed with polycrystalline bixbyite-cubic structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. The peaks of alloys films are narrowed compared to pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, due to the presence of Sn<sup>4+</sup> ions in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lattice with his low radius (SARGENT-WELCH, Scientific Company, 1979) (0.81 Å for In<sup>+3</sup> and 0.71 Å for Sn<sup>+4</sup>). This last is confirmed by the low crystallite size value of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in pure oxide compared with that prepared in different ratio R (see Figure 2). Some small peaks appear in the films correspond to cassiterite tetragonal structure of SnO<sub>2</sub> like: (110) in 10%, (301) in 30% and 50%, (211) and (310) in 70%, 92% and 95%. No peaks related to In and Sn alloys; this indicated the complete segregation between Sn and In, only their respective oxides are formed separately and simultaneously.

Our XRD spectra are in a good agreement with those published in literature. Pramanik and Biswas (2002) have been succeeded in the formation of a separated phases of SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> when they prepared indium tin oxide (ITO) nano powders of different compositions (In:Sn = 90:10, 70:30 and 50:50) by heat treatment (300–450°C) of mixed hydroxides of In(III) and Sn(IV). Cubic In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was obtained when the samples were heated at 300°C under different atmospheric conditions [air and H<sub>2</sub>(5%) to Ar(95%)], while a cassiterite phase of SnO<sub>2</sub> was obtained in the case of In:Sn = 50:50. Also, Francioso et al. (2006) have reported the formation of bixbyite-type cubic and rutile tetragonal lattice of indium oxide and tin oxide, respectively in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method on Si substrates and heated at 500°C.

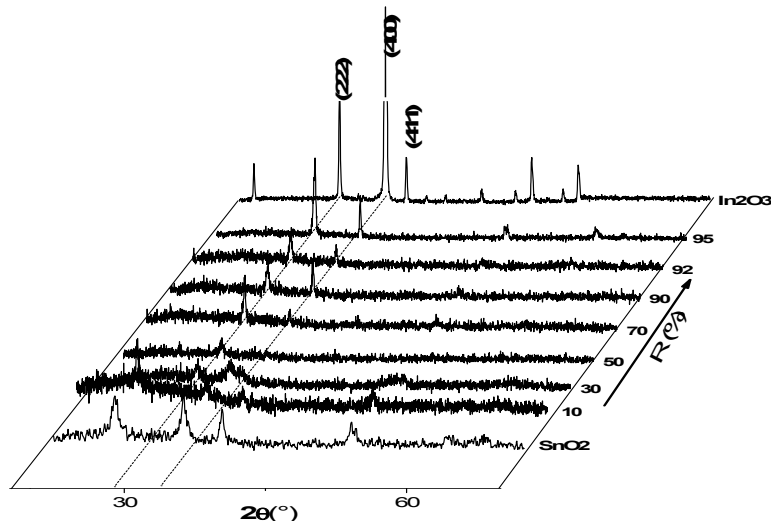
The dominance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase beyond R = 30% [see Figure 1(b)] is due to the fast and easy oxidation of indium by comparison to tin (Ellmer et al., 2007): 4.8 eV for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 6 eV for SnO<sub>2</sub>, and also to the high electronegativity between oxygen and indium atoms (SARGENT-WELCH, Scientific Company, 1979): 1.8 to (In-O) and 1.7 to (Sn-O).

The grain size of crystallites was calculated using a well-known Scherrer's formula (Cullity and Stock, 2001):

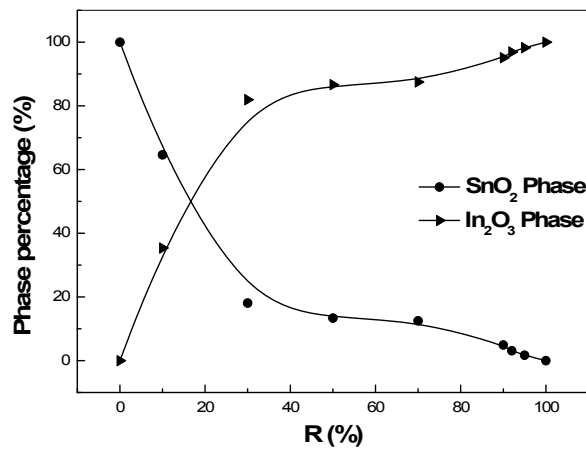
$$G = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

where  $G$  is the grain size of crystallite,  $\lambda$  ( $= 1.54059 \text{ \AA}$ ) the wavelength of x-rays used,  $\beta$  the broadening of diffraction line measured at half its maximum intensity in radians and  $\theta$  the angle of diffraction.

**Figure 1** (a) The XRD patterns and (b) phase's percentage of  $\text{SnO}_2\text{:In}_2\text{O}_3$  thin films with different indium ratio  $R$

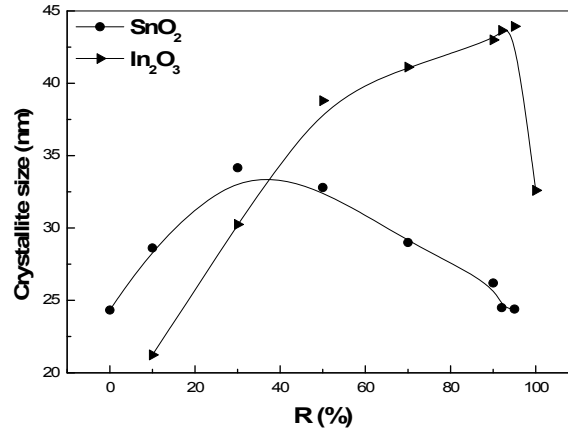


(a)

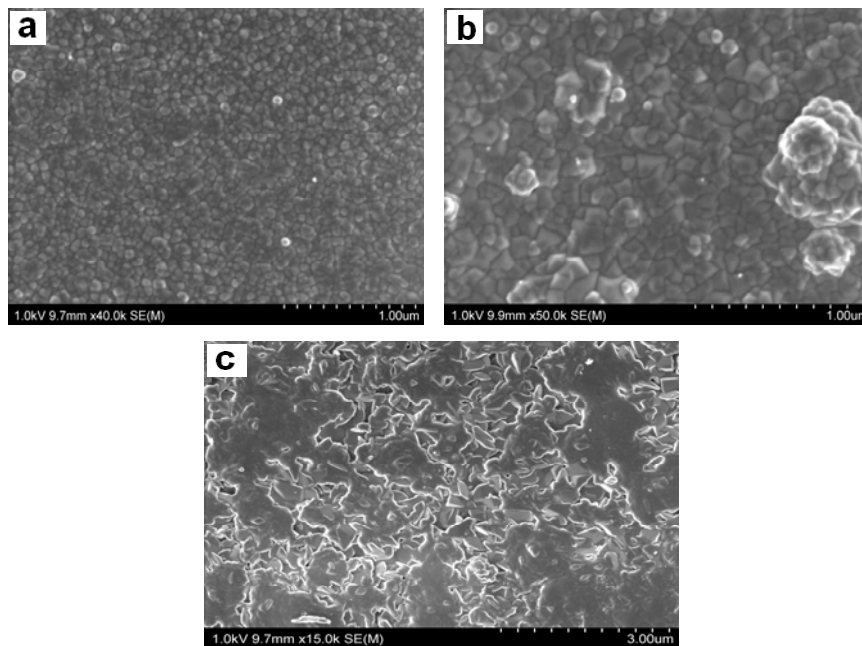


(b)

**Figure 2** Grain size variations of  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  films



**Figure 3** Scanning electron micrographs (SEM) of  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  films, (a)  $\text{SnO}_2$  (b) R = 95 wt% (c)  $\text{In}_2\text{O}_3$



The obtained grain size values are in the range 20–45 nm which agrees with the values reported ones in the literature (Zhu et al., 2008). The grain size variations of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  with indium ration R are shown in Figure 2. As we can see, as long as R increases the crystallite size of  $\text{SnO}_2$  increases until 30 wt% where  $\text{In}_2\text{O}_3$  become dominate phase, and decreases beyond this ratio. This behaviour can be explained by:

- 1 decreasing in the crystallite phase of  $\text{SnO}_2$  [Figure 1(a)]

- 2 indium atoms in interstitial sites resulting in a large number of dislocations (Caglar et al., 2006)
- 3 probable formation of amorphous phases of Sn.

For  $\text{In}_2\text{O}_3$ , it is evident that grain size increases with indium ratio. This evolution, confirmed by SEM photos [see Figures 3(a), 3(b), 3(c)], is due to the increasing of indium in films and to small grain agglomerations of  $\text{In}_2\text{O}_3$  occupying  $\text{SnO}_2$  sites because of his low formation energy (Ellmer et al., 2007) and high ionic radius (SARGENT-WELCH, Scientific Company, 1979) (0.81 Å for  $\text{In}^{+3}$  and 0.71 Å for  $\text{Sn}^{+4}$ ).

It is interesting to note the good correlation between structural analysis results of  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  thin films by XRD and the morphological analysis carried out by scanning electron microscopy. SEM images of  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  thin films are reported in Figure 3. It is clearly seen that the oxides thin films deposited by ultrasonic spray technique showed a homogeneous granular structure and nanoscale texture. Here also, it can be noticed that the films surface morphology shows a porous structure consisting of grains separated by empty spaces. For pure oxides [Figures 3(a) and 3(c)], the films are composed of regular grains with approximately 25 nm average diameter. When indium ratio  $R$  increased [Figure 3(b)], film surface porosity increases and grain crystallites increased in consequently to approximately 45 nm average diameter. This result supports the XRD observations supporting the average grain size enhancement. It is probably, due to the partial agglomeration of the nano particles in the surface (Pramanik and Biswas, 2002).

### 3.2 Optical characteristics

Figure 4 shows the optical transmittance spectra of  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  thin films obtained in different samples prepared with varied  $R$  from 0% to 100%. All films exhibit more than 80% of transmittance in the visible region indicating the good quality of the deposited films. These spectra of films composed with a mixture of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  represent the transmittance of the two phases with alone abrupt absorption at 375 nm corresponding to absorption of the two phases. We utilised these transmission spectra to determine the average optical band-gap ( $E_{g(av)}$ ) using applying Tauc's model [equation (2)] (Pankove, 1971; Tauc et al., 1966). This model is based on assuming a direct transition between the edges of the valence and conduction band. After plotting  $(\alpha hv)^2$  against  $(hv)$ :

$$(\alpha hv)^n = C(hv - E_g) \quad (2)$$

where  $n$  is equal to 2 or 1/2 for direct or indirect transitions, respectively, and  $C$  is a constant.

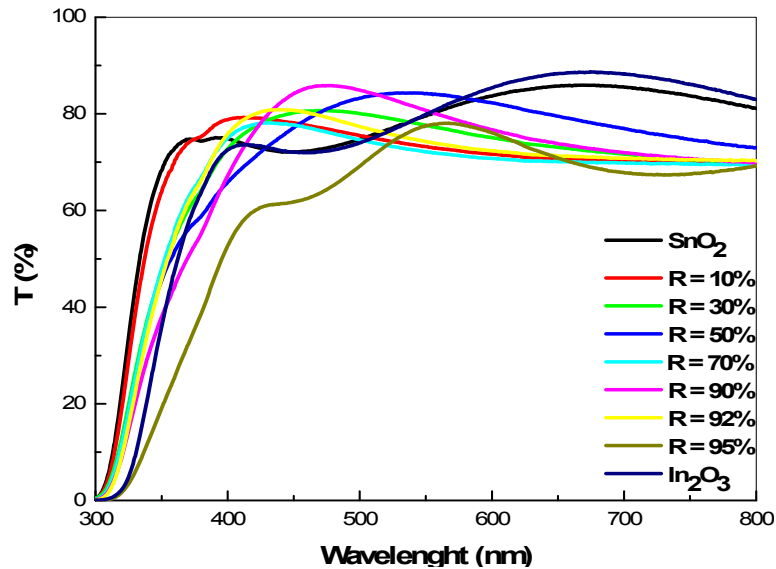
Table 1 presents the average optical band-gap values of the films as a function of  $R$  ratio. The calculated values lie from pure  $\text{SnO}_2$  to pure  $\text{In}_2\text{O}_3$  band gap energy.

**Table 1** Average optical band-gap variations of  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  films with indium ratio

$R$ (%)	$\text{SnO}_2$	10	30	50	70	90	92	95	$\text{In}_2\text{O}_3$
Band gap $E_{g(av)}$ (eV)	3.93	3.96	3.92	3.92	3.93	3.93	3.91	3.89	3.86



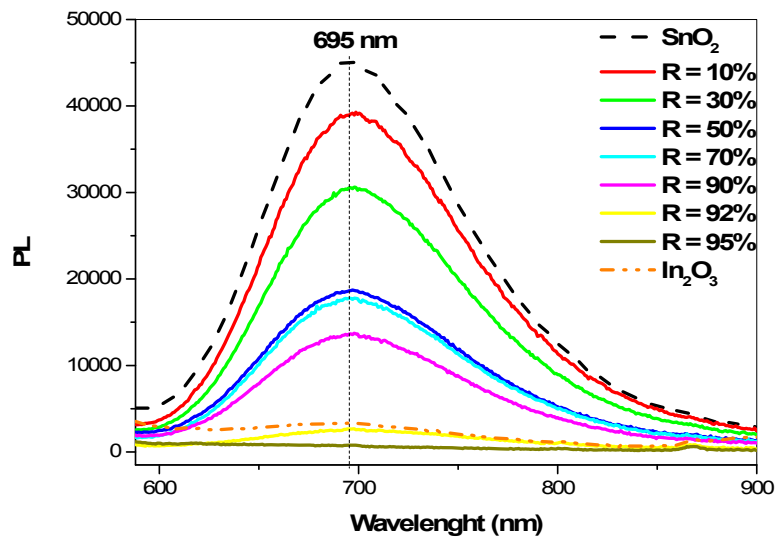
**Figure 4** Optical transmission spectra of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with indium ratio R (see online version for colours)



As we can see, the average optical band-gap  $E_{g(av)}$  of all films is limited between the band-gap of SnO<sub>2</sub> pure and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pure. The variation with ratio R is due to ratios of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> phase's present in films. Riveros et al. (2006) have been reported the same behaviour in a study of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis where band-gap energy varies from 4.07 eV for pure SnO<sub>2</sub> to 3.95 eV for ITO.

PL spectroscopy was used to explore the defects in different films at room temperature. Figure 5 reported the PL spectra obtained for both pure oxides and the different mixture oxides SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figure 5** Room temperature PL spectrum of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films (see online version for colours)



It can be seen that samples exhibit alone strong emission located at 695 nm. The intensity of the wide PL band is strong in pure SnO<sub>2</sub> film and very weak in pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. This result is in good coincidence with that reported in XRD patterns and grain size variation. The intensity of the wide PL band is a decreasing function of the ratio R up to 95%. The existence of radiative defects in SnO<sub>2</sub>, like oxygen vacancies, has been suggested (Duraia et al., 2009; Chen et al., 2009). The reduction of the volume of SnO<sub>2</sub> phase in films reduces the defects responsible of radiatives recombination and consequently reduces PL intensity. In all films, this emission is not the band-to-band transition because of the wide band gap of bulk SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wang et al., 2005). The outer electronic structures of In and Sn are 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>, and 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>, respectively. Hence, the ability of the oxygen atom to combine with both Sn and In atoms is nearly the same for approximate outer electronic structures (SARGENT-WELCH, Scientific Company, 1979). PL emission also attributed to other luminescence centres, such as the oxygen vacancies and electronic defaults in the interface between SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases.

### 3.3 *Electrical characteristics*

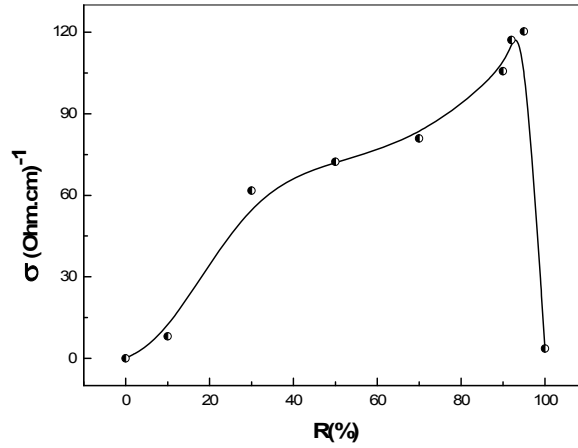
The ultrasonic spray method used by us is a suitable deposition method for the formation of highly non-stoichiometric SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystalline films. The prominent deviation from stoichiometry of SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures determines normally a typical high conductivity for this material. The variation of the conductivity values of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as a function of indium ratio is shown in Figure 6(a). From this figure, we conclude that indium ratio R is an important parameter that affects the electrical properties of films. Evidently, the conductivity values of pure oxides are very low, about  $8.01 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$  for SnO<sub>2</sub> and  $3.6 \times 10^1 (\Omega\text{cm})^{-1}$  for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. While the addition of indium to SnO<sub>2</sub> improved the conductivity of films to higher value  $1.2 \times 10^2 (\Omega\text{cm})^{-1}$  corresponding to R = 95%. This behaviour results from the non-stoichiometry of the two present phases in film. Our result is in good agreement with that reported by Valencia et al. (2008) in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel process and also, by Ait Aouaj et al. (2009) in ITO thin films deposited by spray pyrolysis method.

As diagnostic method to determine the best condition to deposit highly transparent and conductive SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, we used a figure of merit ( $F_m$ ) which includes both, the transmittance  $T$ , the electrical conductivity  $\sigma$  and the film thickness  $d$ ; it is defined as (Hartnagel et al., 1995):

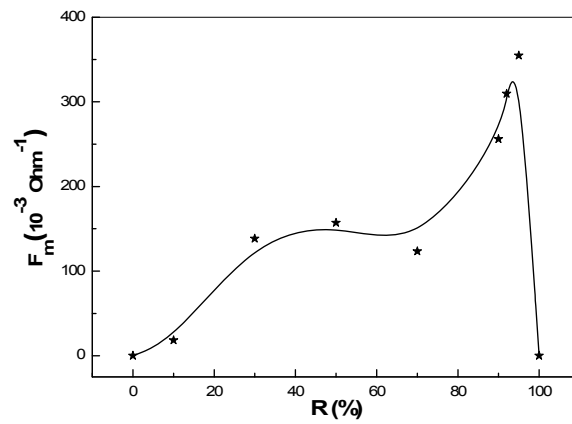
$$F_m = \sigma.T.d \quad (3)$$

The variation of this factor with indium ratio R is reported in Figure 6(b), it can be noticed that, because of low variations of transmittance and films thickness, the variation of figure of merit  $F_m$  is similar to the conductivity. The highest figure of merit obtained in our films is  $3.5 \times 10^{-1} \Omega^{-1}$  for R = 95 wt% indium ratio corresponding to the best SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film.

**Figure 6** Variation of (a) electrical conductivity and (b) figure of merit of SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as a function of indium ratio R



(a)



(b)

#### 4 Conclusions

Good quality SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys thin films were deposited using the ultrasonic spray method. The spray deposition of 95 wt% indium ratio added to tin chloride (0.1 M) solution at substrate temperature 300°C is found to be optimum for deposition of good quality films at the specified spray conditions. The films deposited at optimum conditions gave a transmittance of 80% at 550 nm and a good conductivity of  $1.2 \times 10^2$  (Ωcm)<sup>-1</sup>. SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys thin films are suitable to preparing good TCO thin films with large figure of merit for application in the opto-electric devices.

## References

- Ait Aouaj, M., Diaz, R., Belayachi, A., Rueda, F. and Abd-Lefdil, M. (2009) 'Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis', *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, No. 7, pp.1458–1461.
- Ansari, Z.A., Ansari, S.G., Ko, T. and Oh, J.H. (2002) 'Effect of MoO<sub>3</sub> doping and grain size on SnO<sub>2</sub>-enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H<sub>2</sub> gas sensing', *Sens. Actuators B*, Vol. 87, No. 1, pp.105–114.
- Belo, G.S., da Silva, B.J.P., de Vasconcelos, E.A., de Azevedo, W.M. and da Silva Jr., E.F. (2008) 'A simplified reactive thermal evaporation method for indium tin oxide electrodes', *Applied Surface Science*, Vol. 255, No. 3, pp.755–757.
- Caglar, Y., Zor, M., Caglar, M. and Ilican, S. (2006) 'Influence of the indium incorporation on the structural and electrical properties of zinc oxide films', *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, October, Vol. 8, No. 5, pp.1867–1873.
- Chen, H.T., Xiong, S.J., Wu, X.L., Zhu, J., Shen, J.C. and Chu, P.K. (2009) 'Tin oxide nanoribbons with vacancy structures in luminescence-sensitive oxygen sensing', *Nano Letters*, Vol. 9, No. 5, pp.1926–1931.
- Cullity, B.D. and Stock, S.R. (2001) *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Duraia, M.A., Mansorov, Z.A. and Tokmolden, S. (2009) 'Synthesis, characterization and photoluminescence of tin oxide nanoribbons and nanowires', *Physica B*, Vol. 404, No. 21, pp.3952–3956.
- Ellmer, K., Klein, A. and Rech, B. (2007) *Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer Series in Materials Science 104, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Darmstadt.
- Francioso, L., Forleo, A., Capone, S., Epifani, M., Taurino, A.M. and Siciliano, P. (2006) 'Nanostructured In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> sol-gel thin film as material for NO<sub>2</sub> detection', *Sens. Actuators B*, Vol. 114, No. 2, pp.646–655.
- Hafdallah, A., Yanineb, F., Aida, M.S. and Attaf, N. (2011) 'In doped ZnO thin films', *J. Alloys Compd.*, Vol. 509, No. 26, pp.7267–7270.
- Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A.K. and Jagadish, C. (1995) *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- Jianping, L., Yue, W., Xiaoguang, G., Qing, M., Li, W. and Jinghong, H. (2000) 'H<sub>2</sub>S sensing properties of the SnO<sub>2</sub>-based thin films', *Sens. Actuators B*, Vol. 65, Nos. 1–3, pp.111–113.
- Lee, Y.S., Kwon, O.S., Lee, S.M., Song, K.D., Shim, C.H., Rue, G.H. and Lee, D.D. (2003) 'Thermally oxidized tin black films for gas sensing', *Sens. Actuators B*, Vol. 93, Nos. 1–3, pp.556–561.
- Maki, K., Komiya, N. and Suzuki, A. (2003) 'Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD', *Thin Solid Films*, Vol. 445, No. 2, pp.224–228.
- Moholkar, A.V., Pawar, S.M., Rajpure, K.Y., Ganesan, V. and Bhosale, C.H. (2008) 'Effect of precursor concentration on the properties of ITO thin films', *J. Alloys Compd.*, Vol. 464, Nos. 1–2, pp.387–392.
- Pankove, J.I. (1971) *Optical Process in Semiconductors*, pp.90–100, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Pramanik, N.C. and Biswas, P.K. (2002) 'Development of nano indium tin oxide (ITO) grains by alkalinehydrolysis of In(III) and Sn(IV) salts', *Bull. Mater. Sci.*, November, Vol. 25, No. 6, pp.505–507.
- Purushothaman, K.K., Dhanashankar, M. and Muralidharan, G. (2009) 'Preparation and characterization of F doped SnO<sub>2</sub> films and electrochromic properties of FTO/NiO films', *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 9, No. 1, pp.67–72.

- Riveros, R., Romero, E. and Gordillo, G. (2006) 'Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO<sub>2</sub>:F and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn thin films deposited by spray pyrolysis', *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 36, No. 3b, pp.1042–1045.
- Santos, P. and de Agapito, A. (1999) 'The interaction of oxygen with nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films in the framework of the electron theory of adsorption', *Thin. Solid. Films*, Vol. 338, Nos. 1–2, pp.276–280.
- SARGENT-WELCH, Scientific Company (1979) *Table of Periodic Properties of the Elements*, 7300 Linder Avenue, Skokie, Illinois 60076, Catalog Number 5-18806.
- Suzuki, A., Matsushita, T., Aoki, T., Mori, A. and Okuda, M. (2002) 'Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition', *Thin Solid Films*, Vol. 411, No. 1, pp.23–27.
- Tahar, R.B.H., Ban, T., Ohya, Y. and Takahashi, Y. (1998) 'Tin doped indium oxide thin films: electrical properties', *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 5, pp.2631–2645.
- Tauc, J., Grigorovichi, R. and Vancu, A. (1966) 'Optical properties and electronic structure of amorphous germanium', *Phys. Status Solidi.*, Vol. 15, pp.627–633.
- Valencia, H.Y., Moreno, L.C. and Ardila, A.M. (2008) 'Structural, electrical and optical analysis of ITO thin films prepared by sol-gel', *Microelectronics Journal*, Vol. 39, No. 11, pp.1356–1357.
- Vasant Kumar, C.V.R. and Mansingh, A. (1989) 'Effect of target-substrate distance on the growth and properties of rf-sputtered indium tin oxide films', *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, No. 3, pp.1270–1280.
- Wang, J.X., Chen, H.Y., Gao, Y., Liu, D.F., Song, L., Zhang, Z.X., Zhao, X.W., Dou, X.Y., Luo, S.D., Zhou, W.Y., Wang, G. and Xie, S.S. (2005) 'Synthesis and characterization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> hetero-junction beaded nanowires', *J. Cryst. Growth*, Vol. 284, Nos. 1–2, pp.73–79.
- Wienke, J. and Booij, A.S. (2008) 'ZnO:In deposition by spray pyrolysis – influence of the growth conditions on the electrical and optical properties', *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 14, pp.4508–4512.
- Zhu, X., Jiang, T., Qiu, G. and Huang, B. (2008) 'Semiconductivities of Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder prepared by co-precipitation through ion exchange method', *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, No. 2, pp.342–345.



## Sprayed lanthanum doped zinc oxide thin films

Y. Bouznit<sup>a,\*</sup>, Y. Beggah<sup>a</sup>, F. Ynineb<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Materials Study, Jijel University, Jijel 18000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Thin Films and Interface, University Mentouri, Constantine 25000, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 July 2011

Received in revised form

21 September 2011

Accepted 6 November 2011

Available online 15 November 2011

#### Keywords:

Spray

Zinc oxide

Thin films

Doping

Lanthanum

### ABSTRACT

Lanthanum doped zinc oxide thin films were deposited on soda-lime glass substrates using a pneumatic spray pyrolysis technique. The films were prepared using different lanthanum concentrations at optimum deposition parameters. We studied the variations in structural, morphological and optical properties of the samples due to the change of doping concentration in precursor solutions. X-ray diffraction (XRD) patterns show that pure and La-doped ZnO thin films are highly textured along *c*-axis perpendicular to the surface of the substrate. Scanning electron micrographs show that surface morphology of ZnO films undergoes a significant change according to lanthanum doping. All films exhibit a transmittance higher than 80% in the visible region.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Recently, zinc oxide (ZnO) has attracted much attention within the scientific community as a potential optoelectronic material. Indeed, sustained efforts have been paid by various researchers in studying its different properties. ZnO is a direct wide band-gap (3.37 eV) semiconductor with the wurtzite structure. It could be used in different areas such as: gas and biochemical sensors, surface acoustic wave (SAW) devices, transparent conducting windows for solar cells and thin film transistors (TFT) in large area displays [1]. Zinc oxide thin films can be produced by various deposition techniques including: pulsed laser deposition [2], cathodic vacuum arc technique [3], sputtering [4], chemical vapour deposition (CVD) [5] and spray pyrolysis [6]. Among these, spray deposition method offers attractive advantages due to its inherent simplicity and inexpensive experimental arrangement, easy control of composition and substrate temperature, high film growth rate and mass production capability for uniform large area coatings. At the same time, properties of sprayed films are comparable with those fabricated by other expensive methods.

Many researchers have prepared the transparent conductive oxide thin films like ZnO, SnO<sub>2</sub> and ZnS by spray pyrolysis technique, in ultrasonic or in pneumatic configuration [7,8]. In the later case, many possibilities are involved concerning the droplets or aerosol (mist) generation; further details are given in Ref. [9]. Thus, the nature of the nozzle or atomizer can make a great difference in

film's properties. In the other hand, many works have been done about doped ZnO films, but most of them were related to aluminium, fluorine and indium doping [10–12]. Unfortunately, there are a few works that describe the influence of other dopants on the properties of this famous TCO material. As matter of fact, doping effects in ZnO with rare earth elements (such as Ce, Tb, Nd. . .) has attracted certain attention. Virtually, several research groups have obtained various properties such as photocatalytic behaviour [13], gas sensitivity [14], desulfurization activity [15], infrared emissivity [16] and photoluminescence [17] in R.E-doped zinc oxide. In that respect, La could be a good candidate for enhancing other features. Effectively, Tang et al. [18] deposited La-doped ZnO thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si and p-type Si substrates using chemical solution deposition (CSD) method. They studied *I*–*V* characteristics by dc voltage sweep measurements to evaluate the memory effects. As result, the films showed highly controllable, reversible and reproducible for nonvolatile memory application. Nevertheless, La-doped ZnO has not received renewed interest. The present work describes synthesis and characterisation of lanthanum doped zinc oxide thin films by a modify (in atomization step) pneumatic spray technique, using zinc acetate as source of Zn<sup>2+</sup> ions and lanthanum nitrate as source of La<sup>3+</sup>. The preparative parameters have been optimized at initial stages of deposition. The optical, structural and morphological analysis have been studied and reported here.

### 2. Experimental

Fig. 1 shows the schematic diagram of a pneumatic spray pyrolysis system used in the present study. It consists of an atomizer nozzle, heater, exhaust system and air compressor. The precursor

\* Corresponding author.

E-mail address: [Bouznit80@gmail.com](mailto:Bouznit80@gmail.com) (Y. Bouznit).

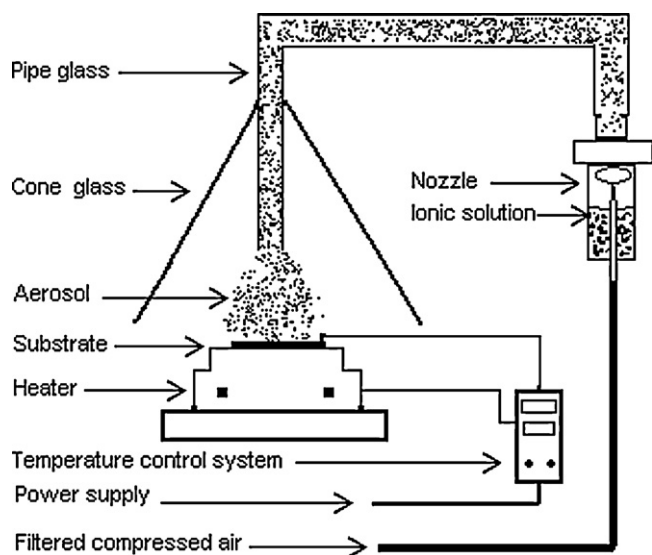


Fig. 1. Schematic representation of spray apparatus.

(ionic solution) is kept in the glass atomization container. Filtered compressed air from atmosphere is expanded through the atomizer nozzle to produce high-velocity jet. Due to the Bernoulli effect, the precursor is drawn into the atomizer nozzle. The high velocity gas stream then atomizes the precursor and the resulting aerosol (droplets of 1–4  $\mu\text{m}$ ) is guided by a glass tube of 1.5 cm diameter (cylindrical shape) towards the deposition head. To prevent contamination of the films and to establish a laminar flow of the mist near the hot substrate, a cone glass having a base of approximately 12 cm diameter has been utilized. The aerosol is then deposited on surface glass substrates. This new spray configuration, phenomenally, is equivalent to an aerosol assisted chemical vapour deposition (CVD) because the final step is the same like reported by Gledhill et al. [19] and produces highly transparent and homogeneous films. Its convenience, viability and simplicity prove that it could provide a quite alternative way (instrumental arrangement) to elaborate thin films material. Furthermore, it enables a low gas flow rate, so the substrate surface cooling is negligible and therefore the substrate temperature can be lowered, but the film deposition rate is much smaller than the conventional pneumatic spray method [20–22].

The starting solution was 0.2 M zinc acetate [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] prepared by dissolving the equivalent mass of zinc acetate in absolute methanol. Lanthanum nitrate ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was added to zinc acetate during preparation of the solution for doping such that doping concentration in starting solution was between 0 and 5 wt.%. All the starting solutions were vigorously stirred at room temperature during 30 min in order to achieve an homogeneous solution and to make sure that the traces impurity dopants are fully distributed in the solution. Total volume of the solution sprayed was 15 ml and the rate of spray was 1.75 ml/min in all cases. The substrates (25 mm  $\times$  20 mm  $\times$  1 mm) were degreased thoroughly with hydrochloric acid (HCl), acetone and deionised water. The substrate temperature was controlled within  $\pm 5^\circ\text{C}$  by using an Iron-Constantan thermocouple kept on the metallic hot plate surface; it was maintained at  $500^\circ\text{C}$ .

X-ray diffractograms were recorded with an X'Pert Pro apparatus from PANalytical using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5425 \text{ \AA}$ ). X-ray diffraction (XRD) data were acquired in a fast scanning mode between  $20^\circ$  and  $80^\circ$  at every  $0.017^\circ$   $2\theta$  step. All the data were processed by X'Pert HighScore software with his commercial databases (FWHM deduction, and peaks identification). The surface

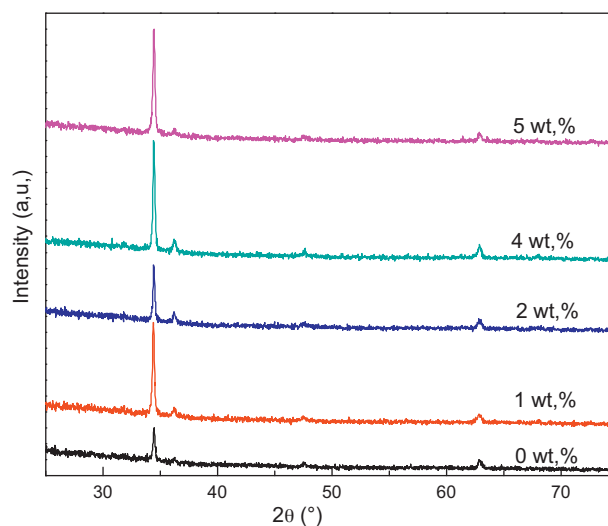


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of ZnO films as a function of La concentration.

morphology of the samples was investigated using a Quanta 200 scanning electron microscope (SEM).

Film thickness was estimated by counting the interference fringes formed on the sample. The optical transmittance was determined using Shimadzu UV-3101 PC spectrophotometer in the wavelength range from 200 to 3000 nm.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Microstructure properties

##### 3.1.1. Structural analysis

Fig. 2 shows XRD patterns of LZO films with different doping concentrations (0–5 wt.%). All films are polycrystalline and present, as expected, the wurtzite (hexagonal) structure without any secondary phases in the detection limit of our diffractometer. For all samples, (002) peak is much more intense than the other peaks which indicates that all films have a preferential growth with the  $c$ -axis perpendicular to the film plan. This preferential orientation can be interpreted by van der Drift model [23] that suggests: at initial deposition stage, nucleations with different orientations can be take place and each nucleus competes to grow up. Then, only nuclei having the fastest growth rate can survive [24]. Zinc oxide has tetrahedral coordinates caused by  $\text{sp}^3$  hybridized orbitals with the direction of each apex parallel to  $c$ -axis, and the three lowest density of the surface free energy is 9.9, 12.3 and  $20.9 \text{ eV/nm}^2$  for (002), (110) and (100) plans, respectively. Therefore, the films are commonly (002) textured due to its low surface free energy [25]. Similar results have been previously reported by Chen et al. [26]. They have studied the properties of lanthanum doped zinc oxide thin films prepared by sol-gel method using the spin-coating technique and found hexagonal wurtzite structure with highly preferred growth along the  $c$ -axis direction. Paul and Sen [27] have prepared zinc oxide thin films on glass slides by the same method (sol-gel) with different gallium concentrations and found that the films were polycrystalline in nature having wurtzite structure. However, the films showed a tendency to grow along (101) reflection with doping. The other weak orientations observed were (101), (102) and (103). The  $2\theta$  position of (002) peak decreased from  $34.454^\circ$  to  $34.4^\circ$  when 1 wt.% of La dopant was introduced, and then increased with further La content. This could be related to the dissolution of La atoms into ZnO matrix at low level doping.

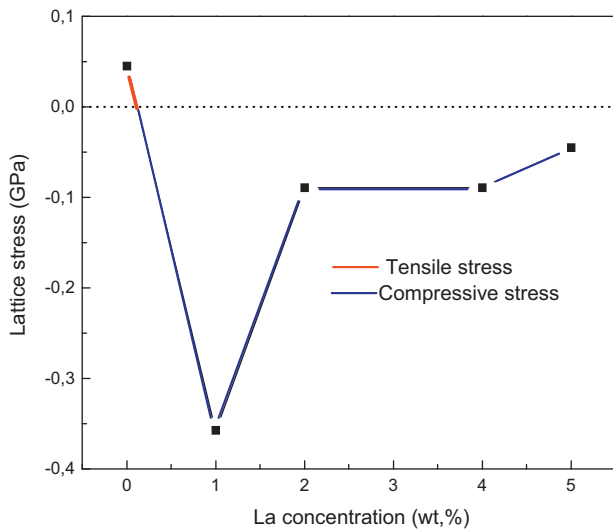


Fig. 3. Variation of lattice stress of ZnO films with La doping.

In order to derive the film stress, the biaxial strain model is used to estimate the strain ( $\sigma$ ) in the films along  $c$ -axis given by the following Hoffman's relation [28]:

$$\sigma_{\text{film}} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} - C_{12})}{2C_{13}} \times \frac{C_{\text{film}} - C_0}{C_0}$$

In this expression, the coefficients  $C_{ij}$  are the elastic stiffness constants and  $C, C_0$  are the measured and stress-free  $c$ -axis lattice constants respectively. The following values of ZnO single crystal were used:  $C_{11} = 208.8$ ,  $C_{33} = 213.8$ ,  $C_{12} = 119.7$  and  $C_{13} = 104.2$  GPa and  $C_0 = 0.5205$  nm [29]. Fig. 3 demonstrates the effect of La concentration on lattice stress in ZnO films. When lanthanum concentration increases from 0 to 1 wt.%, strain exhibits a tendency to change from tensile to compressive and increases from 0.0447 to  $-0.3577$  GPa. However, it decreases again with further doping level. The arising stress in LZO films may be interpreted in terms of the decrease in surface energy as the impurity atoms are trapped at or migrate down the grain boundaries. One other possible reason for the stress may be due to the difference in the linear thermal expansion coefficients of ZnO film ( $\alpha = 7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) and soda lime glass ( $\alpha = 9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) [30].

The full width at half-maximum (FWHM) can be used to estimate the crystallite size along  $c$ -axis. Based on the XRD results, the average size of the crystallites along the  $c$ -axis can be evaluated using Debye–Scherrer's formula [31]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}$$

where  $D$  is the crystallites size in nm,  $\lambda$  is the diffractometer wavelength in nm,  $\beta$  is the (002) reflection full width at half maximum after subtracting instrumental width, and  $\theta$  is the diffraction angle. The evolution of (002) peak intensity and crystallites size determined from XRD spectra as a function of La concentration are presented in Fig. 4. We can see that (002) peak intensity increases strongly with La incorporation reaching maximum at 4 wt.%. However, the crystallites size decreases regarding to lanthanum doping. Stambolova et al. [32] have encountered same phenomenon when they studied lanthanum doped ZnO thin films deposited onto glass plates heated up to  $300^\circ$  by spray using a mixture ethanol–water solvent. On the other hand, preparing ZnO: La by R.F magnetron sputtering, Lan et al. [33] have also encountered similar behaviour. They have suggested that the incorporation of La atoms probably represents obstructions to grain boundary movement and limits the crystallites growth. Additionally, similar result has been done

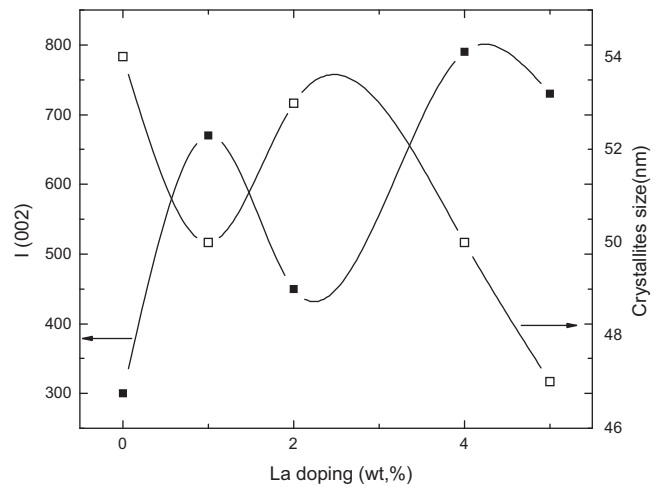


Fig. 4. Variation of (002) peak intensity and crystallites size as a function of La concentration.

by Anandan et al. [34] when they prepared La-doped ZnO by co-precipitation method. The authors reported this explanation: the decrease in crystal size is mainly attributed to the presence of La–O–Zn on the surface of the doped samples, which hinders the growth of crystal grains. The decrease in crystallites size is a common behaviour for rare earth doped zinc oxide [35,36]. This can be attributed to the similarity in their great size or large ionic radius.

### 3.1.2. Morphology study

Fig. 5(a–e) shows the surface topography of La-doped ZnO thin films deposited as a function of La concentration on glass substrate at 12,000 magnification of all samples. A careful look at the micrographs suggested that: La-free ZnO film displays a smooth and dense surface. As the level doping increases to 1 wt.% La, an apparent agglomeration of very small grains occurs as is seen in Fig. 5b. The average diameter in this case is about 350 nm. The size and the number of agglomerates increase with lanthanum concentration like shown in Figs. 5c and d. At 4 wt.% La, well apparent grains distributed uniformly are formed (400 nm). When the concentration exceeding 4 wt.% (Fig. 5e), again, the crystal grain became smaller, its distribution unequal and their number decreased considerably. However, the surface morphology shows a porous structure providing a large surface area. This behaviour can be understood as: the crystallites growth has taken place by nucleation and coalescence process during the deposition of La doped ZnO film; randomly distributed nuclei may have first formed and then have grown to form observable grains. This type of structure was also observed in a previous study with Li doped ZnO films deposited on n-type Si (100) substrates with sol–gel method by Wanga et al. [37].

We can conclude that the amount of La doping modifies the film's growth process and therefore the microstructure and surface morphology.

### 3.2. Optical analysis

All studied films were uniform and transparent to the naked eye. Fig. 6 shows the optical transmittance spectra of as-deposited La-doped ZnO films on glass substrates. Two distinct wavelength regions generally occur for TCO materials. At long wavelengths, transmission exhibits oscillation from interference effects in the transparent films. At short wavelengths, transmission rapidly decreases to zero. All films were found to be highly transparent in the visible wavelength region with an average transmittance



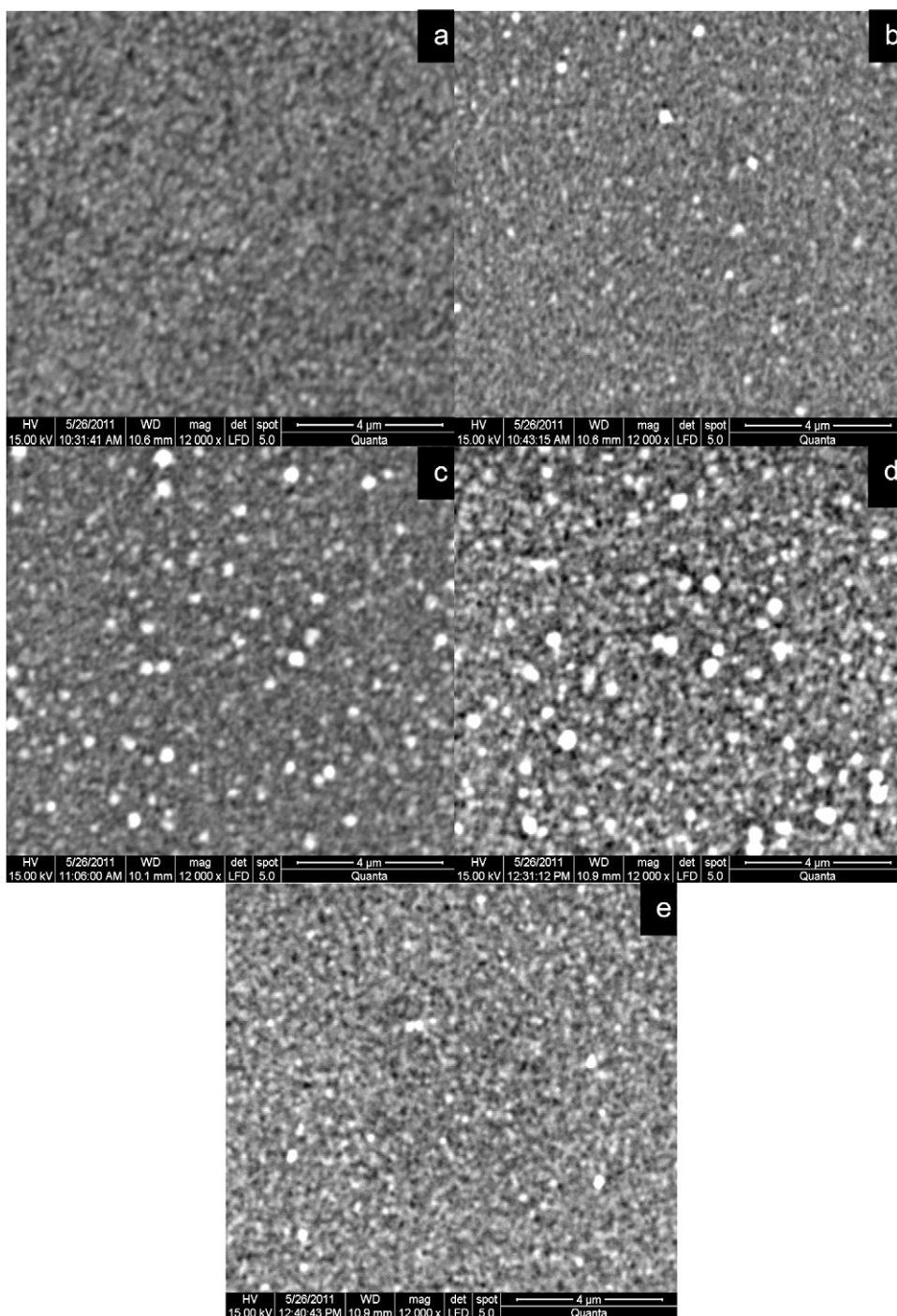


Fig. 5. SEM images of ZnO: La films: (a) 0 wt.%, (b) 1 wt.%, (c) 2 wt.%, (d) 4 wt.% and (e) 5 wt.%.

over 80%. The transmission in the near infrared (NIR) spectral range is affected by the La incorporation in the films; it increases with increasing La concentration.

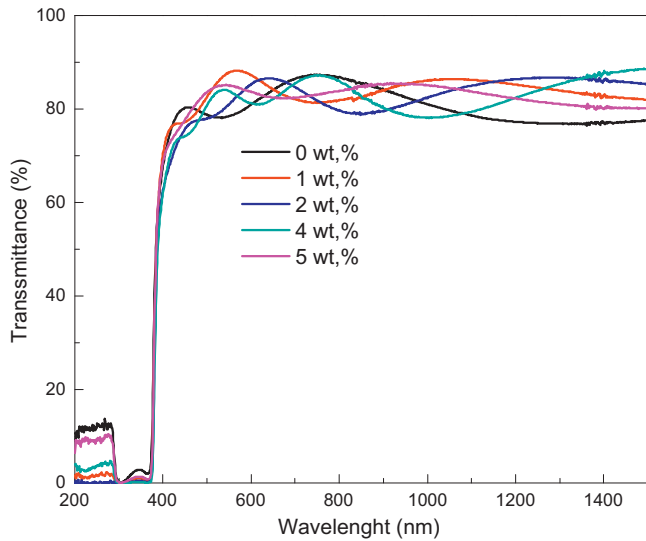
Table 1 presents the thickness values of the films as a function of La-doping. Films thickness increases with dopant concentration until it saturates at a value of about 640 nm at about 4 wt.% La.

**Table 1**  
Film thickness as a function of La concentration.

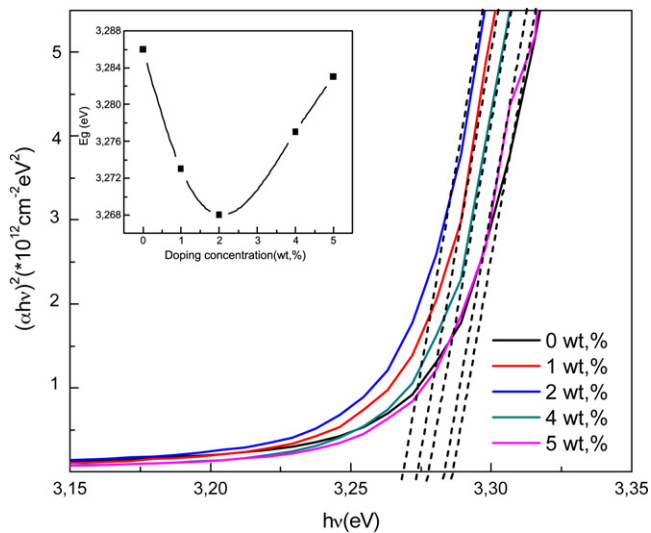
La doping (wt.%)	0	1	2	4	5
Thickness (nm)	410	415	445	640	510

However, up to this concentration, it decreases with increasing lanthanum concentration, i.e., saturation in the thickness occurs.

The transmission spectra were utilized to determine optical energy gap ( $E_g$ ) applying Tauc's model [38]. This model is based on assuming a direct transition between the edges of the valence and conduction band. After plotting  $(\alpha h\nu)^2$  against  $h\nu$  like shown in Fig. 7, the band gap value can be also obtained by extrapolating the straight line portion at  $\alpha = 0$ . As seen from the inset of Fig. 7, the band gap energy of the films decreases to 3.268 eV with the increase in La concentration around 2 wt.%. Then, it tends to increase for farther doping concentration. Similar result was reported earlier for La doped ZnO films [33].



**Fig. 6.** Optical transmission spectra of sprayed ZnO films as a function of La concentration.



**Fig. 7.** The Tauc plots of ZnO films as a function of La concentration. The inset shows the variation of band gap with doping concentration.

#### 4. Conclusion

ZnO and LZO thin films have been grown successfully using modify pneumatic spray technique. The films were found to be polycrystalline and exhibiting ZnO wurtzite structure. No metallic Zn or La characteristic peaks were observed. All films are highly textured along *c*-axis direction perpendicular to the surface of

the substrate. Based on XRD and SEM analysis, lanthanum doping with a limit level at around 4 wt.% La stimulates grain growth and improves the crystallinity of these films, but it inhibits the crystallites growth. The films were highly transparent with oscillating optical transmittance in the wavelengths range of 380–1500 nm and present a sharp fundamental absorption edge in near ultraviolet region. The optical band gap width of ZnO and LZO film was simply estimated to be in the range of 3.26–3.28 eV.

#### References

- [1] Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican, M. Caglar, *Superlattices Microstruct.* 46 (2009) 469–475.
- [2] D.H. Cho, J.H. Kim, B.M. Moon, Y.D. Jo, S.M. Koo, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3480–3484.
- [3] M. Kumar, S.Y. Choi, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2173–2175.
- [4] D. Song, A.G. Aberle, J. Xia, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 291–296.
- [5] Y. Ito, O. Sakai, K. Tachibana, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3513–3516.
- [6] L. Bahadur, T.N. Rao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 27 (1992) 347–360.
- [7] A. Smith, R.R. Clemente, *Thin Solid Films* 345 (1999) 192–196.
- [8] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater. Lett.* 57 (2002) 573–579.
- [9] P.S. Patil, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 185–198.
- [10] T. Minami, K. Oohashi, S. Takata, T. Mouri, N. Ogawa, *Thin Solid Films* 194 (1990) 721–729.
- [11] A.S. Juarez, A.T. Silver, A. Ortiz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 301–311.
- [12] E.J.L. Arredondo, A. Maldonado, R. Asomoza, D.R. Acosta, M.A.M. Lira, M.D. Olvera, *Thin Solid Films* 490 (2005) 132–136.
- [13] S. Anandan, A. Vinu, K.L.P. Sheeja Lovely, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, T. Mori, V. Murugesan, V. Sivamurugan, K. Ariga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 149–157.
- [14] C.Q. Ge, C.S. Xie, S.Z. Cai, *Mater. Sci. Eng. B* 137 (2007) 53–58.
- [15] L. Fen, Y. Bo, Z. Jie, J. Anxi, S. Chunhong, K. Xiangli, W. Xin, *J. Rare Earths* 25 (2007) 306–310.
- [16] D. Fangli, W. Ning, Z. Dongmei, S. Yingzhong, *J. Rare Earths* 28 (2010) 391–395.
- [17] S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat, J.C. Ronfard-Haret, *J. Lumin.* 75 (1997) 35–49.
- [18] M.H. Tang, Z.Q. Zeng, J.C. Li, Z.P. Wang, X.L. Xu, G.Y. Wang, L.B. Zhang, S.B. Yang, Y.G. Xiao, B. Jiang, *Solid-State Electron.* 63 (2011) 100–104.
- [19] S. Gledhill, A. Grimm, N. Allsop, T. Koehler, C. Camus, M.L. Steiner, C.H. Fischer, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2309–2311.
- [20] M.S. Tomar, F.J. Garcia, *Thin Solid Films* 90 (1982) 419–423.
- [21] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7844–7848.
- [22] M. Girtan, H. Cachet, G.I. Rusu, *Thin Solid Films* 427 (2003) 406–410.
- [23] A. van der Drift, *Philips Res. Rep.* 22 (1967) 267–288.
- [24] Y.E. Lee, Y.J. Kim, H.J. Kim, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1260–1265.
- [25] J. Lu, Z. Ye, J. Huang, L. Wang, B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* 207 (2003) 295–299.
- [26] J.T. Chen, J. Wang, F. Zhang, G.A. Zhang, Z.G. Wu, P.X. Yan, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 2627–2632.
- [27] G.K. Paul, S.K. Sen, *Mater. Lett.* 57 (2002) 742–746.
- [28] R.W. Hoffman, *Thin Solid Films* 34 (1976) 185–190.
- [29] L. Li, L. Fang, X.M. Chen, J. Liu, F.F. Yang, Q.J. Li, G.B. Liu, S.J. Feng, *Physica E* 41 (2008) 169–174.
- [30] E. Bacaksiz, S. Aksu, B.M. Basol, M. Altunbaş, M. Parlak, E. Yanmaz, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7899–7902.
- [31] P. Scherrer, *Gottin Nachricht* 2 (1918) 98–99.
- [32] I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, Ts. Tsacheva, *Mater. Chem. Phys.* 63 (2000) 104–108.
- [33] W. Lan, Y. Liu, M. Zhang, B. Wang, H. Yan, Y. Wang, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2262–2265.
- [34] S. Anandan, A. Vinu, T. Mori, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, V. Murugesan, K. Ariga, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1377–1382.
- [35] Y.S. Tan, Z. Fang, W. Chen, P. He, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6321–6324.
- [36] T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B* 162 (2009) 179–184.
- [37] D. Wanga, J. Zhoua, G.Z. Liua, *J. Alloys Compd.* 481 (2009) 802–805.
- [38] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627–637.



## In doped ZnO thin films

A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida\*, N. Attaf

Laboratory of Thin Films and Interface, Faculty of Science, Department of Physics, University Mentouri of Constantine 25000, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 December 2010  
Received in revised form 11 April 2011  
Accepted 11 April 2011  
Available online 20 April 2011

#### Keywords:

ZnO  
Thin films  
Ultrasonic spray  
Semiconductor doping

### ABSTRACT

ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray technique, zinc acetate was used as starting solution with a molarity of 0.1 M. A set of indium (In) doped ZnO (between 2 and 8 wt%) thin films were grown on glass substrate at 350 °C. The present work is focused on the influence of the doping level on the structural, optical and electrical films properties. Optical film characterization was carried by using UV–visible transmission spectroscopy, the optical gap was deduced from absorption. From X ray diffraction (XRD) analysis, we have deduced that ZnO films are formed with nanocrystalline structure with preferential (002) orientation. The grain size is increased with In doping from 28 to 37 nm. Electrical characterization was achieved using two-probes coplanar structure, the measured conductivity varies from 2.3 to 5.9  $\Omega \text{ cm}^{-1}$  when increasing the doping level. However the optical gap is reduced from 3.4 to 3.1 eV.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

ZnO thin films became the most promising candidate material for the production of optoelectronic devices in the UV region and optical or display devices. They are used as gas sensors [1], surface acoustic devices [2], transparent electrodes [3] and solar cells [4,5]. Zinc oxide has a wide band gap of 3.3 eV, low resistivity and high transparency in the visible range.

ZnO thin films have been mainly prepared by numerous methods such as: sputtering [6,7], chemical vapour deposition [8,9], sol–gel process [10,11] and spray pyrolysis [12–17]. Spray pyrolysis technique is attractive because it is simple, efficient and non contaminating production process [18]. It is based on the spray of droplets produced from Zn containing solution on a heated substrate. Droplets are generated by two ways: (i) the solution containing the precursors is carried by a relatively pressurized air flow, the atomization into droplets is formed at the nozzle orifice. This method is called the pneumatic spray (PS); (ii) the solution is atomized by an ultrasonic wave generator, this is so-called ultrasonic spray (USP). The droplet size is more uniform and finer in ultrasonic spray jet than in pneumatic spray. Moreover, the droplet velocity is relatively low in USP than in PS, these differences may have an influence in films growth in these two methods. The PS technique is largely used by comparison to USP one. On the other hand, ZnO thin films have been prepared by many researchers using an aqueous solution with and without adding alcohol [19–21]. However,

only a few studies have dealt with the deposition of ZnO in non aqueous medium.

ZnO can be doped with a wide variety of ions. The ZnO doping is achieved by replacing  $\text{Zn}^{2+}$  atoms with atoms of elements of higher valence such as  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Pb}^{4+}$ . Several deposition techniques are used to grow indium doped zinc oxide (IZO) thin films such as: sputtering [22–24], sol gel [25] and spray pyrolysis [26–31]. For IZO films prepared by spray pyrolysis, the In introduction into film network was achieved by adding indium chloride (InCl) into the zinc salt solution [26–30], or by ZnO spraying on a substrate with In evaporated layer and followed by a subsequent annealing [28]. However, only a few studies have been devoted to the influence of In doping level and the investigated doping ratio In/Zn do not exceed 5 wt% [30].

In the present study, we have investigated the effect of a larger In doping ratio range (up to 8%) on the structural, optical and electrical properties of indium doped zinc oxide thin films deposited by ultrasonic spray. Moreover, ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray technique with a non aqueous starting solution.

### 2. Experimental

The samples used in this study were deposited using a home made system. The starting solution is composed with 0.1 molarity of zinc acetate ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) salt diluted in methanol. In doping is achieved by adding a small quantity of InCl<sub>3</sub> in the solution. The weight of the added dopant source is calculated as function of the desired In/Zn ratio. The latter was varied in the range of 0–8%. The prepared solution is then sprayed on the heated glass substrates by ultrasonic nebulizer system (Sonics) which transforms the liquid to a stream formed with uniform and fine droplets of 40  $\mu\text{m}$  average diameter (given by the manufacturer). The temperature of the substrates was 350 °C.

\* Corresponding author.

E-mail address: [aida.salah2@yahoo.fr](mailto:aida.salah2@yahoo.fr) (M.S. Aida).

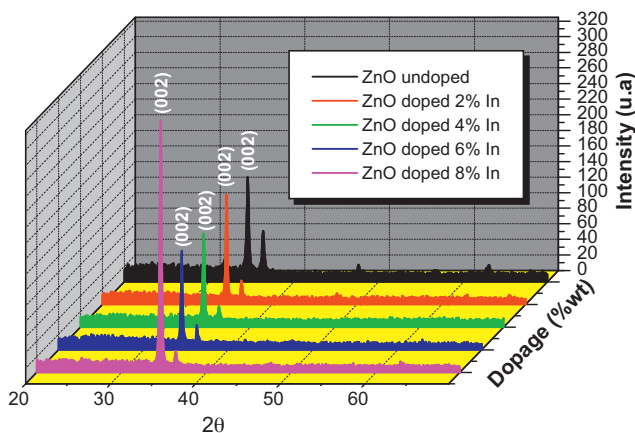


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of undoped and In doped ZnO thin films.

The structural characterization of the films was carried out by X-ray diffraction technique using an X-ray diffractometer (Philips X'Pert) with  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The grain size is simply determined using the Scherrer formula:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

where  $D$  is the grain size of crystallite,  $\lambda$  ( $=1.54059 \text{ \AA}$ ) the wavelength of X-rays used,  $\beta$  the broadening of diffraction line measured at half of its maximum intensity and  $\theta$  is the angle of diffraction.

The films' optical transmittances were studied by using Shimadzu 3101 PC UV-visible spectrophotometer. The thickness of the film was calculated using the following relation:

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

where  $n_1$  and  $n_2$  are the refractive indices at the two adjacent maxima (or minima) at  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ . The zinc oxide film thickness was found to be  $0.25 \mu\text{m}$ .

The measured films thicknesses of our films were between 250 nm and 300 nm. The absorption coefficient  $\alpha$  of ZnO films was determined from transmittance measurements. The films' absorption coefficient was calculated using the following expression:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T$$

where  $T$  is the normalized transmittance and  $d$  is the film thickness. These absorption coefficient values were used to determine optical energy gap. The energy gap ( $E_g$ ) was estimated by assuming a direct transition between valence and conduction bands from the expression:

$$(\alpha h\nu)^r = \beta(h\nu - E_g)$$

where  $\beta$  is a constant, the exponent  $r$  is equal to 2 and  $1/2$  for direct allowed and indirect allowed transitions respectively. Since ZnO is known to be a direct semiconductor we have chosen the exponent  $r=2$ .

$E_g$  is determined by extrapolating the straight line portion of the spectrum to  $\alpha h\nu=0$ .

The absorption coefficient of films shows a tail for sub-bandgap photon energy this tail is so-called Urbach tail. The latter, which is closely related to the disorder in the film network, is expressed as [15].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$$

where  $\alpha_0$  is a constant and  $E_u$  is the Urbach energy.

The electrical conductivity of the films was measured in a coplanar structure obtained with evaporation of two golden stripes on film surface.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural properties

Fig. 1 shows the XRD patterns of undoped and In doped films with different doping levels. As seen from this figure, the films exhibit a dominant peak at  $2\theta = 34.34^\circ$  corresponding to the (002) plane of ZnO. Other peaks corresponding to (100) and (101) plans

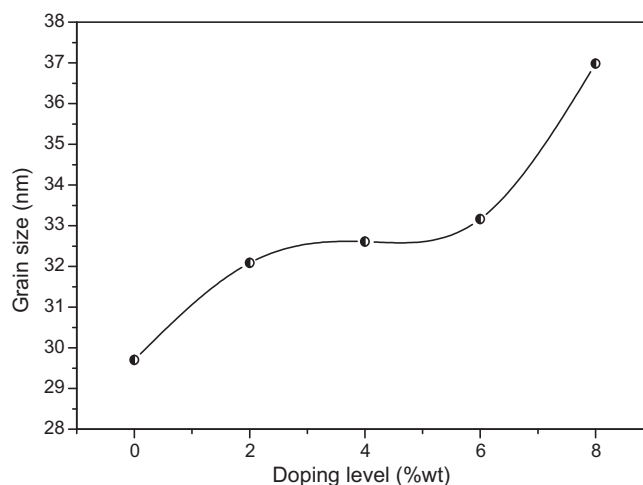


Fig. 2. Variation of grain size with doping level.

are also present in the spectra indicating the polycrystalline nature of the obtained films.

It is also evident in Fig. 1 that the preferential (002) peak intensity increases with increasing In dopant concentration. This indicates an improvement in films crystallinity with In film doping. This is due to the fact that the In incorporation in film network enables more nucleation sites. However, in contrary to In doped ZnO thin films prepared by pneumatic spray (PS) [27], the films' crystallinity is degraded [30] with In doping and the preferential orientation are changed from [002] to (101) and (100) [26,29]. This discrepancy may be due to the difference in the surface reactions involved during film growth in both techniques.

No new phases have been observed in the XRD pattern even at higher doping level. Thereafter, the In incorporation does not alter the hexagonal structure of ZnO films and does not initiate the formation of  $\text{In}_2\text{O}_3$  phase. The same conclusion has been reported by Ratheesh Kumar et al. in ZnO thin film doped by evaporation of In layer followed by annealing [28].

Fig. 2 shows the variation of the grain size calculated from the XRD pattern as mentioned in Section 2. The grain size increases with increasing the doping level. This is a general trend observed by many authors [27,31].

#### 3.2. Optical properties

Fig. 3 shows the optical transmission spectra recorded in the range from 200 to 800 nm obtained in films prepared with different In doping levels. As can be seen, a region of strong transparency is located between 400 and 800 nm. The value of the transmission is about 65–85%. In this wavelength range we have also observed interference fringes. These fringes are due to the multiple reflections on the two interfaces of the film. This indicates that the films prepared with these conditions are smooth and uniform [12]. In addition, a strong absorption region, which corresponds to the fundamental absorption due to the inter-band electronic transition, is seen in the higher photon energy region.

The optical gap and the Urbach tail energy are estimated from the absorption coefficient variation, as described in Section 2. Fig. 4a and b shows a typical variation of  $(\alpha h\nu)^2$  and  $\ln \alpha$  drawn as a function of photon energy respectively. Fig. 4a is used to extrapolate the optical band gap, while Fig. 4b is used to deduce the Urbach band tail width. Fig. 5 shows the variations of the optical gap together with the Urbach tail energy as a function of In doping level. It is clear that the optical gap is reduced with In doping. This band gap narrowing is due to the increase in the band tail width as shown

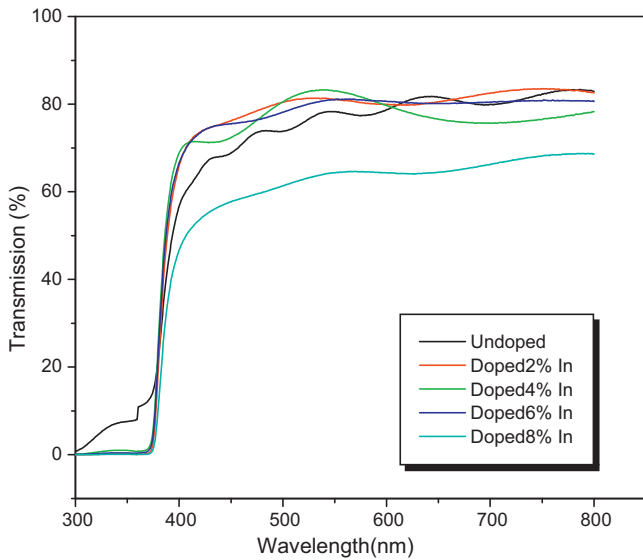


Fig. 3. Transmission spectra of undoped and In doped ZnO thin films.

in Fig. 5. It is worth to bear in mind that the Urbach tail energy is closely related to the disorder in the film network. Since the ion radius of In is larger than Zn [27], the In introduction into the film is then followed by the lattice distortion and consequently disorder creation which cause the optical reduction. The same conclusion has been reported by Paul et al. [34] in Zr doped ZnO and Ilican et al. [30] in In doped ZnO prepared by PS spray.

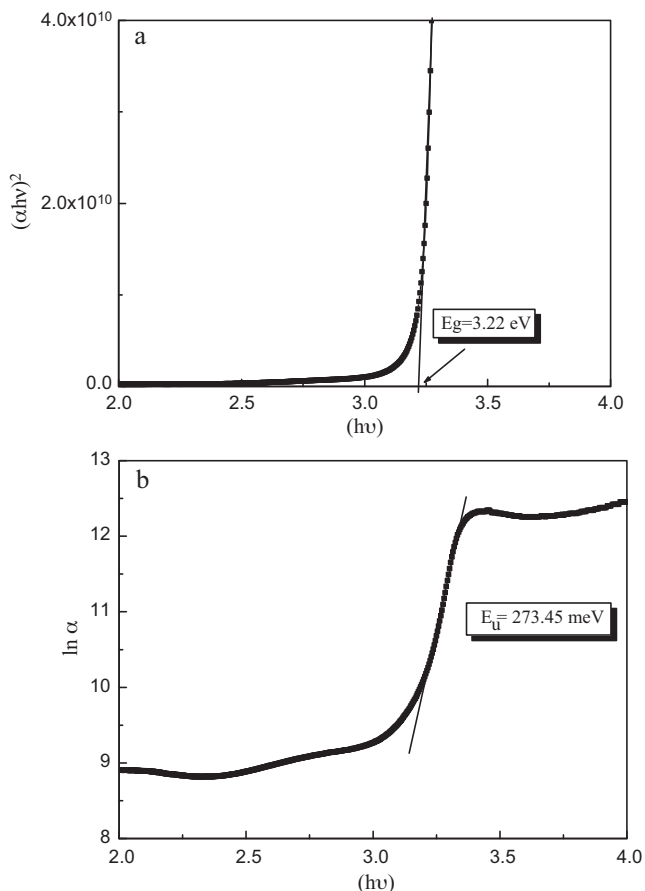


Fig. 4. Typical variation of:  $(\alpha hv)^2$  and  $\ln \alpha$  drawn as a function of photon energy used respectively for: (a) optical band gap and (b) Urbach tail width determination

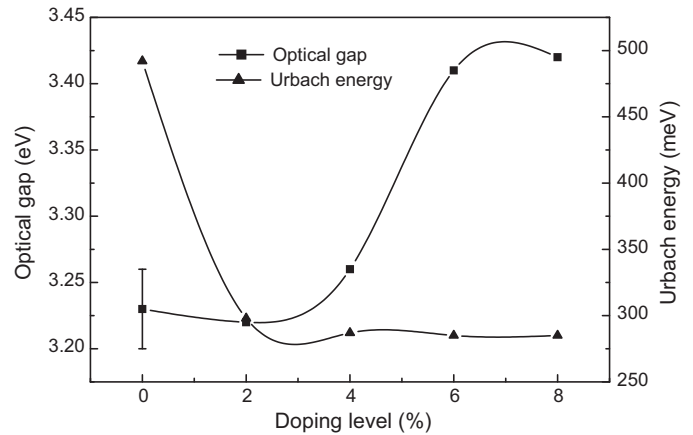


Fig. 5. Variation of optical band gap and Urbach energy with doping level.

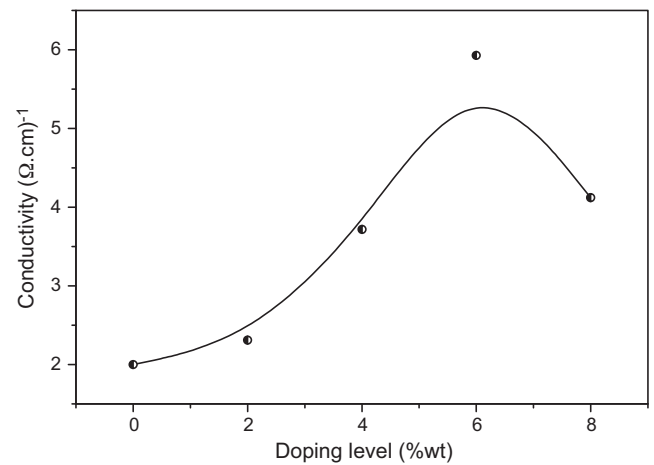


Fig. 6. Electrical conductivity of undoped and In doped ZnO thin films.

### 3.3. Electrical properties

Fig. 6 shows the variation of the conductivity of In doped ZnO thin films. The obtained results indicate that the conductivity of the samples increases with the increase in doping level and reached its maximum value of  $5.3 \Omega \text{ cm}^{-1}$  with a concentration of indium of 6%. This increase in conductivity with the increase in the In concentration can be attributed to the increase in the free carriers (electrons) concentrations. The latter are coming from the ions  $\text{In}^{3+}$  donors in the substitutional sites of  $\text{Zn}^{2+}$  [12]. The electrical conductivity increases with doping level up to 6% (Fig. 6). With further increase of In ratio the conductivity is reduced. The same behavior was reported by many authors in In doped ZnO thin films [29,31], Al doped ZnO thin films [31–33] and Zr doped ZnO [34]. The reduction in the conductivity is due to the inactivity of added dopant atoms. However the doping ratio threshold of the conductivity diminution was ranged from 0.8% for Al to 2% for In and Zr doping which is lower than our case. The reduction of the conductivity with increasing the doping level is explained by the feature that the excess of introduced atoms are segregated into the grain boundaries where they become electrically inactive [23].

## 4. Conclusions

ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray technique with a non aqueous solution. The effect of In concentration on the structural, optical and electrical properties of films was

investigated. The crystallinity of doped films is improved with In doping. Doped ZnO films preserve their (002) preferential orientation. The optical gap is reduced with the increase in doping ratio because of the disorder introduction with incorporation In the film network. The electrical conductivity is enhanced with In doping suggesting that introduced In atoms act as donors. However, doping beyond 6% is followed by the conductivity reduction.

## References

- [1] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, *Sens. Actuators B: Chem.* 114 (2006) 301.
- [2] W. Water, S.-Y. Chu, Y.-D. Juang, S.-J. Wu, *Mater. Lett.* 57 (2002) 998.
- [3] D.R. Sahu, S.-Y. Lin, J.-L. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7509.
- [4] J.B. Yoo, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4694.
- [5] J.B. Baxter, E.S. Aydil, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 607.
- [6] K.H. Kim, K.C. Park, D.Y. Ma, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7764.
- [7] M. Miyazaki, M. Sato, K. Mitsui, H. Nishimura, *J. Non-Cryst. Solids* 218 (1997) 323.
- [8] M. Puica, E. Budano, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrila, *Thin Solid Films* 3404 (2002) 485.
- [9] N.D. Kumar, M.N. Kamalasanan, S. Chandra, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1373.
- [10] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films* 312 (1998) 37.
- [11] Z.M. Jarzebeski, *Phys. Stat. Solidi* 71 (1982) 13.
- [12] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2104.
- [13] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *Thin Solid Films* 426 (2003) 68.
- [14] P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins, *Thin Solid Films* 337 (1999) 176.
- [15] F. Paraguay, W. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* 350 (1999) 192.
- [16] M.N. Islam, M.O. Hakim, H. Rahman, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1379.
- [17] S. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra, *Thin Solid Films* 108 (1983) 333.
- [18] E. Lopez-Navarette, M. Ocana, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 313.
- [19] C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, X. Gao, *Solid State Commun.* 132 (2004) 75.
- [20] J.H. Lee, B. Park, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 242.
- [21] J. Bian, X. Li, L. Chen, Q. Yao, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 256.
- [22] D.Y. Ku, I.H. Kim, I. Lee, K.S. Lee, T.S. Lee, J.H. Jeong, B. Cheong, Y.-J. Baik, W.M. Kim, *Thin Solid Films* 350 (2006) 192.
- [23] K.H. Kim, K.C. Park, D.Y. Ma, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 15.
- [24] P. Sagar, M. Kumar, R.M. Mehra, *Mater. Sci.* 23 (2005) 3.
- [25] G. Srinivasan, J. Kumar, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 1841.
- [26] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Physica E* 35 (2006) 131–138.
- [27] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Spectrochim. Acta A* 67 (2007) 1113.
- [28] P.M. Ratheesh Kumar, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 023509.
- [29] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, V.G. Bhide, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 5.
- [30] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, B. Demirci, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (2008) 2592–2598.
- [31] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonillo, F.B. Fernández, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum* 64 (2002) 281–285.
- [32] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, *Mater. Sci. Eng. B* 103 (2003) 16–25.
- [33] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, L.K. Malhotra, *Thin Solid Films* 198 (1991) 67.
- [34] G.K. Paul, S. Bandyopadhyay, S.K. Sen, S. Sen, *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003) 71.

# Study and realization of zinc oxide-based structures

## Abstract:

Transparent conducting oxides (TCO) continue to attract considerable attention in terms fundamental and application, mainly because of their highly exploited properties. Special consideration was given to ZnO which is an n-type semiconductor with excellent optoelectronic properties that give it the potential to be exploited in many areas.

In this perspective, we studied in the first part of this work, the influence of the mass concentration of the three elements (Zn, Sn and In) in ZnO- SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system on the crystal phase and optoelectronic properties of film elaborated by ultrasonic spray method. No new phase corresponds to the binary or a ternary alloy was observed. Only the phases of pure oxides coexist simultaneously in the deposited films were detected. In the light of this work, we identified the best figure of merit ( $\sim 5.6 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$  at  $R_{ZI} = 1/8$ ) obtained in the elaborated films of ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

In the second part, we studied effects of indium doping and substrate temperature on n-ZnO/p-Si hetero-structures. All elaborated hetero-structures behave as diodes described by the classical equation of the Anderson model, in which it may be necessary to take into account the presence of an oxide layer (SiO<sub>2</sub>), interface states and trapping levels located side rather ZnO responsible for a tunnel current. All elaborated hetero-structures exhibit good electrical parameters comparable to those reported in literature.

**Keywords:** *Thin films, ZnO, Ultrasonic Spray Pyrolysis, ZnO/p-Si hetero-structure.*

## دراسة و إنتاج البنى الإلكترونية المصنوعة أساسا من أكسيد الزنك

### ملخص:

تستمر الأكاسيد الشفافة و الناقلة للكهرباء (TCO) جذب اهتماما كبيرا من الناحية النظرية والتطبيقية، وذلك بسبب خصائصها الواسعة الاستغلال. اهتماما خاصا أعطي لأكسيد الزنك (ZnO) الذي هو شبه ناقل من نوع n مع تمتعه بخصائص ضوء-إلكترونية ممتازة التي تعطيه السبق لاستغلاله في العديد من المجالات.

في هذا المنظور، درسنا في الجزء الأول من هذا العمل تأثير التركيز الكلي للعناصر الثلاثة (Zn، Sn و In) في النظام ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> على المرحلة البلورية و الخصائص الضوء-إلكترونية في الشرائح الرقيقة المحضرة عن طريق الرش فوق صوتي. لم نحصل على أي مرحلة بلورية جديدة توافق مزيج ثنائي أو ثلاثي. فقط المراحل البلورية للأكاسيد النقية الثلاث تتواجد في نفس الوقت في الشرائح. على ضوء هذا العمل، حددنا أفضل الشرائح حسب معيار الجودة من وجهة نظر ضوئية-كهربائية التي تم الحصول عليها في النظام ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. أحسن قيمة في هذا النظام هي  $\sim 5.6 \times 10^{-4}$  الموافقة لـ  $R_{ZI} = 1/8$ .

في الجزء الثاني، درسنا تأثير التنشيط بالإنديوم و درجة الحرارة التي تنتج فيها الشرائح على البنى الإلكترونية الهجينة n-ZnO/p-Si. جميع البنى الإلكترونية الهجينة المنتجة تتصرف كصمامات تتبع المعادلة الكلاسيكية لنموذج أندرسون، أين يجب الأخذ بعين الاعتبار وجود طبقة من الأكسيد (SiO<sub>2</sub>)، الحالات البينية و مستويات اصطيات تقع في البنية من جهة ZnO مسؤولة على تيار كهربائي نقفي. كل البنى الإلكترونية الهجينة المنتجة لها معايير كهربائية في نفس مستوى تلك الموجودة في المراجع العلمية.

**الكلمات الدالة:** الشرائح الرقيقة، أكسيد الزنك، الرش فوق الصوتي، البنى الإلكترونية الهجينة ZnO/p-Si



## **Résumé :**

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) continuent à susciter une attention considérable du point de vue fondamental et application, principalement en raison de leurs propriétés très exploitées. Une considération particulière a été portée sur ZnO qui est un semi-conducteur de type n possédant d'excellentes propriétés optoélectroniques qui lui confèrent la possibilité d'être exploité dans de nombreux domaines.

Dans cette perspective, nous avons étudié, dans la première partie de ce travail, l'influence de la concentration massique des trois éléments (Zn, Sn et In) dans le système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la phase cristalline et les propriétés optoélectroniques des films élaborés par la méthode spray ultrasonique. Aucune nouvelle phase correspond aux alliages binaires ou ternaires n'a été observée. Seulement les phases des oxydes purs coexistent en même temps dans les films élaborés ont été détectées. À la lumière de ce travail, nous avons identifié la meilleure figure de mérite ( $\sim 5.6 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$  à  $R_{ZI} = 1/8$ ) obtenue dans les films élaborés du système ZnO-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les effets de dopage par indium et de la température de substrat sur les hétéro-structures n-ZnO/p-Si. Toutes les hétéro-structures élaborées se comportent comme des diodes décrites par l'équation classique du modèle d'Anderson, dans laquelle il faut éventuellement tenir compte de la présence d'une couche d'oxyde (SiO<sub>2</sub>), d'états d'interface et de niveaux de piégeage situés plutôt coté ZnO responsables d'un courant par effet tunnel. Toutes les hétéro-structures élaborées présentent de bons paramètres électriques comparables à ceux rapportés dans la littérature.

**Mots clés :** Couches minces, ZnO, Spray pyrolyse ultrasonique, Hétéro-structure ZnO/p-Si.