

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

**UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE**

**SPECIALITE**  
**SCIENCES DES MATERIAUX**

**OPTION**  
**SEMI-CONDUCTEURS**

**THEME**

**Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de  
couches minces de ZnO et ZnS**

**PAR**

**LEKIKET HICHEM**

Soutenu le ..../..../2008

**Devant le Jury**

<b>Président</b>	<b>N. Attaf</b>	<b>M.C.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>	<b>Constantine</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>M. S. AIDA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>	<b>Constantine</b>
<b>Examineurs</b>	<b>S.SAHLI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>	<b>Constantine</b>
	<b>S. REBAI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ.Mentouri</b>	<b>Constantine</b>

# **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire des couches minces et interfaces à l'université Mentouri - Constantine.*

*Il nous est particulièrement agréable de remercier, avant d'entreprendre l'exposé de nos travaux, tous ceux qui, tant dans le domaine de la recherche que dans celui de l'enseignement, nous ont aidé, conseillé et qui, par l'environnement créé, nous ont facilité grandement la tâche.*

*Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur le professeur **Aida Mohamed Salah**, chef de labo de recherche des couches minces et interfaces à l'université Mentouri - constantine pour toutes les qualités, tant dans le travail qu'humain, que nous avons appréciées en lui. Il a suivi pas à pas nos travaux, qu'il veille bien trouver dans ce mémoire le témoignage de notre profonde reconnaissance pour sa bienveillante disponibilité, ses encouragements et ses suggestions qui ont beaucoup contribué à suscité, à enrichir et à mener bien ce travail.*

*Nous tenons à témoigner notre profonde reconnaissance à monsieur **N. Attaf**, maître de conférence à l'université Mentouri - constantine pour la bienveillance qu'il nous a manifesté, l'intérêt qu'il a porté à notre travail et l'honneur qu'il a fait en acceptant de présider notre jury de thèse.*

*Nous remercions vivement monsieur le professeur **S. Sahli** de l'institut d'électronique à l'université Mentouri - constantine pour l'honneur qu'il a fait en participant à notre commission d'examen.*

*Aussi je suis très sensible à la présence de madame **S. Rebai** professeur de l'institut d'électronique à l'université Mentouri - constantine pour nous avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.*

*Je voudrais aussi exprimer mes remerciements à tous les membres du laboratoire qui, en toute circonstance, nous ont donné l'exemple de l'esprit d'équipe.*

# *Dédicace*

*Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné, la force, et qui m'a éclairé vers le bon chemin,  
que nul ne peut se faire sans son désir.*

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi,  
Grâce à vous que je suis là, grâce à vous que je serais très loin,  
Vous restez toujours dans mon cœur.*

*A ma femme*

*A mes adorables frères*

*A ma sœur*

*A ma nièce Nada*

*Pour leurs encouragements, soutien moral, et leurs compréhension,  
Je leur souhaite tout le bonheur du monde.  
A mes chers amis et collègues.*



# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

### Chapitre 1. GENERALITE SUR LES HETEROJONCTIONS

INTRODUCTION	3
I-1 Diagramme de bandes d'énergie loin de la jonction	3
I-2 Diagramme énergétique au voisinage de la jonction	6
I-3 Hétérojonction à l'équilibre thermodynamique	8
I-4 Hétérojonction polarisée	11
I-4-1 Courant d'émission thermique d'électrons	
a) <i>Semi-conducteurs isotypes</i>	14
b) <i>Semi-conducteurs de types différents</i>	15
I-4-2 Courant de diffusion	16
I-4-3 Courant de recombinaison	17
I-4-4 Courant tunnel	18
Conclusion	19

### Chapitre2. DEPOT DES COUCHES MINCES ZnO, ZnS

II INTRODUCTION	21
II-1 Propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO)	21
II-1-1 Propriétés cristallographiques	21
II-1-2 Propriétés électriques	23
II-1-3 Propriétés optiques	24
II-1-4 Les principaux avantages du ZnO	25
II-2 Propriétés générales de sulfure de zinc(ZnS):	25
II-2-1 Propriétés cristallographiques : Structure de blende ZnS	
II-2-2 Propriétés électriques	27
II-2-3 Propriétés optiques	28
II-2-2 Les principaux avantages du ZnS	28
II-3 Technique de dépôt	28
II-3-1 Spray ultrasonique	29
II-3-1-1 Principe général du procédé spray	29
II-3-1-2 Solutions de départ (Source)	30
II-3-1-3 Génération de gouttelettes (transport)	30
II-3-1-4 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	30
II-3-1-5 Montage expérimental utilisé	31
II-3-2 Préparation du dépôt de ZnO	32
II-3-3 Préparation du dépôt de ZnS	32

II-3-4	Préparation du substrat	34
II-3-4-1	Nettoyage de la surface	34
II-3-4-2	Nettoyage de la surface du substrat en verre	34
II-3-4-3	Nettoyage de la surface du substrat en silicium	35
II-3-5	Procédure de dépôt	35
II-4	Caractérisation des dépôts	35
II-4-1	Diffraction des rayons X	35
II-4-1-1	Taille des grains	36
II-4-2	Microscope Electronique à Balayage ( M E B )	37
II-4-2-1	Analyse X	37
II-4-3	Caractérisation optique des dépôts	38
II-4-3-1	Mesure de la transmittance	39
II-4-3-2	La spectroscopie UV-visible	39
II-4-3-3	Les spectres de transmittance	39
	a) Epaisseur de la couche	40
	b) Coefficient d'absorption	41
	c) Détermination du seuil d'absorption optique	42
II-5	Mesure électrique	43
II-5-1	Préparation des contacts	43
II-5-2	Mesure des caractéristiques C(V)	43
II-5-3	Mesure des caractéristiques I(V)	43
	Conclusion	44

### **Chapitre 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III	Introduction	45
III-1	Caractérisation du dépôt	45
III-1-1	Morphologie et analyse X	45
III-1-2	Etude par diffraction X	47
III-1-3	Etude des contraintes	48
III-1-4	Détermination de la taille des grains	49
III-2	Caractérisation optique	50
III-2-1	Gap optique	52
III-3	Caractérisation électrique	53
III-3-1	Caractéristique I(V)	53
III-3-2	Caractéristique C(V)	57
III-4	LES HETEROJONCTIONS A BASE DE ZnS	61
III-4-1	Morphologie et analyse X	61
III-4-2	Propriétés structurales	62
III-4-3	Taille des grains	64
III-4-4	Etude des contraintes	64
III-5	Propriétés optiques	65

III-6	Caractérisation électrique	67
III-6-1	Caractéristique I(V)	67
III-6-2	Caractéristique C(V)	69
	<b>Conclusion générale</b>	<b>72</b>
	<b>Références</b>	<b>73</b>

Le domaine des hétérojonctions a montré ces dernières années un intérêt très important dans le domaine électrique et optoélectronique tel que la réalisation des détecteurs à gaz[1], des émetteurs infra-rouges, des cellules solaires[2], et des diodes électroluminescentes (LED)[3]. .etc .

C'est sur les travaux de Marinace [4] et Anderson [5] que des variétés d'hétérojonctions à semi-conducteurs ont vu le jour par différentes méthodes. Rediker, Stopek et Word [6] ont réalisé les hétérojonctions Ge-GaAs. Oldham et Milnes [7] ont déposé InP sur le GaAs. Ils ont obtenus aussi l'hétéro structure Ge-Si. D'autres hétérojonctions ont été obtenus tels que CdTe-CuTe par Cusano [8] et Cds-CdTe par Muller et Zuley [9].

Sur ces hétérojonctions différentes mesures ont été faites : Anderson [5] à étudier les deux caractéristiques I(V) et la photo réponse de l'hétérojonction Ge-GaAs, Natha et Marinace [10] ont étudié l'interaction phonon-polaron associé à l'effet tunnel à travers l'hétérojonction. Fanger et Howard [11] ont montré l'effet d'orientation du substrat sur l'hétérojonction, alors que Oldham et Milnes se sont intéressés à l'effet des états d'interfaces. Par contre Esaki, Howard et Heer [12] ont développé l'effet du champ sur la mobilité de l'hétérojonction n-n Ge-GaAs.

L'évolution du domaine d'application des hétérojonctions ZnO/Si et ZnS/Si ont fait l'objet de plusieurs études à cause de leurs propriétés électrique et optique qui sont intéressantes et pouvant entrer dans diverses application de l'industrie optoélectronique et microélectronique.

Le but de ce travail est la réalisation d'hétérojonctions ZnO/Si, ZnS/Si et d'étudier les effets des conditions d'élaboration sur leurs diverses caractéristiques structurales, optiques et électriques. Pour la première hétérojonction (ZnO/Si) nous avons focalisé notre travail sur l'étude de l'influence du dopage tandis que pour la seconde (ZnS/Si), le travail est axé sur l'effet de la température de dépôt sur ses caractéristiques.

Le mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre nous avons exposé la théorie des hétérojonctions dont les lois mathématiques sont utilisées pour calculer les différents paramètres électriques de l'hétérojonction.

Le deuxième chapitre est décomposé en deux parties :La première est réservée aux propriétés physico-chimiques, électriques et optiques des matériaux ZnO et ZnS, tandis que la deuxième partie est consacrée à la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration des couches minces ainsi que les différentes méthodes de caractérisation (Structurale, optique et électrique)exploitée dans cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus.



Enfin, nous concluons sur les principaux résultats obtenus, et nous projetons sur les perspectives d'avenir.

## I- INTRODUCTION

Une homojonction est constituée par un seul substrat semi-conducteur dans lequel se trouvent deux régions dopées différemment, l'une de type (n) et l'autre de type (p). Par contre une hétérojonction est la mise en contact de deux semi-conducteurs de nature différente et de type opposés.

Dans un semi-conducteur une variation de concentration d'impureté du même type, ne permet pas d'obtenir une barrière de potentiel assez élevée ; elle est de l'ordre de (0.15eV) dans le silicium pour un dopage variant de  $10^{16}$  à  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ , une jonction permet d'augmenter considérablement cette valeur.

L'apparition de cette barrière provient du fait qu'à l'équilibre les niveaux de Fermi dans les deux types de matériaux s'alignent, ceci reste vrai si les deux semi-conducteurs sont différents on obtient alors une hétérojonction. Les barrières de potentiel introduites dans le diagramme de bande d'énergie par la différence entre les énergies gaps des deux semi-conducteurs constituant l'hétérojonction permettent l'apparition de nouveaux mécanismes électroniques d'où l'intérêt scientifique de la recherche dans le domaine des hétérojonctions.

Pour que deux semi-conducteurs soient utilisés dans une hétérojonction il est nécessaire d'avoir un certain degré d'adaptation entre les deux réseaux cristallins de ces deux corps semi-conducteurs.

On notera que deux semi-conducteurs qui présentent respectivement des structures cristallines cubique et hexagonales peuvent être considérées comme hétérojonction à cause de la similitude qui existe entre ces deux structures.

Il existe de nombreux composés semi-conducteurs utilisés comme par exemple:

- Les éléments de la colonne IV de la classification périodique (Si, Ge)
- Les alliages de ceux-ci avec des éléments de la même colonne (SiC, SiGe,...)
- Les matériaux binaires composés d'éléments appartenant à des colonnes différentes de la classification périodique. c'est le cas des composés dit III-V dont l'un des éléments appartient à la colonne III et l'autre à la colonne V (AsGa, InP, GaP, InSb, AlAs,...), ils peuvent aussi appartenir à l'autre colonne comme les composés II-IV (ZnO, ZnS ).

### I-1 Diagramme de bandes d'énergie loin de la jonction :

Plusieurs modèles ont été développés pour étudier le flux du courant dans les hétérojonctions semi-conductrices. Le modèle de base utilisé, est celui proposé par Anderson (1962) [5], ce modèle considère que dans une hétérojonction le courant est entièrement dû à

l'injection de porteurs au dessus des barrières existantes dans les bandes de conduction et de valence. Considérons deux semi-conducteurs, caractérisés par les affinités électronique  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , les gaps  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  et les dopages représentés par les distances  $e\phi_1$  et  $e\phi_2$  du niveau de Fermi à la bande de conduction. En absence de tout contact, la distribution des électrons dans chaque semi-conducteur est indépendante de l'autre et les positions du niveau de Fermi ne sont pas alignées. Lorsque les deux semi-conducteurs sont mis en contact, ils échangent des porteurs et réalisent l'alignement des niveaux de Fermi. Cet échange s'effectue au niveau de l'interface et fait apparaître une charge d'espace  $V_d$  qui arrête la diffusion des porteurs et définit l'état d'équilibre. Les diagrammes d'énergies pour le semi-conducteur 1 et le semi-conducteur 2 isolés sont illustrés dans la (Figure I-1). La différence d'énergie potentielle entre l'électron dans le vide au voisinage du semi-conducteur 1 et l'électron dans le vide au voisinage du semi-conducteur 2 est:

$$NV_2 - NV_1 = e(\phi_2 - \phi_1) \quad (1)$$

La différence de potentiel électrostatique entre les deux semi-conducteurs (Figure I-2), c-à-d la tension de diffusion  $V_d$  est:

$$V_d = V_2 - V_1 = - (1/e)(e\phi_2 - e\phi_1) \quad (2)$$

Dans le cas :  $e\phi_1 > e\phi_2$  donc  $V_d < 0$ . En général, il s'établit une différence de potentiel positive entre le semi-conducteur dont le travail de sortie est le plus faible et le semi-conducteur dont le travail de sortie est le plus grand. Les différences de densité d'état et de dopage des semi-conducteurs entraînent des valeurs différentes des énergies des bandes de conduction des régions neutres des deux des semi-conducteurs :

$$\Delta E_{cn} = E_{c2} - E_{c1} = e(\phi_{f2} - \phi_{f1}) \quad (3)$$

Si la différence des gaps des deux semi-conducteurs est différente de  $\Delta E_{cn}$ , le complément se traduit par une différence d'énergie des bandes de valence.

$$\Delta E_g = E_{g2} - E_{g1} = (E_{c2} - E_{v2}) - (E_{c1} - E_{v1}) = (E_{c2} - E_{c1}) - (E_{v2} - E_{v1}) \quad (4)$$

Soit :

$$\Delta E_g = \Delta E_{cn} - \Delta E_{vn} \quad (5)$$

Ainsi :

$$\Delta E_{vn} = \Delta E_{cn} - \Delta E_g = e(\phi_{f2} - \phi_{f1}) - \Delta E_g \quad (6)$$

C'est la différence d'énergie de valence, Les densités de porteurs dans chaque semi-

conducteur s'écrivent :

$$\begin{aligned} n_1 &= N_{c1} e^{-(E_{c1} - E_f) / kT} & p_1 &= N_{v1} e^{-(E_{v1} - E_f) / kT} \\ n_2 &= N_{c2} e^{-(E_{c2} - E_f) / kT} & p_2 &= N_{v2} e^{-(E_{v2} - E_f) / kT} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{Soit : } (n_1/n_2) = (N_{c1}/N_{c2}) e^{-(E_{c2} - E_{c1}) / kT} \quad (8)$$

$$(p_1/p_2) = (N_{v1}/N_{v2}) e^{-(E_{v2} - E_{v1}) / kT}$$

$$\text{Ainsi : } E_{c2} - E_{c1} = kT \ln(n_1 N_{c2} / n_2 N_{c1}) \quad (9)$$

$$E_{v2} - E_{v1} = kT \ln(p_1 N_{v2} / n_2 N_{v1})$$

On obtient donc les relations:

$$\Delta E_{cn} = kT \ln(n_1 N_{c2} / n_2 N_{c1}) \quad (10)$$

$$\Delta E_{vn} = kT \ln(p_1 N_{v2} / n_2 N_{v1}) \quad (11)$$

$$\Delta E_{cn} = e (\phi_{f2} - \phi_{f1}) = e((\phi_2 - \chi_2) - (\phi_1 - \chi_1)) \quad (12)$$

$$\Delta E_{cn} = e ((\phi_2 - \phi_1) - (\chi_2 - \chi_1)) = -eV_d - e(\chi_2 - \chi_1) \quad (13)$$

$$\Delta E_{vn} = \Delta E_{cn} - \Delta E_g = -eV_d - e(\chi_2 - \chi_1) - \Delta E_g \quad (14)$$

$$\Delta E_{vn} = -eV_d - (e(\chi_2 - \chi_1) + \Delta E_g)$$

On constate que les différences des énergies des bandes de conduction et de valence des régions neutres des semi conducteurs, sont composées de deux termes dont l'un est spécifique des propriétés intrinsèques des matériaux et l'autre fonction de leurs dopages respectifs.

Posons :

$$\Delta E_{ci} = -e(\chi_2 - \chi_1) \quad (15)$$

$$\Delta E_{vi} = - (e(\chi_2 - \chi_1) + \Delta E_g) \quad (16)$$

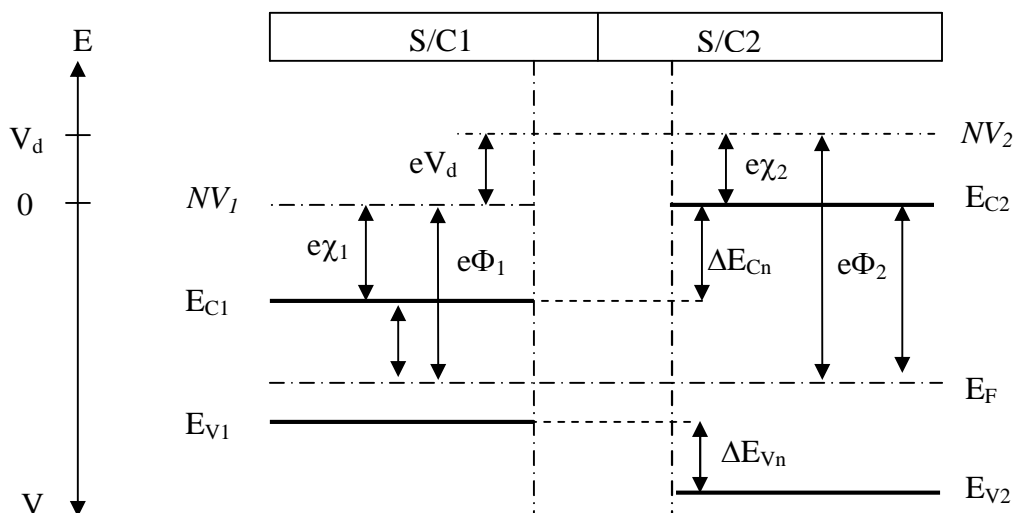
On obtient les relations:

$$\Delta E_{cn} = \Delta E_{ci} - eV_d \quad (17)$$

$$\Delta E_{vn} = \Delta E_{vi} - eV_d \quad (18)$$

Avec  $V_d = V_2 - V_1$ , c'est la différence de potentiel qui existe entre les deux régions

$$\Delta E_{ci} - \Delta E_{vi} = \Delta E_{cn} - \Delta E_{vn} = \Delta E_g \quad (19)$$



*Figure I-1 : Diagramme énergétique loin de l'interface*

## I-2 Diagramme énergétique au voisinage de la jonction :

A cause de la différence des travaux de sortie, les électrons diffusent du semi-conducteur à plus faible travail de sortie vers le semi-conducteur à plus travail de sortie. Cette diffusion entraîne l'apparition d'une zone de charge d'espace, positive dans le semi-conducteur à faible travail de sortie, négative dans l'autre. La tension de diffusion augmente au fur et à mesure puis s'établit à une valeur qui arrête la diffusion et définit l'état d'équilibre.

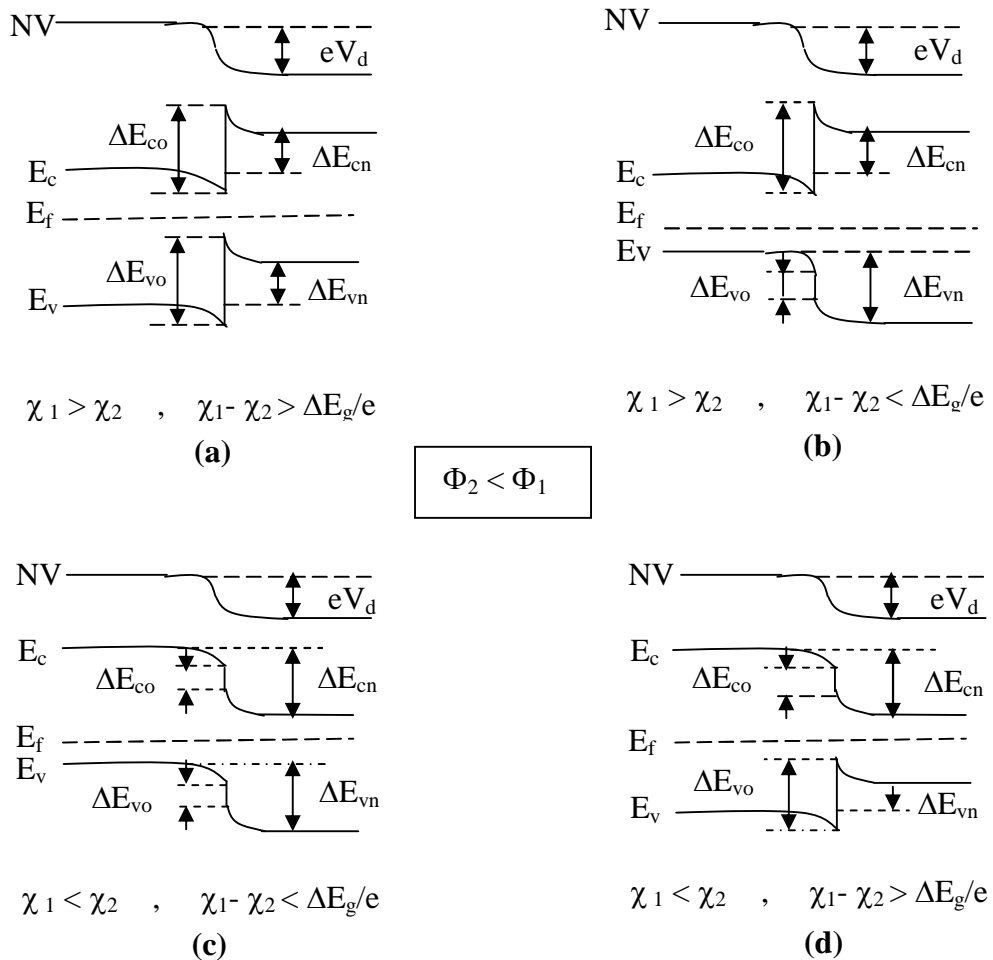
Supposons par exemple le travail de sortie du semi-conducteur 2 inférieur au travail de sortie du semi-conducteur 1, ( $\phi_2 < \phi_1$ ). Dans ce cas les électrons diffusent du semi-conducteur 2 vers le semi-conducteur 1, et inversement pour les trous. Le système se stabilise à un régime d'équilibre défini par l'alignement des niveaux de Fermi. Si ce dernier est du type n, cette charge d'espace est due à l'accumulation des électrons au voisinage de l'interface. Ces électrons sont distribués dans la bande de conduction dont la densité d'état est relativement importante. Le semi-conducteur 1 est donc en régime d'accumulation.

Si le semi-conducteur 1 est de type p les électrons qui diffusent depuis le semi-conducteur 2 se recombinent avec les trous à leur entrée dans le semi-conducteur 1. Ils font apparaître une charge d'espace résultant des ions accepteurs non compensés par les trous. Le semi-conducteur 1 est en régime de déplétion. Ce régime correspond au fonctionnement de l'homo jonction pn.

Si le semi-conducteur2 est de type n, il s'établit, au voisinage de l'interface un régime de déplétion avec une certaine extension spatiale de la densité de charge. Si le semi-conducteur est de type p, il s'établit un régime d'accumulation.

La figure (I-2) illustre les divers cas possibles du diagramme énergétique pour différentes valeurs possibles des paramètres  $\chi_1$ - $\chi_2$  et  $\Delta E_g$ .

Dans le cas de la figure (I-2a) le régime d'équilibre s'établit par diffusion des électrons du semi-conducteur2 vers semi-conducteur1 et inversement pour les trous. Dans le cas de la figure (I-2b) les trous ne peuvent pas diffuser du semi-conducteur1 vers semi-conducteur2 a cause du signe de  $\Delta E_{v0}$ , ce qui n'est pas le cas pour les électrons, ces derniers diffusent du semi-conducteur2 vers le semi-conducteur1.



**Figure I-2:** Diagramme énergétique d'une hétérojonction entre deux semi-conducteurs différents avec  $\phi_2 < \phi_1$ .

Le cas de la figure (I-2d) est inverse à celui de la figure (I-2b), seuls les trous diffusent. Le dernier cas de figure qui est différent des autres cas, montre la non diffusion des trous et des électrons en raison du signe de  $\Delta E_{c0}$  et  $\Delta E_{v0}$

**I-3 Hétérojonction à l'équilibre thermodynamique :**

Considérons le diagramme énergétique de l'hétérojonction anisotype en régime de déplétion représentée par la figure (I-3).

On fait l'hypothèse d'une zone de déplétion pratiquement dépeuplée de porteurs libres et comprise entre deux régions quasi-neutre où le champ électrique est nul. Le potentiel dans cette zone se déduit de l'équation de poisson.

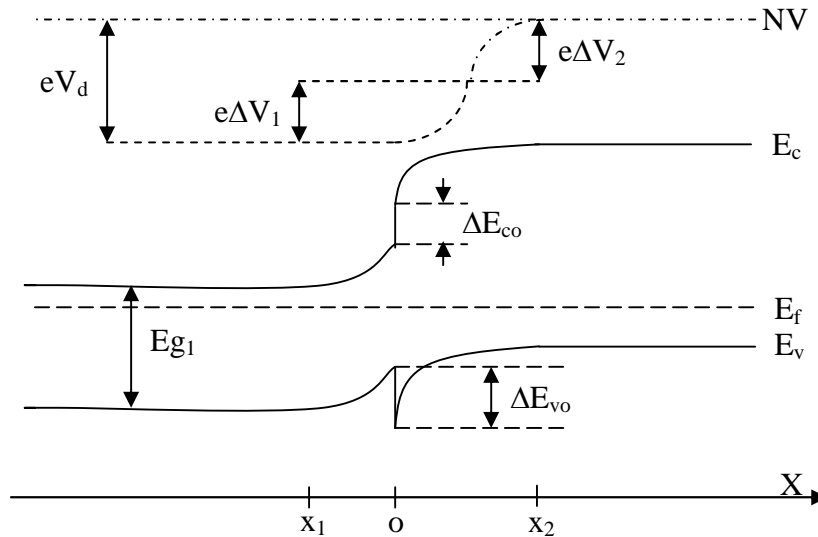


Figure I-3 : hétérojonction anisotype en régime de déplétion

$$d^2 V(x)/ dx^2 = - \rho(x)/\epsilon \tag{20}$$

Dans le semi-conducteur1,  $\rho(x) = eN_{d1}$ , l'équation de poisson s'écrit :

$$d^2 V(x)/ dx^2 = - eN_{d1}/\epsilon_1 \tag{21}$$

En intégrant deux fois avec les conditions  $E=0$  et  $V = V_1$  en  $x=x_1$

On obtient :

$$d V(x)/dx = - E(x) = -eN_{d1} (x-x_1)/\epsilon_1 \tag{22}$$

Dans le semi-conducteur 2,  $\rho(x) = eNa_2$

$$d^2V(x)/dx^2 = eNa_2 / \epsilon_2 \quad (23)$$

En intégrant deux fois avec les conditions  $E=0$  et  $V = V_2$  en  $x=x_2$  On obtient

$$dV(x)/dx = -E(x) = eNa_2 (x-x_2)/\epsilon_2 \quad (24)$$

Les variations du champ et du potentiel électrique sont représentés par la figure (I-4(a et b))

La continuité du vecteur déplacement à l'interface s'écrit :

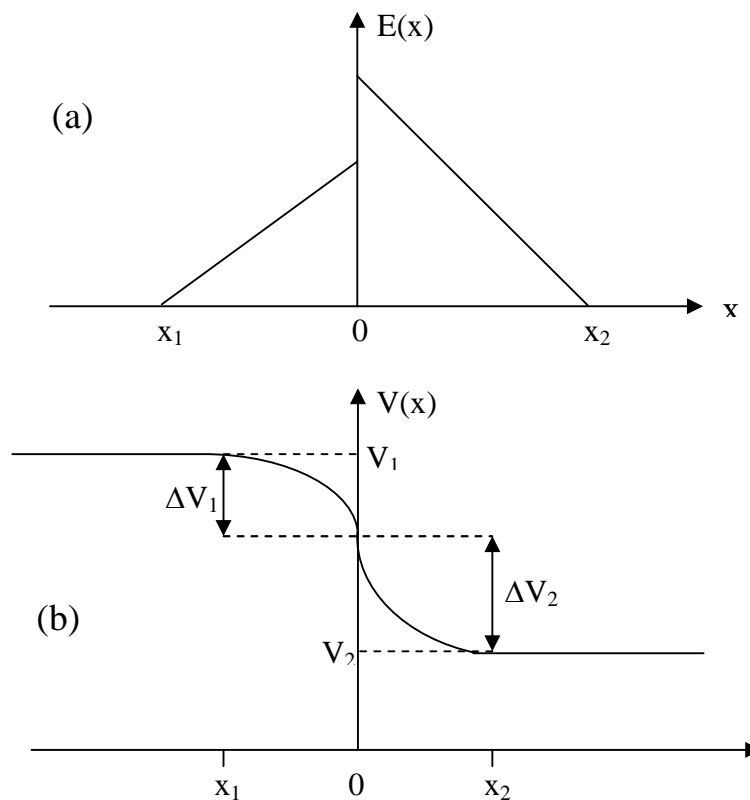
$$\epsilon_1 E_{s1} = \epsilon_2 E_{s2} \quad (25)$$

$$-eN_{d1}x_1 = eNa_2 x_2 \quad (26)$$

Où, en posant  $w_1 = |x_1|$ ,  $w_2 = |x_2|$

$$N_{d1} w_1 = Na_2 w_2 \quad (27)$$

On obtient l'expression de la largeur de la zone de charge d'espace en écrivant la continuité du potentiel en  $x = 0$



**Figure I-4 :** Champ et potentiel électriques à l'interface d'une hétérojonction



$$-eN_{d1} w_1^2 / 2\varepsilon_1 + V_1 = eNa_2 w_2^2 / 2\varepsilon_2 + V_2 \quad (28)$$

$$V_1 - V_2 = eN_{d1} w_1^2 / 2\varepsilon_1 + eNa_2 w_2^2 / 2\varepsilon_2 \quad (29)$$

Où en utilisant l'expression (19), cette expression s'écrit sous l'une ou l'autre des formes suivantes :

$$V_1 - V_2 = eN_{d1} w_1^2 (\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 Na_2) / 2\varepsilon_1 \varepsilon_2 Na_2 \quad (30)$$

$$V_1 - V_2 = eNa_2 w_2^2 (\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 Na_2) / 2\varepsilon_1 \varepsilon_2 N_{d1}$$

La largeur totale de la zone de déplétion est donnée par  $w = w_1 + w_2$

$$w = (2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 (Na_2 + N_{d1})^2 / eN_{d1} Na_2 (\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 Na_2))^{1/2} \cdot (V_1 - V_2)^{1/2} \quad (31)$$

En absence de polarisation extérieure la différence de potentiel  $V_1 - V_2$  correspond à la tension de diffusion. En présence d'une polarisation  $V$  du semi-conducteur2 par rapport au semi-conducteur1, cette différence devient  $V_1 - V_2 = V_d - V$

Comme dans la jonction pn toute variation de  $V$  entraîne une variation de la largeur  $W$  de la zone de charge d'espace et par suite une modulation de la charge développée dans chacun des semi-conducteurs. Il en résulte que la structure présente une capacité différentielle. La charge d'espace est donnée par :

$$Q = (2Na_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 e N_{d1} Na_2) / (\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 Na_2)^{1/2} \cdot (V_d - V)^{1/2} \quad (32)$$

La capacité différentielle est donnée par :

$$C(V) = (e \varepsilon_1 \varepsilon_2 N_{d1} Na_2 / (2(\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 Na_2)))^{1/2} \cdot (V_d - V)^{1/2} \quad (33)$$

Cette équation prédit que  $1/C^2$  est une fonction linéaire de la tension appliquée ( $V$ )

$$1/C^2 = 2((\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 Na_2) / \varepsilon_1 \varepsilon_2 e N_{d1} Na_2) \cdot (V_d - V)^{1/2} \quad (34)$$

L'extrapolation de  $1/C^2 = f(V)$  pour  $1/C^2 = 0$  donne la valeur de  $V_d$  qui est reliée à la barrière de potentiel par la relation :

$$\phi_b = q V_d + \Psi \quad (35)$$

et la dérivée de  $(1/C^2)/dV$  permet de calculer la densité d'état du semi-conducteur.

Si l'un des semi-conducteurs est beaucoup plus dopé ( $N_{d1} \gg Na_2$ ) que l'autre, l'équation se simplifie à :

$$1/C^2 = 2(V_d - V)^{1/2} / \varepsilon_2 Na_2 \quad (36)$$

#### I-4 Hétérojonction polarisée :

Les différents diagrammes énergétiques représentés sur la figure (I-2) montrent qu'il existe pour les bandes de conduction et de valence deux types de discontinuité. Le premier correspond au cas où la tension de diffusion s'ajoute à la différence d'énergie des bandes considérées. Dans ce cas la variation d'énergie de la bande est monotone, nous appellerons cette discontinuité une pseudo continuité, c'est le cas par exemple de la bande de valence de la figure (I-2-a). Le deuxième type de discontinuité correspond au cas où la tension de diffusion et la discontinuité des énergies de gap jouent des rôles opposés, c'est le cas de la bande de conduction de la figure (I-2-b), elle est qualifiée de forte discontinuité.

##### I-4.1 Courant d'émission thermique d'électrons :

Dans la mesure où l'indice 1 est affecté au semi-conducteur de plus grande affinité électronique  $\Delta E_{c0} = -e(\chi_2 - \chi_1) > 0$ . Ainsi il existe une forte discontinuité de la bande de conduction uniquement pour  $\phi_2 < \phi_1$ . En l'absence de polarisation le courant d'émission thermoélectronique est le même dans les deux sens ; le courant résultant est nul. Le diagramme énergétique est représenté sur la figure (I-5).

$$J_e = A_{e1}^* e^{-e\phi_{b2}/kT} - A_{e2}^* e^{-(\Delta E_{c0} - e\phi_{b1})/kT} = 0 \quad (37)$$

$$\text{Où } A_{e1}^* = e n_2 (kT/2\pi m_{e2})^{1/2}, \quad A_{e2}^* = (m_{e2}/m_{e1}) e n_1 (kT/2\pi m_{e1})^{1/2} \quad (38)$$

$m_{e1}$  : masse effective des électrons dans le semi- conducteur1.

$m_{e2}$  : masse effective des électrons dans le semi- conducteur2.

En présence de polarisation  $V_a = V_{sc1} - V_{sc2}$ , cette tension de polarisation se répartit entre les deux zones de charge d'espace, proportionnellement à la résistance de chacune,

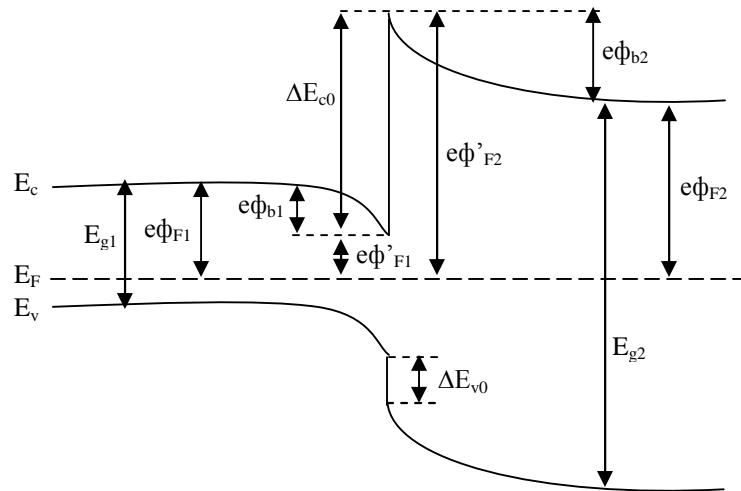
$$V_1 = \xi V_a \text{ et } V_2 = (1-\xi) V_a, \text{ avec } V_a = V_1 + V_2.$$

Les barrières de potentiel  $e\phi_{b2}$  et  $(\Delta E_{c0} - e\phi_{b1})$

$$e\phi'_{b2} = e\phi_{b2} - eV_2 \quad (39)$$

$$\Delta E_{c0} - e\phi'_{b1} = \Delta E_{c0} - (e\phi_{b1} - eV_1) = \Delta E_{c0} - e\phi_{b1} + eV_1 \quad (40)$$

Les diagrammes énergétiques sont représentés sur la figure (I-6) :



**Figure I-5 :** Diagramme énergétique en l'absence de polarisation.

- $V_a > 0$

La barrière  $SC_1 \rightarrow SC_2$  augmente et la barrière  $SC_2 \rightarrow SC_1$  diminue. L'équilibre des émissions thermoélectroniques est rompu, un flux net d'électrons passe du semi-conducteur 2 vers le semi-conducteur 1. Il en résulte un courant électrique dans l'autre sens.

- $V_a < 0$

La barrière  $SC_1 \rightarrow SC_2$  diminue, la barrière  $SC_2 \rightarrow SC_1$  augmente, le courant circule dans l'autre sens.

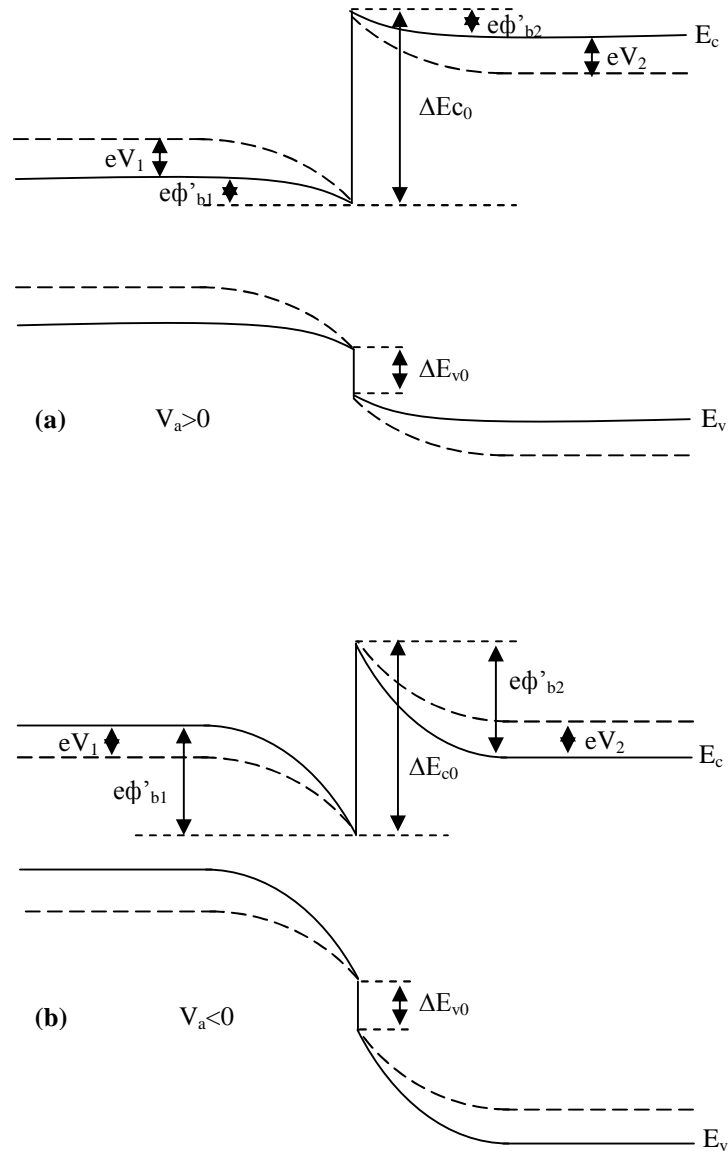


Figure I-6: hétérojonction polarisée : a)  $v_a > 0$ , b)  $V_a < 0$ .

Etant donné la condition d'équilibre en l'absence de polarisation (Eq. 37). Les coefficients devant les exponentielles de  $V_1$  et  $V_2$ , le courant s'écrit alors :

$$J_e = A_{e1}^* e^{-e\phi_{b2}/kT} (e^{eV_2/kT} - e^{-eV_1/kT}) \quad (41)$$

$$J_e = A_{e1}^* e^{-e\phi_{b2}/kT} (e^{(1-\xi)eV_a/kT} - e^{-\xi eV_a/kT}) \quad (42)$$

Soit

$$J_e = J_{es} e^{-\xi eV_a/kT} (e^{eV_a/kT} - 1) \quad (43)$$

$$J_{es} = A^*_{e1} \exp(-e\phi_{b2}/kT) \quad (44)$$

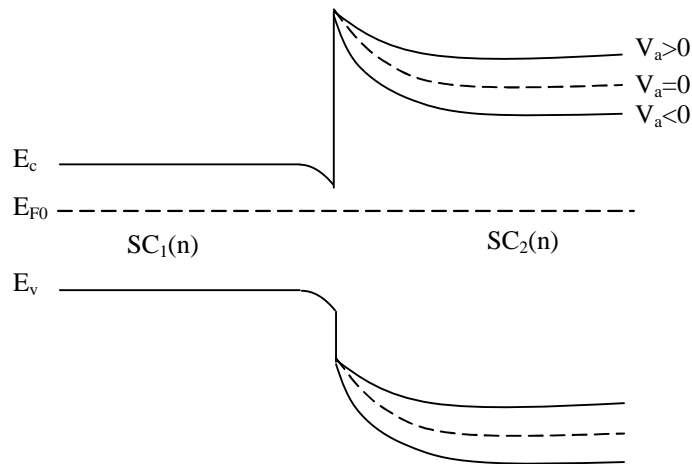
Mais  $\phi_{b2}$  est fonction de la tension de diffusion développé dans le semi-conducteur 2, de sorte que  $\phi_{b2}=(1-\xi)V_d$  d'où l'expression de  $j_{es}$  :

$$J_{es} = e n_2 (kT/2\pi m_{e2})^{1/2} \exp(-(1-\xi)eV_d/kT) \quad (45)$$

La variation du courant avec la tension de polarisation est conditionnée par le paramètre  $\xi$ . Ce paramètre est fonction de la nature de chaque zone de charge d'espace, c'est-à-dire du type de chaque semi-conducteur. Considérons les différents cas possibles.

**a) Semi-conducteurs isotopes :**

C'est le cas de deux semi-conducteurs de type n. La charge d'espace est alors une charge d'accumulation dans le semi-conducteur1 et une charge déplétion dans le semi-conducteur 2. Il en résulte que la zone de charge d'espace du semi-conducteur1 est d'une part très étroite et d'autre part conductrice, alors que celle du semi-conducteur2 est large et isolante. En conséquence la tension de polarisation s'établit uniquement dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur2, soit  $\xi=0$ ,  $V_1=0$ ,  $V_2=V_a$ . Le diagramme énergétique est représenté sur la figure (I-7).



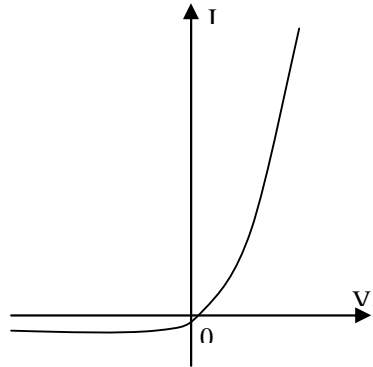
**Figure I-7:** Hétérojonction SC<sub>1</sub>(n) – SC<sub>2</sub>(n). .polarisée.

Le courant est donné en faisant  $\xi=0$ , et  $n_2=N_{d2}$  dans l'expression (43).

$$J_e = J_{es} (\exp(eV_a/kT)) \quad (46)$$

$$J_{es} = A_{e1}^* \exp(-eV_d/kT)$$

Les deux semi-conducteurs étant de type n le courant d'électrons représente le courant total. D'où la caractéristique  $I(V_a)$  (Figure I-8).



**Figure I-8 :** La caractéristique  $I(V_a)$  d'une hétérojonction isotype.

**b) Semi-conducteurs de types différents :**

Semi-conducteur1 (p) – Semi-conducteur2 (n).

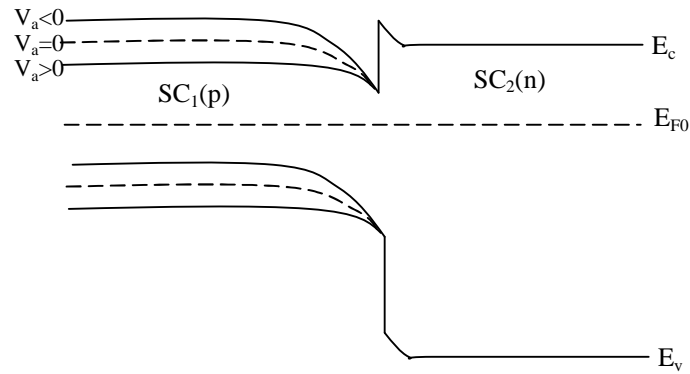
L'expression du courant est donnée par l'équation 47 :

$$J_e = -J_{es} (e^{-eV_a/kT} - 1) \quad (47)$$

Avec

$$J_{es} = eN_{d2} e^{-eV_d/kT} (kT/2\pi m_{e2})^{1/2} \quad (48)$$

La caractéristique  $I(V_a)$  est la même que dans le cas des deux semi-conducteurs de type n en changeant les signes de  $J$  et  $V_a$ , c'est la tension négative qui correspond au sens passant (Figure I-9).

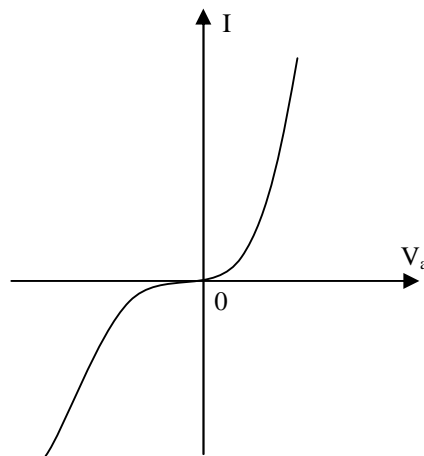


**Figure I-9 :** Hétérojonction  $SC_1(p) - SC_2(n)$

Si  $N_{a1} \gg N_{d2}$ , la charge d'espace se développe essentiellement dans le semi-conducteur2 ainsi que la tension de polarisation. Le courant d'électrons s'écrit :

$$J_e = J_{es} (e^{eV_a/kT} - e^{-\xi eV_a/kT}) \tag{49}$$

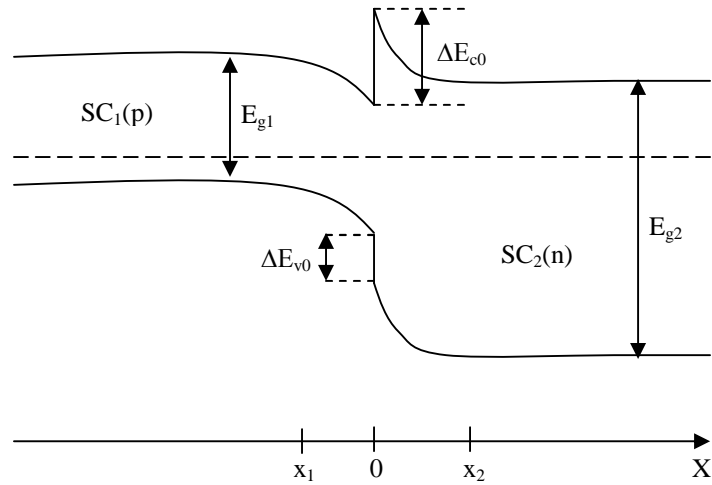
L'allure de la caractéristique est représentée sur la figure (I-10).



**Figure I-10:** Caractéristique  $I(V_a)$  d'une hétérojonction (p/n) ( $N_{a1} \gg N_{d2}$ ).

**I-4.2 Courant de diffusion :**

Si on considère l'hétérojonction (p/n) représentée sur la figure (I-11), les deux semi-conducteurs sont en régime de déplétion.



**Figure I-11** : hétérojonction p-n.

En raison du fait que la forte discontinuité apparaît sur la bande de conduction et que la bande de valence est pseudo continue, la hauteur de barrière au niveau de la bande de valence réduit à zéro la diffusion des trous du semi-conducteur1 vers le semi-conducteur2. Seuls les électrons peuvent diffuser du semi-conducteur2 vers le semi-conducteur1. Dans la mesure où le courant est limité par la diffusion d'électrons du semi-conducteur2 vers le semi-conducteur1, ce courant est donné par  $J_e(x_2)$  ; si on néglige la recombinaison des électrons dans la zone de charge d'espace on peut écrire  $J_e(x_2) = J_e(x_1)$ , ainsi le courant est donné par :

$$J = J_e(x_1) = (eN_{d2}D_n/L_n)e^{-eV_d/kT}(e^{eV_a/kT} - 1) \quad (50)$$

$$J = J_s(e^{eV_a/kT} - 1) \quad (51)$$

Avec

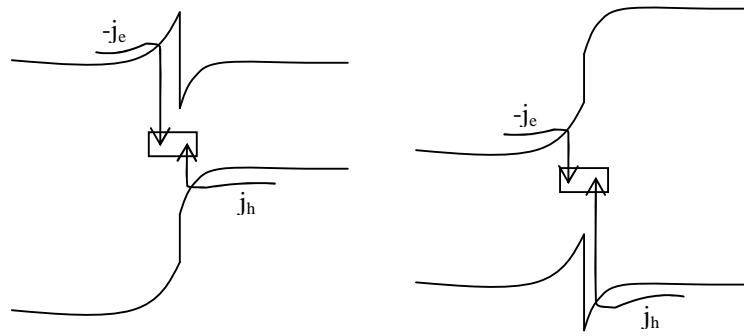
$$J_s = (eN_{d2}D_n/L_n)e^{-eV_d/kT} \quad (52)$$

En résumé, on obtient la même expression du courant dans le modèle de l'émission thermique des porteurs et dans le modèle de la diffusion.

### I-4.3 Courant de recombinaison

La présence d'états d'interface augmente la vitesse de recombinaison à l'interface et localise pratiquement à ce niveau l'essentiel des recombinaisons (Figure I-12).

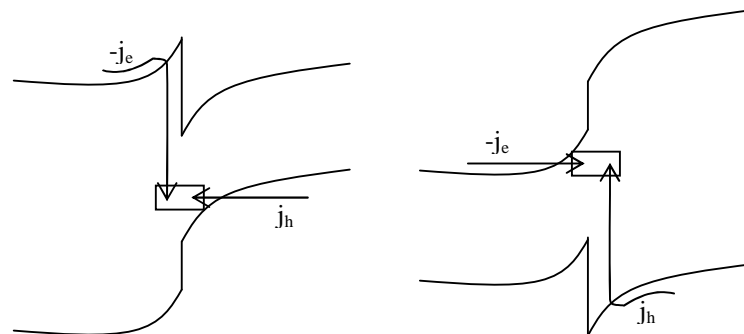




**Figure I-12 :** Courant de recombinaison.

#### I-4.4 Courant tunnel

Enfin les états d'interface et l'effet tunnel peuvent se combiner pour donner naissance à un processus plus complexe. Il se produit un effet tunnel entre une bande et un état d'interface suivi d'une recombinaison entre l'autre type de bande et cet état d'interface. Le processus est représenté sur la figure (I-13).



**Figure I-13 :** Courant tunnel recombinaison.

*En Conclusion*

*Dans ce chapitre nous avons présenté l'étude théorique des hétérojonctions, ainsi nous avons analysé le diagramme énergétique et la hauteur de barrière dans une hétérojonction. Ensuite nous avons entamé l'hétérojonction polarisée, et les différents mécanismes de conduction dans cette dernière.*

*Chapitre II :*  
*Dépôt des Couches minces*

## II - INTRODUCTION:

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

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

Leurs conductivités peuvent être contrôlées par l'ajustement des paramètres d'élaboration et au moyen d'un dopage par des impuretés, habituellement celles des éléments III du tableau périodique (Ga, In, ou Al). Les couches minces de ZnO et de ZnS peuvent être aussi bien employées en tant que capteurs acoustiques [13] ou comme électrodes transparentes dans la fabrication des piles solaires [14], des cellules solaires [15], des capteurs piezoélectriques [16], des sondes à gaz [17] et des diodes laser [18].

### II-1 Propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO):

#### II-1-1 Propriétés cristallographiques :

Les semi-conducteurs II-VI, excepté le CdO, cristallisent soit dans la structure Sphalerite (cfc) soit dans la structure Wurtzite (hexagonale).

L'oxyde de Zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif, Il se présente sous forme de minéral [19].

Du point de vue cristallographique, le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaboration :

- (i) la structure hexagonale, stable dans les conditions normales.
- (ii) la structure cubique, qui est instable, et qui apparaît sous des pressions élevées [20] .
- (iii) la structure Rock-Salt qui apparaît sous des pressions très élevées.

Par conséquent le ZnO cristallise selon la structure la plus stable ; c'est à dire la structure wurtzite ; cette dernière (Figure II-1) peut être décrite en tant que deux réseaux HC [21,22] qui sont insérés l'un dans l'autre. Le réseau d'oxygène est déplacé d'une fraction de 0.38 de la

taille d'une cellule d'unité dans la direction  $c$ . Ce déplacement est effectué par rapport au réseau Zn.

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

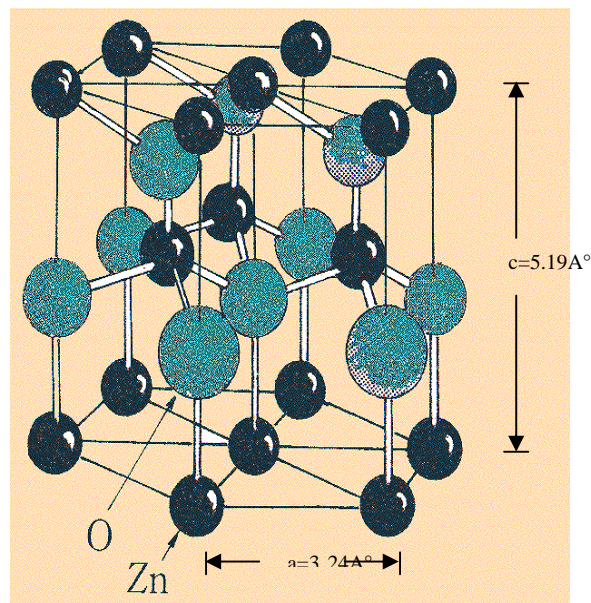
$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/3).$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8).$$

Le tableau (II-1) illustre quelques propriétés de ces deux structures.

**Tableau II-1 : Propriétés des deux structures cristallines de ZnO**

Structure cristallographique	Structure Wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseaux ( $\text{Å}^\circ$ )	$a = 3.24$ $c = 5.20$	$a = 4.28$
Coordinance ( $z$ )	2	4
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	5.7	6.9
Conditions d'apparition	Pression atmosphérique	Haute pression $p \geq 100$ Kbar



**Figure II.1 : La structure cristalllographique du ZnO [23].**

### II-1-2 Propriétés électriques :

La figure II-2 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [24], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, elle peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.3eV et 3.4 eV [25,26]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi-conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$   $\Omega$ .cm) [27]. En général, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stoechiométrie peut être due aux lacunes d'anions [28] ou à un excès de cations en position interstitielle [29].

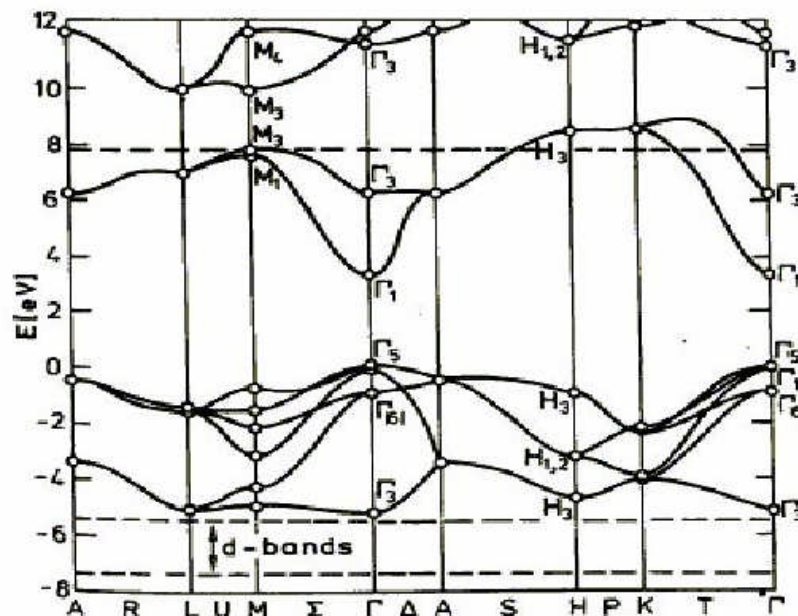


Figure II.2 : Structure des bandes d'énergie de ZnO[30].

**Le tableau (II-2) :** Regroupe quelques propriétés électriques de ZnO

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	3.4±0.02
Type de conductivité	N ou p
Masse effective des électrons	0.28 m <sub>0</sub>
Masse effective des trous	0.6 m <sub>0</sub>
Densité d'états dans BC	3.71 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
Densité d'états dans BV	1.16 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
Résistivité maximale	10 <sup>6</sup> Ω.cm
Résistivité minimale	10 <sup>-1</sup> Ω.cm

**II-1-3 Propriétés optiques :**

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [31]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [32,33]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [34,35]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [36].

**Tableau (II-3) :** Quelques propriétés optiques de ZnO

Coefficient d'absorption	10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup>
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 -1.9
Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Transmittance (visible)	80% - 90%

### II-1-4 Les principaux avantages de ZnO :

Les principaux avantages de ZnO sont les suivants :

- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ . parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparés a 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ Gpa}$  (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

## II-2 Propriétés générales de sulfure de zinc(ZnS):

### II-2-1 Propriétés cristallographiques : Structure de blende ZnS

Le Sulfure de Zinc (ZnS) cristallise en plusieurs polytypes, les deux principaux étant la sphalérite et la wurtzite.

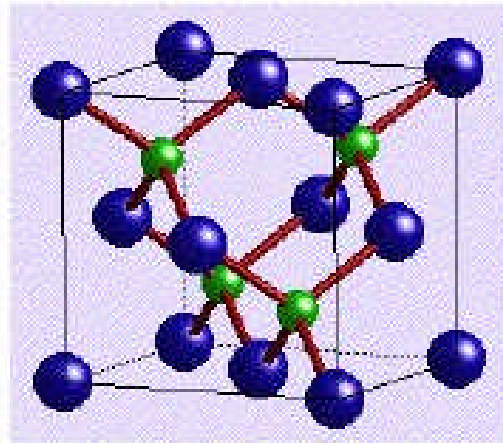
La sphalérite est le polytype ZnS-3C stable dans les conditions ambiantes. Cubique, de groupe d'espace F43m. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS figure (II.3), dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes : quatre atomes de S dans les positions : (0,0,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2) ; (1/2,1/2,0) et quatre atomes de Zn dans les positions : (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/4).

Tout atome possède un entourage de quatre atomes de l'autre espèce (constituant) placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance  $\frac{\sqrt{3}}{4} a$ .

Tout atome est entouré de 12 atomes de la même sorte dans la deuxième sphère de coordination, ces derniers se trouvent à une distance de  $\frac{1}{\sqrt{2}} a$  de l'atome considéré.



Une caractéristique importante de la structure de la blende est dépourvue de centre d'inversion



**Figure II.3 :** Structure de blende de ZnS

La wurtzite est le polytype ZnS-2H stable seulement à haute température (au dessus de 1020°C). Toutefois, on le trouve toujours comme forme métastable à basse température dans la zone de réduction, où sa formation est influencée par le pH. La wurtzite cristallise en formes différentes de couleur jaune, lamelles, prismes, pyramides. Hexagonale, de groupe d'espace P6mm. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS (fig.II.4), les deux atomes de Zn occupent les positions : (0, 0, 0) ; (1/2, 2/3, 1/2) et les deux atomes de S occupent les positions : (0, 0, u) et (1/2, 2/3, 1/2+u) avec  $u \approx 3/8$ . Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés au sommets d'un tétraèdre, l'un se trouve à une distance égale à  $uc$

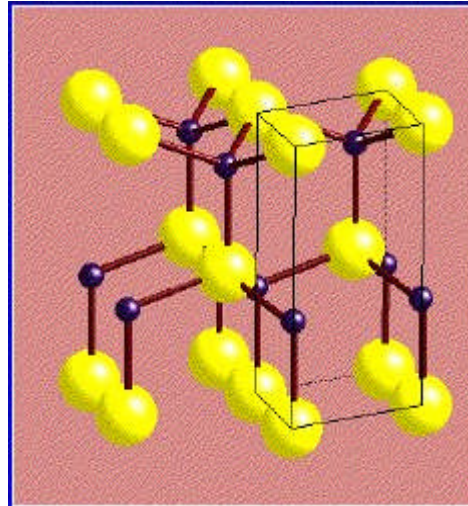
et les autres à des distances égales à  $\left[ \frac{1}{3}a^2 + c^2 \left( u - \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ .

Autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination. Les cristaux à structure wurtzite n'ont pas de centre de symétrie.

Il existe une corrélation étroite entre les structures zinc blende et la wurtzite qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé:

$$a (\text{hexagonal}) = \frac{1}{2}(\sqrt{2}a) (\text{cubique}) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}a \right) (\text{cub}).$$

$$c \text{ (hexagonal)} = \left(2 \frac{\sqrt{3}}{3}\right) a \text{ (cubique)} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) a \text{ (cub)} [37].$$



*Figure II-4 : Structure de wurtzite de ZnS*

### **I.2.2. Propriétés électriques :**

En général, le ZnS est un semi conducteurs de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi jusqu'à à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et à la non stoechiométrie de la composition. Le dopage des cristaux ZnS et possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc, donne un comportement de type n.

La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

Le ZnS non dopé a une résistivité très élevée ( $\sim 70000 \Omega\text{cm}$ ). Olsen et al [38] ont trouvé une résistivité plus faible que  $0.64 \Omega\text{cm}$  en couches minces. Le ZnS peut être dopé soit un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In [39].

### II-2-3 Propriétés optiques

Le ZnS est un semi conducteur à gap direct [40] comme ZnO (voir la figure II.2), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de  $3.65\text{eV}$  [41], lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. Cette valeur de bande interdite peut varier, suivant le mode de préparations et le taux de dopage, entre  $3.65$  et  $3.7 \text{ eV}$ . Ce dernier est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn, ...etc, donne un comportement de type n. La transparence optique du ZnS dans les régions visibles et proche de l'infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.65 \text{ eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet.

### II.2.2 : Les principaux avantages du ZnS

Les principaux avantages de ZnS sont les suivants :

- Non toxique pour l'environnement.
- Le gap du ZnS est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevés d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante [42].
- Une énergie de liaison d'exciton relativement élevée ( $34 \text{ meV}$ ).
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ Gpa}$  (indique la stabilité de cristal), par exemples :  $18.35$  pour ZnSe,  $32.60$  pour la GaAs,  $51.37$  pour le silicium.
- Indice de réfraction élevée ( $2.35$ ) [43].

### II-3 Technique de dépôt:

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance

de la demande industrielle de matériaux en couches minces. parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier: isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,...,leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical [44]. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues :

- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [45]
- La pulvérisation cathodique (sputtering) [46]
- Sol gel [47].
- Ablation laser [48]
- Spray ultrasonique.

Cette dernière est une alternative relativement simple qui utilise des moyens simples et non coûteux [49,50]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

### **II-3-1 Spray ultrasonique :**

#### **II-3-1-1 Principe général du procédé spray :**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [51]. L'expérience peut être réalisée à l'air [52], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [53].

La description de la formation des films par la méthode Spray ultrasonique peut être résumé comme suit:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction pyrolytique.

### **II-3-1-2 Solutions de départ (source) :**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [54]. L'eau distillée ou l'alcool sont souvent employés comme dissolvant.

Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [55].

La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre.

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [54].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat.

Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [53].

### **II-3-1-3 Génération de gouttelettes (transport) :**

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminés à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [51,54].

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : ultrasonique, par gravitation, etc.

### **II-3-1-4 Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (350-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [56].

**II-3-1-5 montage expérimental utilisé :**

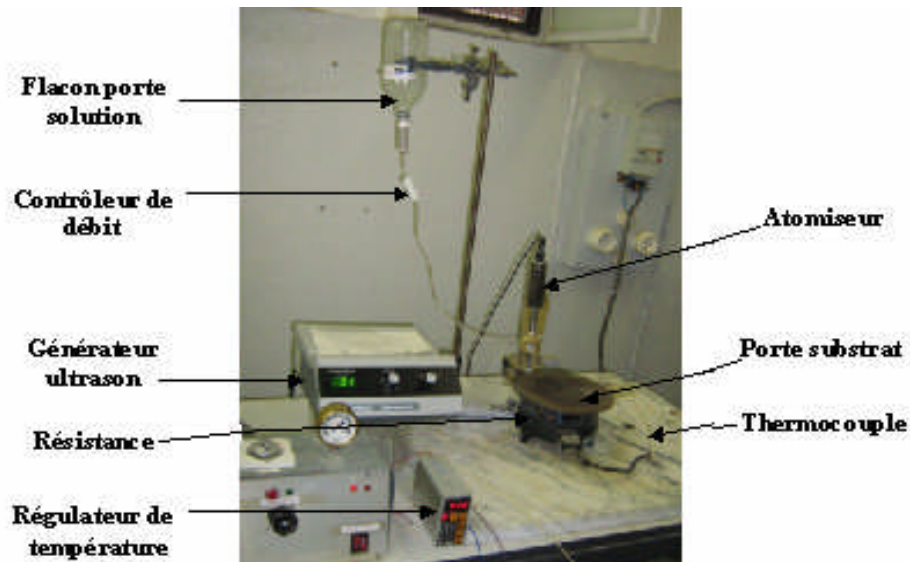
Les éléments constituant le dispositif de dépôt par la technique Spray ultrasonique (Figure II-5) sont :

- 1-** Un générateur ultrason de 40 KHz
- 2-** Un atomiseur (nozzle).
- 3-** Le jet.
- 4-** Substrat.
- 5-** Porte substrat
- 6-** Résistance.
- 7-** Flacon porte solution.
- 8-** Contrôleur de débit.
- 9-** Thermocouple.
- 10-** Régulateur de température.

Le générateur ultrason à fréquence de 40 KHz permet de transformer la solution au niveau du bec en un jet de gouttelettes très fines de 40 $\mu$ m de diamètre qui est situé sur la partie inférieure du cylindre. L'ensemble est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Le porte substrat, est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromele-alumel).

Le flacon porte solution alimente à faible débit le dispositif d'atomisation.



*Figure II.5 : Photo du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.*

### II-3-2 Préparation du dépôt ZnO:

L'acétate de Zinc dihydraté  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  a été employé comme produit source avec une concentration de 0.1M, le méthanol a été employé comme solvant, les sources des dopants de ZnO sont  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ ,  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$  et  $[Cl_3In]$ , le rapport molaire du dopant varie de 2 à 6%. Les couches ont été déposées à une température de  $350^\circ C$  pendant dix minutes. Le tableau II-5 illustre les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO dopé et non dopé.

### II-3-3 Préparation du dépôt de ZnS:

Pour le dépôt de ZnS : nous avons utilisé trois solutions : Acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ), Nitrate de Zinc ( $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ ), et Chlorure de Zinc ( $ZnCl_2$ ), ayant chacune une molarité de 0.1 M ; à ces solutions on a rajouté la thiourée de molarité 0.05. Ces solutions sont généralement utilisées pour le dépôt de ZnS. Le tableau II-6 illustre les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnS.

Tableau II.5 : tableau récapitulatif des conditions expérimentales de 3 séries de dépôts

Echantillon		Solution	Source du dopant	Concentration Du dopant en %	Quantité de solution (ml)	Temps de dépôt
Série1	E0	Acétate De Zinc	$Al_2(SO_4)_3$	2	20	10mn
	E1			4		
	E2			6		
Série2	E3	Acétate De Zinc	$Al_2(NO_3)_4$	2	20	10mn
	E4			4		
	E5			6		
Série3	E6	Acétate De Zinc	$Cl_3In$	2	20	10mn
	E7			4		
	E8			6		

Tableau II-6 : récapitulatif des conditions expérimentales du ZnS

Echantillon		Solution	Thiourée	Quantité de solution (ml)	Température en (°C)	Temps de dépôt
Série4	E9	Acétate De Zinc	0.05	20	250	10mn
	E10				300	
	E11				350	
Série6	E12	Chlorure De Zinc	0.05	20	250	10mn
	E13				300	
	E14				350	



### **II-3-4 Préparation du substrat :**

#### **II-3-4-1 Nettoyage de surface:**

Il est primordial de bien nettoyer la surface du substrat avant le dépôt de la couche mince car la moindre impureté induira des défauts dans la couche.

Les contaminations de surface qui peuvent être présentes se classent en trois formes typiques : moléculaires, ioniques et atomiques. Le premier type de contamination regroupe toute sorte de cire, résine et de graisse naturelle ou synthétique, créées pendant les opérations mécaniques de découpe et polissage des plaquettes. Ils peuvent être aussi déposés par les graisses de la main ou durant l'exposition du substrat à l'air ambiant, ou pendant le stockage.

La présence des contaminants organiques sur les surfaces introduit une dérive importante des caractéristiques physiques des structures et les éléments organiques insolubles dans l'eau tendent à rendre les surfaces hydrophobes, gênant l'élimination des impuretés ioniques ou métalliques absorbés et également l'opération de dépôt.

Les impuretés ioniques peuvent être générées lors du décapage chimique et après rinçage prolongé à l'eau ; ces contaminations sont nuisibles à cause de leurs possibilités de déplacement sous l'effet d'un champ électrique ou à haute température.

Enfin, les contaminations atomiques sont présentes sous forme de métaux lourds tel que (Au, Ag, Cu...) ou sous forme de complexe, leur élimination nécessite généralement un agent réactant qui permet leur décomposition de l'état complexe à l'état ionique. La présence de ces contaminants peut affecter sérieusement la durée de vie des porteurs de charges.

#### **II-3-4-2 Nettoyage de surface du substrat en Verre:**

Le nettoyage du verre qui est utilisé comme substrat pour la déposition des couches minces semi-conductrices a pour but d'éliminer les impuretés moléculaires et ioniques. Nous procédons de la façon suivante

- Nettoyage dans un solvant organique
  - Acétone
- Capter les ions alcalines
  - HCl à 10%
- Rinçage à l'eau dés ionisée dans un bain à ultrason
- Rinçage à l'eau dés ionisée dans un bain à ultrason

### **II-3-4-3 Nettoyage de surface du substrat en silicium:**

Le silicium monocristallin qui est utilisé comme substrat pour la déposition des couches minces ZnO et ZnS afin d'obtenir l'hétérojonction est nettoyé de la même façon que le substrat verre mais en plus il est attaqué par une solution d'attaque  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$  afin d'éliminer la couche très mince de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) (oxydation natif) et de retrouver le type original de matériau de base. Il est ensuite utilisé immédiatement après rinçage à l'eau désionisée et séchage.

### **II-3-5 Procédure de dépôt**

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrats au dessus d'un élément chauffant (résistance) contrôlé par un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrats est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour le dépôt. Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution ainsi que l'amplitude et le type de pulsation ultrasonique (dans notre travail nous avons utilisé des pulsation continues), des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé permettant ainsi l'activation de la réaction chimique entre les composés. les éléments volatiles s'évaporent à cause de la réaction endothermique tandis que les deux composés réagissent entre eux pour former la couches mince. A la fin du dépôt, les substrats sont refroidit sur le porte substrat jusqu'à la température ambiante.

## **II-4 Caractérisation des dépôts :**

### **II-4-1 Diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline et d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches de ZnO et ZnS [57, 58]

L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les

positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase cristalline constitutive de l'échantillon.

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière systématique sur toutes les couches. Ces études ont été réalisées par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre (ADVANCE/D8); Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

#### II-4-1-1 Taille des grains :

A partir des spectres donnés par diffraction des rayons X, et en se servant de la relation de Scherrer [59] :

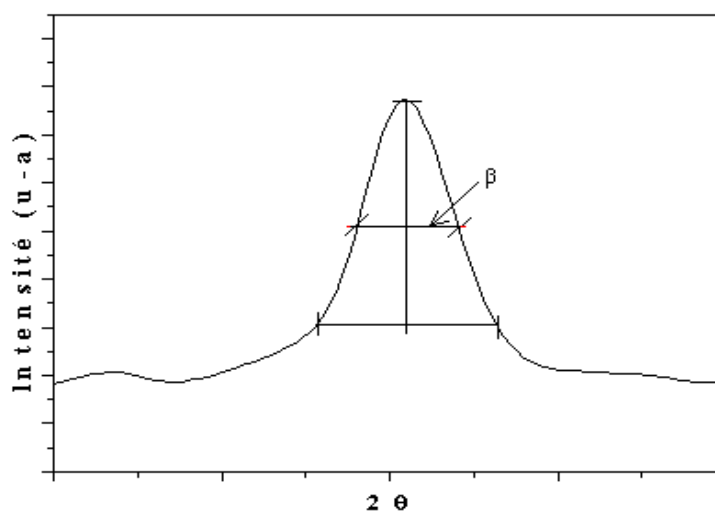
$$D = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

D : Taille moyenne des grains dans l'échantillon

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X utilisés

$\theta$  : Angle de diffraction

$\beta$ : Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (Figure II-6)



**Fig.II-6:** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X

### **II-4-2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :**

Le principe de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est basé sur l'interaction rayonnement – matière. Le rayonnement est un faisceau d'électrons venant frapper l'échantillon, provoquant plusieurs phénomènes, dont :

- L'émission d'électrons secondaires.
- La rétrodiffusion d'une partie des électrons primaires.
- L'émission des rayons X.
- L'émission de photons.

Tous ces phénomènes sont interdépendant et sont tous tributaires de la topographie, du nombre atomique et de l'état chimique de l'échantillon.

Les échantillons isolants sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique.

Etant donné qu'un élément lourd, tel que l'or par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image.

Les études de la composition chimique des échantillons ont été réalisées par l'analyse X à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM.

#### **II-4-2-1 Analyse X :**

Cette technique, couplée au MEB, est basée sur l'interaction rayonnement /matière. Elle se fait à l'aide de spectromètre capable de détecter et de traiter les rayonnements X émis par l'échantillon, quand ce dernier est soumis à un rayonnement très énergétique. Cette technique est désignée de deux manières différentes selon le paramètre d'analyse utilisé : soit W.D.S (Wave length Dispersive Spectrometry) lorsque l'analyse est effectuée en fonction de la longueur d'onde ; soit E.D.S (Energie Dispersive Spectrometry) lorsque l'analyse est effectuée en fonction de l'énergie [60]. Dans les deux cas, l'analyse X fonctionne en sonde fixe et permet de donner des profils de compositions, ainsi que la répartition des éléments détectés.

L'étude par l'analyse X a été faite au laboratoire (LMDM), sur un appareillage couplé MEB-Analyse X travaillant en énergie dispersive (EDS), de marque RONTEC. Le traitement des données se fait à l'aide d'un logiciel RONTEC Edwin NT.

Le dispositif (EDS) est constitué d'un détecteur solide refroidi à l'azote liquide, connecté à un ensemble électronique d'amplification, discrimination et comptage. Les photons X émis par l'échantillon, percutant le cristal détecteur (Silicium dopé au lithium), créent un nombre de paires électron-trou proportionnel à leur énergie incidente. Un analyseur multicanal permet d'afficher l'histogramme des événements détectés, classés en fonction de leurs nombre (en ordonnée : coups par secondes), et de leur énergie de 0 à 40 Kev (en abscisse). Connaissant les énergies auxquelles correspond les pics du spectre enregistré, un programme d'identification fournit la composition élémentaire et les proportions de tous les éléments constituant le matériau analysé.

### **II-4-3 Caractérisation optique des dépôts :**

Les propriétés optiques des films de ZnS et ZnO dopé et non dopé ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de longueurs d'ondes 200-800 nm.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type Shimadzu (UV-3101 PC) travaillant dans la gamme UV-VIS-NIR. Nous avons enregistré des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer l'épaisseur du film, ainsi que ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

#### **II-4-3-1 Mesure de la transmittance**

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de

déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

### II-4-3-2 La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont effectuées. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (200-800nm) (figure II.6).

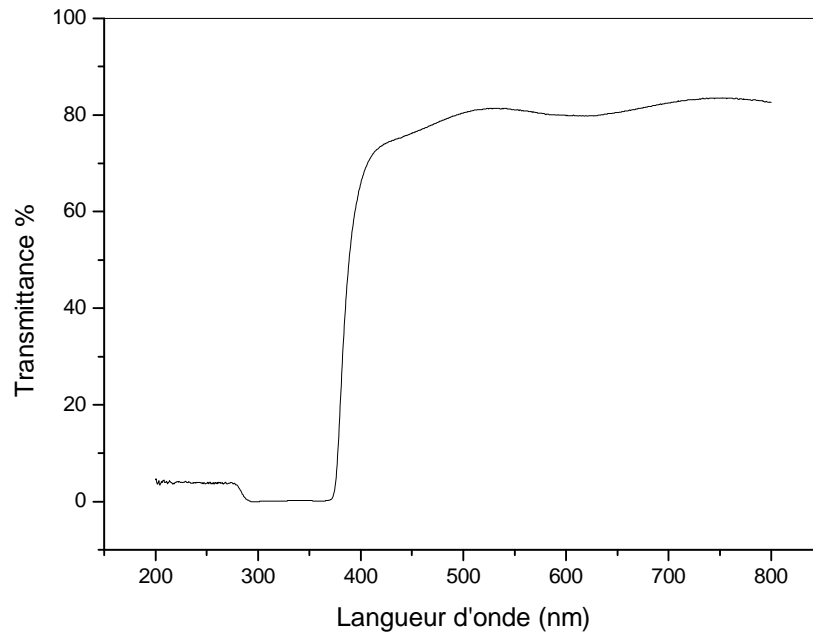
### II-4-3-3 Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [61].

Pour la mesure de la transmittance, nos couches de ZnS et ZnO ont été déposées sur des substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge est utilisé dans le faisceau de référence du spectrophotomètre a été utilisé Pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance de la couche mince, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure II.6, où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine des grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique. Notons que pour les couches étudiées (ZnO et ZnS), ce domaine se situe dans la transition visible-UV.



**Figure II.6 :** Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

**a) Epaisseur de la couche :**

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , Les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.7), l'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [62] :

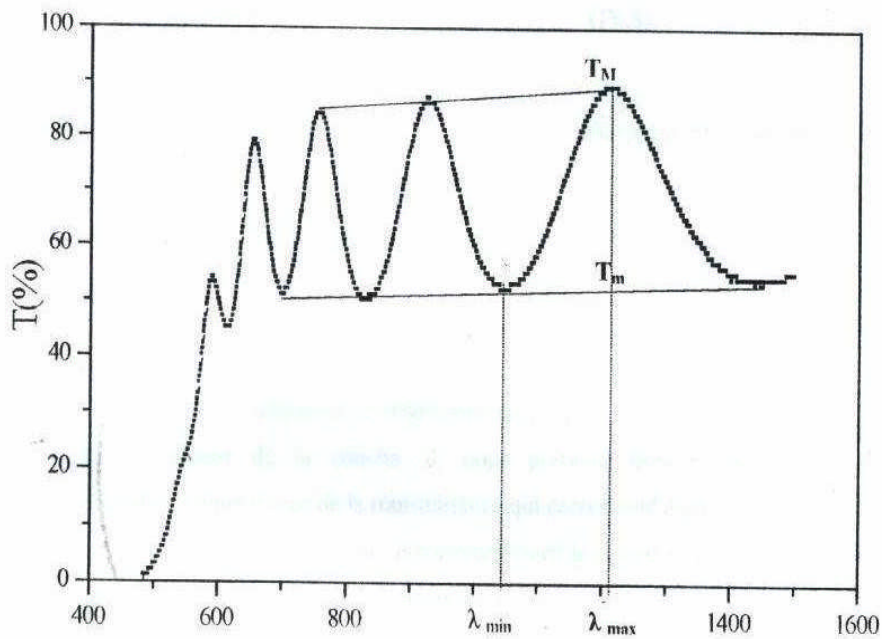
$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (2.1)$$

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

$$n_{12} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (2.2)$$

Où  $S$  est l'indice de réfraction du substrat et  $N_{12}$  peut être calculé par la relation :

$$N = 2S \cdot \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (2.3)$$



**Figure II.7 :** Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur

### b) Coefficient d'absorption :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance  $T$  en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [63].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.4)$$

Ou

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} \quad (2.5)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (2.6)$$

et si l'on exprime  $T(\lambda)$  en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (2.7)$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [64] :

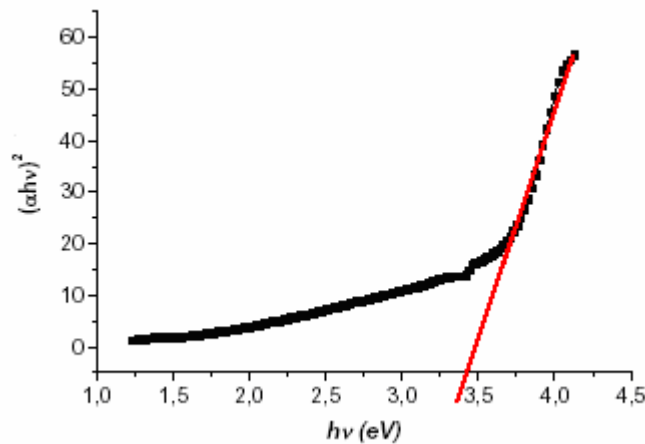


### c) Détermination du seuil d'absorption optique

Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), la relation reliant le coefficient d'absorption  $\alpha$  à l'énergie des photons  $h\nu$  est :

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (2.8)$$

Où B est une constante et  $E_g$  définit le seuil d'absorption optique, [65,66]. La représentation graphique de  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie (figure II-8), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique  $E_g$ .



**Figure II.8 :** Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$

## II-5 Mesure électrique:

### II-5-1 Préparation des contacts:

Pour pouvoir caractériser l'hétérojonction du point de vue électrique il faut la relier au circuit extérieur de mesure. Pour cela, il est nécessaire de réaliser, par métallisation des contacts ohmiques aux bornes de l'hétérojonction.

La métallisation de la face avant (dépôt ZnS et ZnO) a été réalisé dans un pulvérisateur (EDWARDS) par la déposition d'une couche d'or sous forme d'un plot, par contre du côté

Silicium toute la face a été métallisée; Le contact en or obtenu sur les deux faces est ohmique.

### II-5-2 Mesure des caractéristiques C(V)

Pour relever la caractéristique de la capacité en fonction de la tension, nous avons utilisé un C(V)-mètre de type KEITHLE 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 (100KHz ou 1MHz).

Les échantillons à tester sont placés dans une boîte métallique connectée au C(V)-mètre par des câbles coaxiaux.

A partir de ces caractéristiques ( $1/C^2$ ) on peut déterminer les paramètres électriques suivants:

- La tension de diffusion  $V_d$  est calculée à partir de la relation:

$$V_d = V_i - kT/q$$

Ou  $V_i$ : est l'intersection avec l'axe des tensions

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

### II-5-3 Mesure des caractéristiques I(V):

Pour le relevé du courant en fonction de la tension, 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 visualiser 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 faite à l'ombre et à température ambiante.

#### *En Conclusion :*

Dans ce chapitre nous avons présenté, en première partie, les propriétés générales de ZnO et ZnS tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, ainsi que les multiples applications. En deuxième partie nous avons présenté le mode de préparation des échantillons et la technique de dépôt avec les différentes méthodes de caractérisation, en l'occurrence DRX, MEB, UV-Visible, I(V), et C(V).



### III Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique de spray ultrasonique ainsi que la structure hétérojonction. Plusieurs paramètres tels que la température de substrat, la concentration du dopant, le type de solution précurseur ont été investis afin d'optimiser cette technique. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques des films seront présentées dans la première partie. Les propriétés électriques  $I(V)$  et  $C(V)$  dans la deuxième partie.

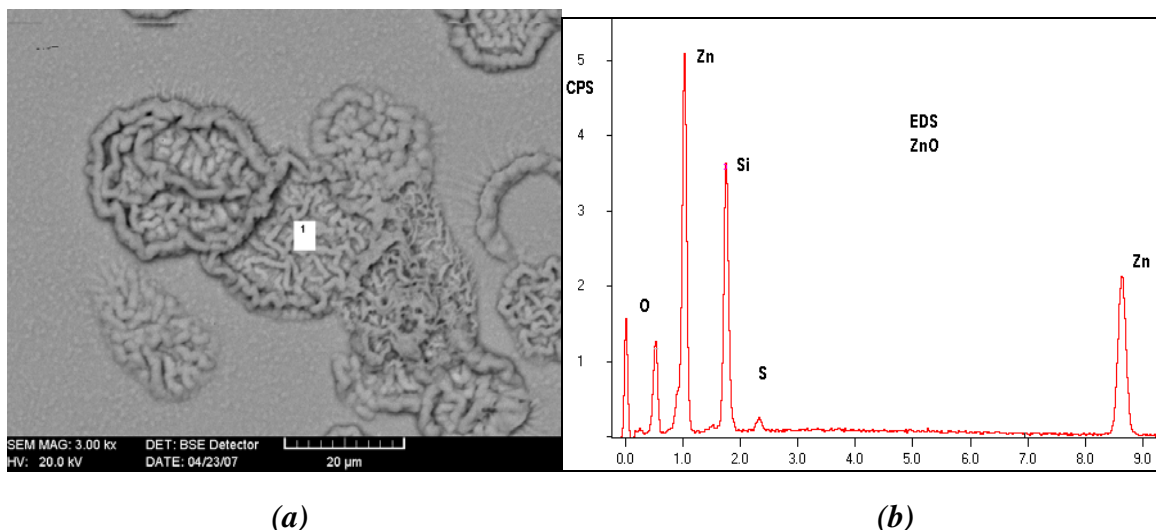
Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques faisant appel à la diffraction des rayons X, ainsi qu'à diverses autres méthodes physiques, que ce soit pour déterminer la composition, ou pour étudier les autres propriétés physiques (optiques et électriques). Les méthodes de caractérisation employées ont été présentées dans le chapitre II.

#### III-1 CARACTERISATION DU DEPOT :

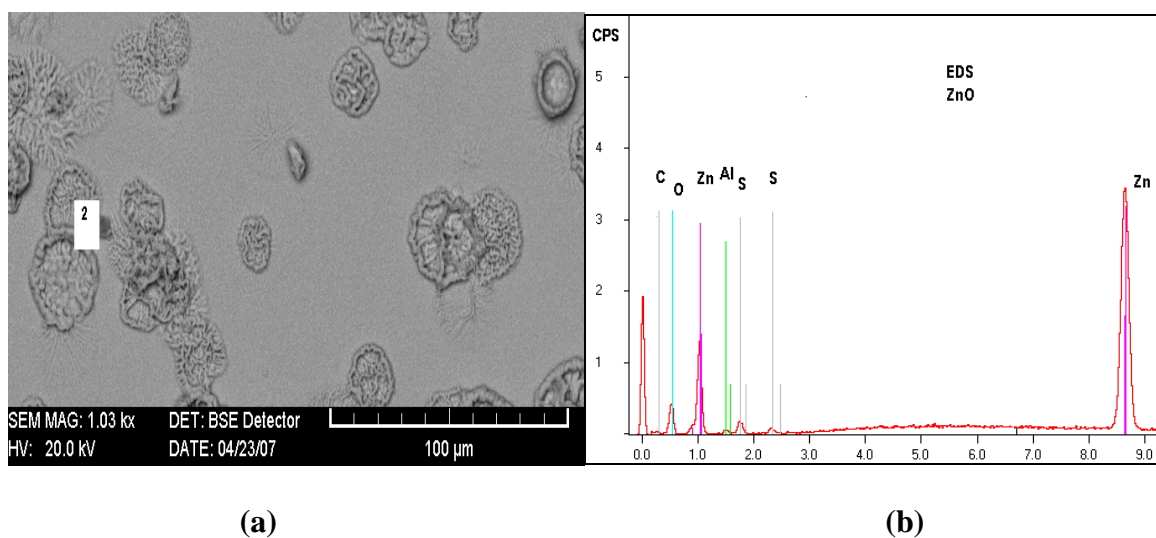
##### III-1-1 Morphologie et analyse X :

Les Figures (III-1-a, III-2-a) représentent la micrographie des films d'oxyde de Zinc (ZnO) déposé sur un substrat au Silicium. Comme on peut le voir la surface est entachée d'îlots sous forme de disque. Ces derniers sont dus à l'impact des dernières gouttelettes durant la croissance des films. La taille de ces disques s'élargissent au fur et à mesure que la réaction en surface se poursuit pour se dissoudre complètement dans la matrice qui forme le film. Les nervures à l'intérieur des disques peuvent être dues à la dynamique du liquide lors de l'impact de la gouttelette avec la surface ou bien elle peut être due à l'exodiffusion des produits volatils suite aux réactions chimiques en surface.

Afin de déterminer la composition chimique de couche mince ZnO obtenus ; nous avons effectué une analyse EDX aux points 1 et 2. Les spectres obtenus, correspondant à la charge accumulée (CPS) pour chaque élément en fonction de l'énergie (KeV), sont représentés sur les Figures (III-1-b et III-2-b). Les résultats obtenus grâce au traitement par logiciel Ronteg. Edwin, sont portés sur le Tableau III-1. La composition chimique varie légèrement d'un point à un autre, avec un rapport stoechiométrique (O/Zn) de 3 pour le film dopé et 2 pour le film intrinsèque.



**Figure III.1 :** Micrographie MEB et Spectre d'analyse X de la couche mince ZnO non dopé sur le substrat en Si



**Figure III.2 :** Micrographie MEB et Spectre d'analyse X de la couche mince ZnO dopé Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sur le substrat en Si

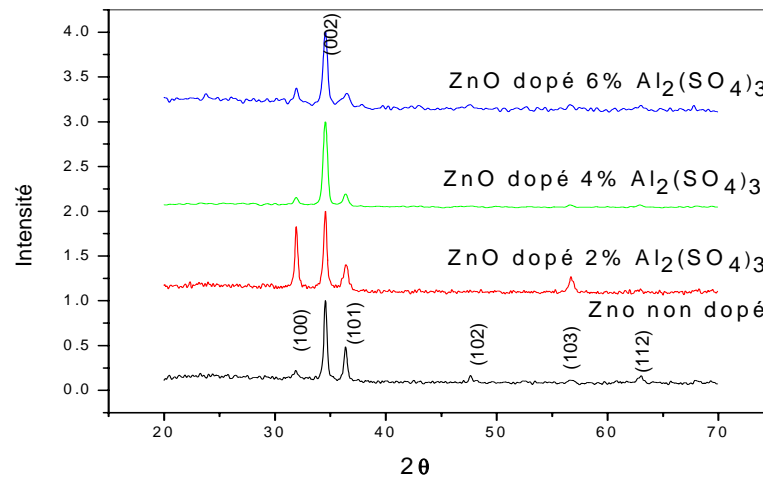
Point	Pourcentage en poids (%)						Pourcentage atomique (%)						O/Zn
	C	O	Zn	Si	S	Al	C	O	Zn	Si	S	Al	
1	0	22.62	59.67	22.63	0.76	0	0	46.53	28.04	24.65	0.77	0	1.65
2	3.67	29.33	42.59	20.44	0.91	3.06	8.35	50.21	17.83	19.72	0.767	3.095	2.81

**Tableau III.1 :** La composition chimique de la couche mince ZnO dopé Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sur le substrat en Si

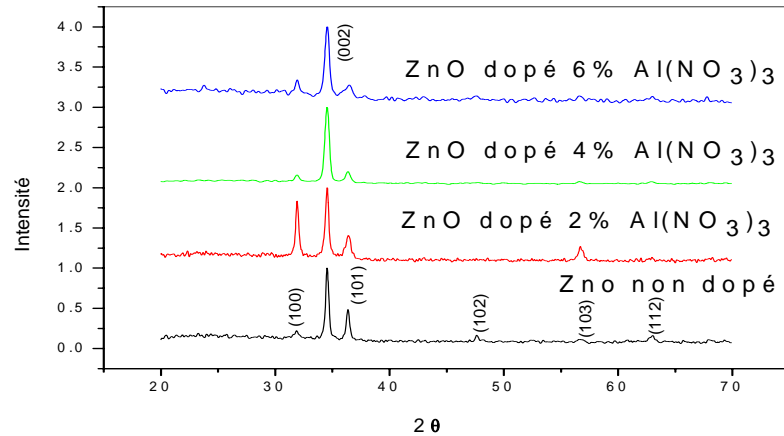
L'excès d'oxygène dans nos films provient de l'adsorption de la vapeur d'eau en surface des films. Il est bien admis que les couches de ZnO ont cette propriété de forte adsorption [67], cette dernière est d'autant plus importante quand la morphologie de la surface est rugueuse, ceci offre une plus grande surface d'interaction.

### III-1-2 Etude par diffraction X :

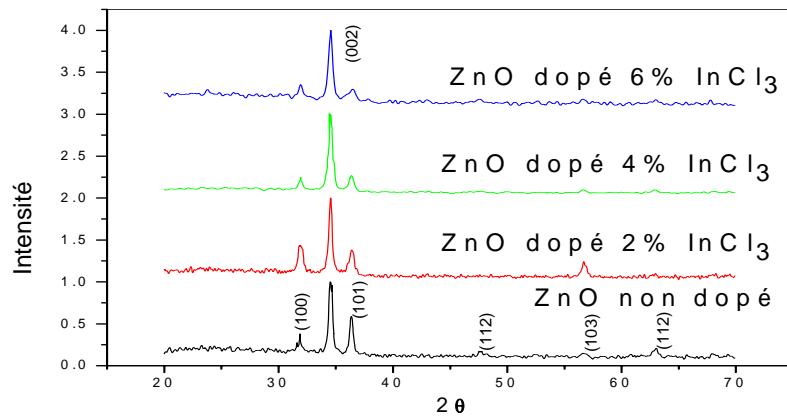
Les figures (III-3 ; III-4 et III-5) représentent les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pour différents pourcentages de concentration pour les trois dopants. Dans l'ensemble des films, nous n'avons pas observé d'orientation préférentielle, mais plutôt trois directions: [002], [100] et [101] avec des intensités variables. Le pic relatif à l'orientation [002] est plus intense. Ce dernier diminue progressivement pour devenir du même ordre des pics des autres orientations. Cependant, nous avons noté la disparition de l'orientation préférentielle dans les films préparés avec un taux de dopage de 2% et ceci quelque soit la source du dopant. Au delà de 2% la structure des films reprend l'aspect courant, c'est dire la réapparition de l'orientation préférentielle suivant le plan (002).



*Figure III-3 : Spectres de diffraction X du ZnO dopé par  $Al_2(SO_4)_3$*



**Figure III-4 :** Spectres de diffraction X des couches minces ZnO dopé par  $Al(NO_3)_3$



**Figure III-5 :** Spectres de diffraction X des couches minces ZnO dopé par  $InCl_3$

### III-1-3 Etude des contraintes :

Durant la croissance du film la température du substrat influe sur la mobilité des atomes en surface. Si la température du substrat est élevée ; les atomes arrivant en surface auront suffisamment d'énergie pour se déplacer sur le substrat afin de trouver un site favorable. Ce qui se traduit par une meilleure organisation dans le film préparé avec des températures élevées. L'oxygène provoque une distorsion du réseau ce qui est à l'origine de l'augmentation du paramètre de maille en revanche, Ces résultats sont en parfait accord avec la variation de la concentration de l'oxygène dans l'analyse X ou avons trouvé un rapport stoechiométrique variant entre 1.6 à 2.8 pour une température de dépôt de 350°C indiquant ainsi la facilité de déplacement de l'oxygène.

La comparaison du diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille : dans le cas de ZnO, la distance inter réticulaire des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  est calculée au moyen de la relation de Bragg :

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

La relation reliant les distances inter réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$1/d_{hkl}^2 = [(4/3)(h^2+hk+k^2) + l^2(a/c)^2]/a^2 \quad (\text{III.2})$$

Pour les plans (002),  $h = k = 0$  et  $l = 2$

Donc  $C = 2 d_{hkl} = 5.20 \text{ \AA}$

La comparaison de la valeur obtenue pour le paramètre de maille C avec la valeur théorique ( $C_0 = 5.12 \text{ \AA}$ ) [68] donne les informations sur l'état de contrainte dans la couche considérée.

L'effet de contrainte se traduit sur le diffractogramme par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille  $C_0$  pour un cristal de ZnO non contraint devient C pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [69, 70] :

$$\sigma = [2c_{13} - c_{33}(c_{11} + c_{12})/c_{13}]e_{zz} \quad (\text{III-3})$$

$$(c_{33})_{\text{film}} = 0.99c_{33}/(1 - e_{zz}) \text{ et } e_{zz} = (c_0 - c)/c_0 \quad (\text{III-4})$$

Avec  $C_{11} = 209.7$  ;  $C_{12} = 121.1$  ;  $C_{13} = 105.1$  et  $C_{33} = 210.9 \text{ Gpa}$  [71]

Les contraintes obtenues sont de l'ordre de 0.1 à 0.12 GPa. Le signe des contraintes est positif indiquant que ces contraintes sont de nature extensive. L'origine des ces contraintes est l'incorporation des atomes impurifiés (Al et In), dont la taille est plus grosse de la taille du zinc.

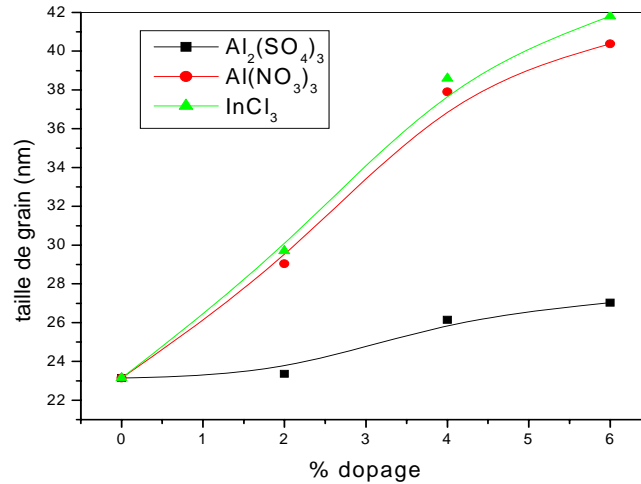
#### III-1-4 Détermination de la taille des grains :

La taille moyenne de grain a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur des pics [100], [002], [101], les résultats sont regroupés sur la figure (III-6).

Comme on peut le voir l'influence du taux de dopage sur la taille de grain n'est pas unanime. Plutôt elle dépend de la nature de la solution. En effet, pour la solution  $\text{InCl}_3$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , nous avons noté une augmentation de la taille de grain avec le taux de dopage, alors que pour la solution  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  la taille de grain évolue lentement par comparaison aux deux autres



solutions . La différence dans ce comportement peut trouver son origine dans les différentes réactions mises en jeu lors de la croissance de films selon la nature de la solution source de dopant. Il faut noter que dans le cas du dopant par la source  $\text{Al}(\text{SO})_4$  , il y a possibilité de formation d'inclusions de  $\text{ZnS}$  dans la matrice du  $\text{ZnO}$  ou d'un alliage  $\text{ZnOS}$ . La présence du soufre a été confirmée par l'analyse EDX (figure III-2)



**Figure III.6:** Variation de la taille de grain en fonction du taux de dopage.

### III-2 Caractérisation optique :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV visible et son exploitation pour le calcul du gap optique, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. Sur les Figures (III-7 ; III-8; et III-9) sont regroupés les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 800 nm obtenus dans différents films. L'allure générale des spectres se ressemble, ils sont composés de deux régions:

- Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) dans les films de  $\text{ZnO}$  dopés et non dopés cette absorption est due à la transition électronique inter bande, cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part on observe un décalage du seuil d'absorption avec l'augmentation de pourcentage de dopage. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériaux [72]. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap  $\Delta E_g$ . Ce décalage est exprimé par la relation suivante :

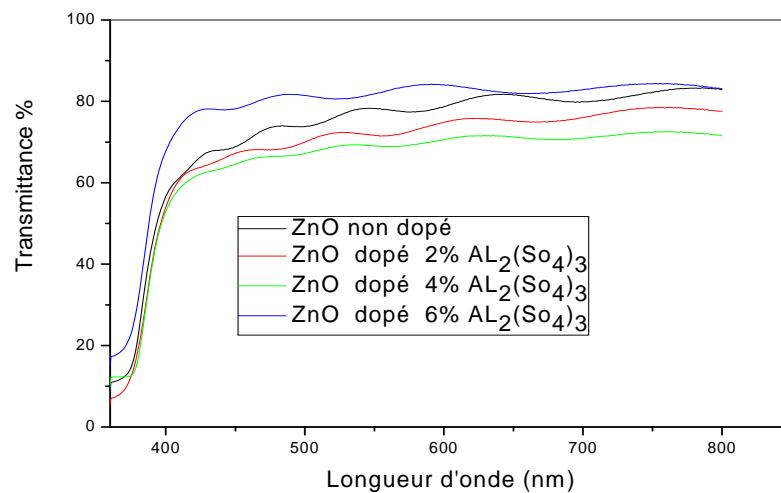
$$\Delta E_g = \frac{h^2}{2m^*e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{III-5})$$

$h$ ,  $m^*$ ,  $e$  et  $n$  sont respectivement constante de Planck, la masse effective des porteurs, la charge électronique et la concentration des électrons libres.

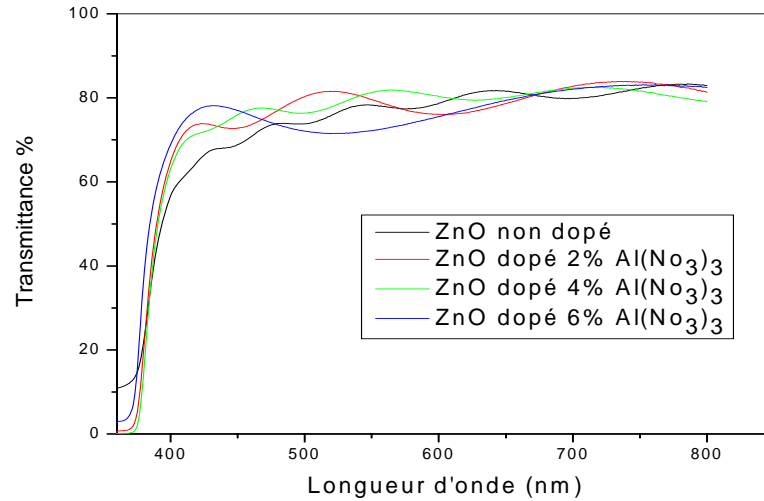
Par conséquent, les films préparés avec une température de substrat de 350 °C et de différent pourcentage de dopage contiennent une concentration élevée d'électrons libres ce qui est en parfaite accord avec la variation de leur gap optique.

- Une région de forte transmittance, elle est de l'ordre de 70 à 80% pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde (de 500 à 800 nm). Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnO dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

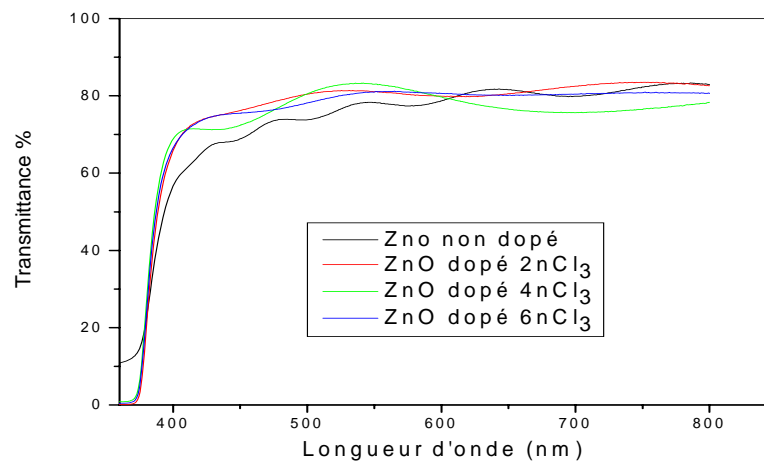
Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence, ces franges sont dus aux réflexions multiples au niveau des interfaces film/substrat et film /air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus ou moins lisse à la surface libre d'autre part. Cependant, si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion.



**Figure III.7 :** Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les films de ZnO dopé avec  $Al_2(SO_4)_3$ .



**Figure III.8 :** Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les films de ZnO dopé avec  $Al(NO_3)_3$ .

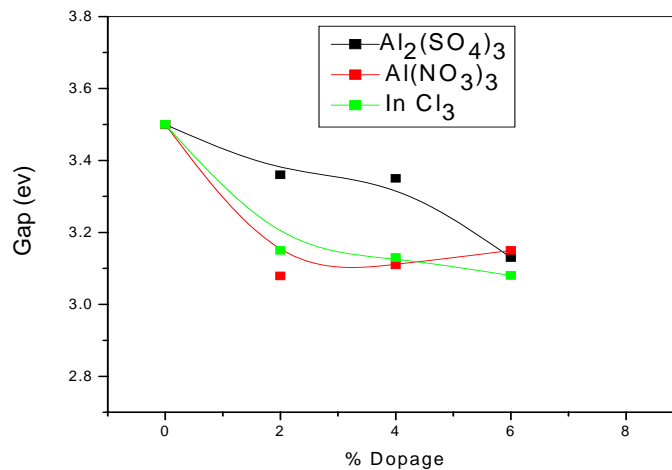


**Figure III.9 :** Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les films de ZnO dopé avec  $InCl_3$ .

### III-2-1 Gap Optique

A partir des spectres de transmission nous avons déduits les gap optiques des films ZnO. La figure (III-10) illustre la variation du gap optique des films ZnO élaborés à partir des trois dopants ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $InCl_3$ ) et pour différents pourcentages de dopage. Comme on peut le voir sur la figure, l'influence du taux de dopage sur le gap est identique quelque soit la nature des dopants. La diminution du gap avec l'augmentation du taux de dopage et du à l'augmentation de la concentration des électrons libres suite à l'occupation

des atomes (les dopants) les sites substitutionnels car ces derniers représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [73]. En revanche, les films dopés avec la source  $\text{Al}(\text{SO})_4$  ont un gap plus large que les autres sources, ceci est dû à la présence du soufre dans les films car ce dernier est responsable de l'élargissement du gap à cause de la formation de la liaison Zn-S qui est plus énergétique que le Zn-O. Ce qui se traduit par le gap élevé dans le ZnS (3.8 eV) par rapport à celui de ZnO (3.2 eV)



**Figure III.10 :** Variation du gap en fonction du taux de dopage pour différentes sources des dopants.

### III-3 Caractérisation électrique :

Dans cette partie nous avons caractérisé l'hétérojonction réalisée ce travail ; elles sont formées par le dépôt des films (ZnO) sur un substrat Si, la différence entre le gap des films et du substrat (Si : 1.12eV) est à l'origine de la formation de l'hétérojonction.

#### III-3-1 Caractéristique I(V) :

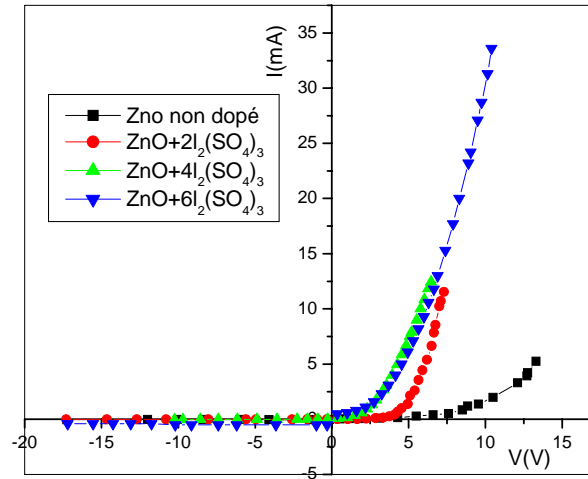
La caractéristique I-V est la principale caractéristique de l'hétérojonction. Son allure permet de renseigner sur l'obtention de la structure. L'exploitation de cette caractéristique permet de remonter à certains paramètres tel que le courant de saturation, la tension de seuil et le facteur d'idéalité.

Les mesures électriques ont été menées à température ambiante et à l'obscurité.

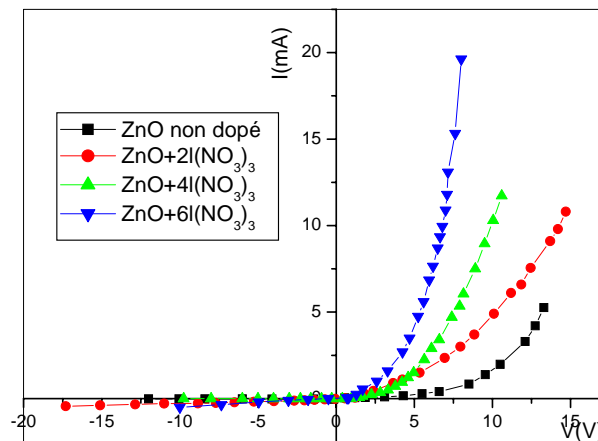
Les figures (III-11, III-12 et III-13) représentent les caractéristiques courant-tension des structures réalisées avec les trois dopants.

Toutes ces hétérojonctions montrent un redressement des caractéristiques avec l'augmentation du taux de dopage.

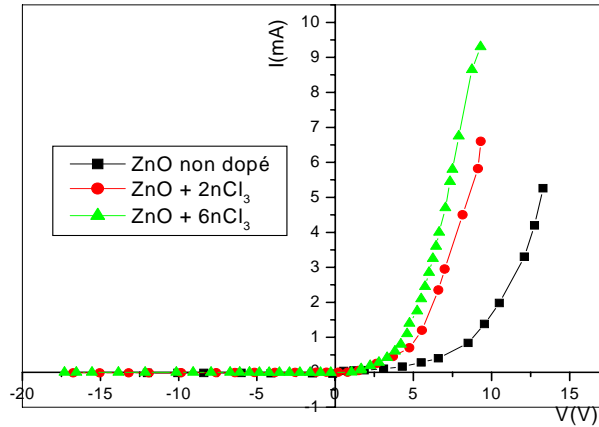
D'après ces courbes on remarque aussi l'augmentation du courant direct avec le dopage.



**Figure III.11 :** Caractéristiques I(V) des films dopés en  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



**Figure III.12 :** Caractéristiques I(V) des films dopés en  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

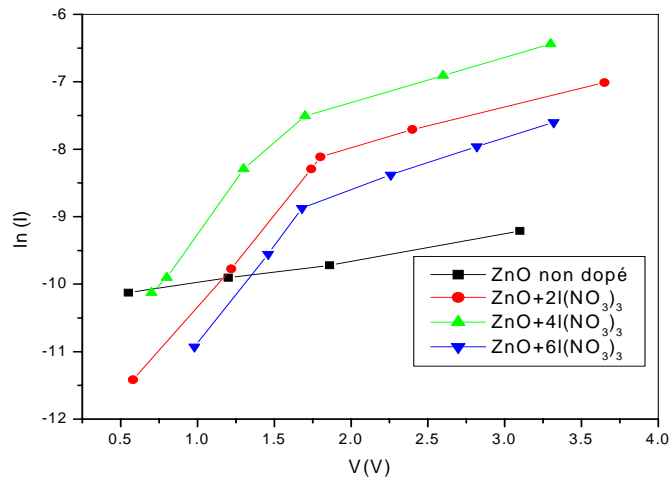


**Figure III.13 :** Caractéristiques I(V) des films dopés en  $\text{InCl}_3$

La Figure (III.14) montre les caractéristiques I(V) tracées sur une échelle semi-logarithmique. Ces caractéristiques sont linéaires sur plusieurs décades de courant avec un facteur d'idéalité qui varie entre 10 et 14 mais qui reste quand même élevé.

Les valeurs du courant de saturation déduit à partir de l'intersection des caractéristiques avec l'axe des courants sont regroupées dans le tableau III-2.

Dans l'ensemble, le courant  $I_s$  varie de  $1 \mu\text{A}$  à  $6 \mu\text{A}$ .

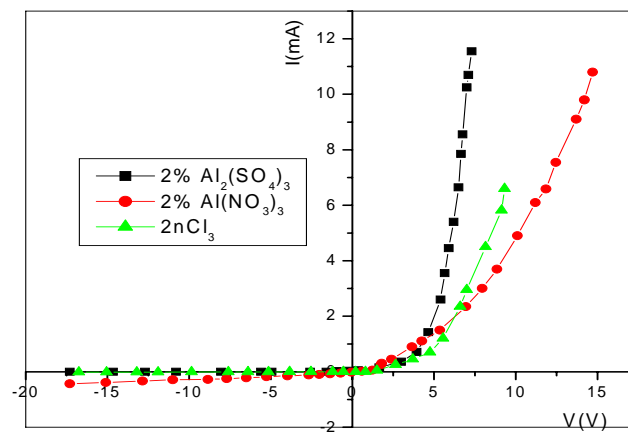


**Figure III.14 :** Caractéristiques  $\ln I(V)$  des films dopés en  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

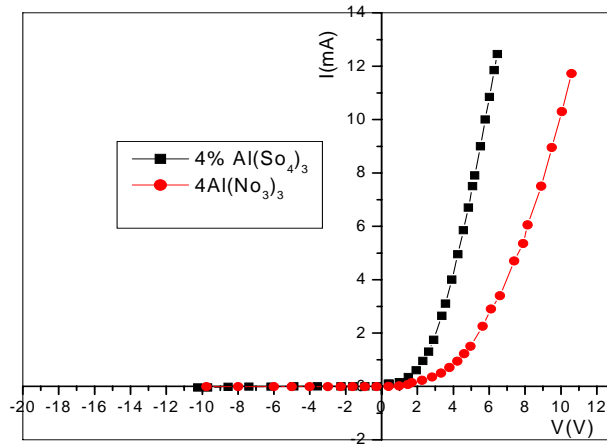
Taux de dopage (%)	$I_{s_{Al_2(SO_4)_3}} (10^{-6} \text{ A})$	$I_{s_{Al(NO_3)_3}} (10^{-6} \text{ A})$	$I_{s_{InCl_3}} (10^{-6} \text{ A})$
0	3.11	3.11	3.11
2	4.05	2.26	6
4	5.9	1.02	-
6	3.4	1.02	4.7

**Tableau III.2 :** Courant de saturation pour différentes concentrations

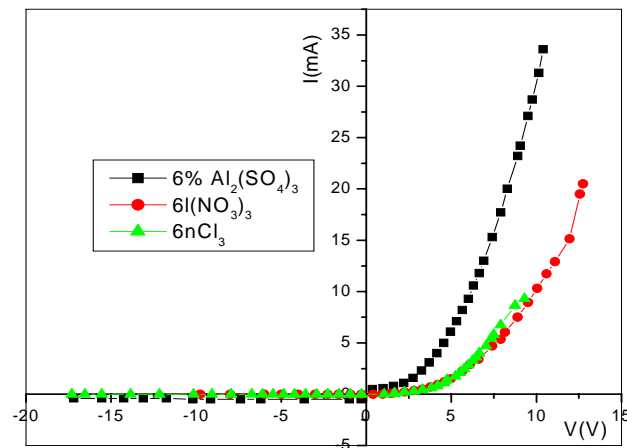
Sur les Figures (III-15-a, b, et c) nous avons rapporté les caractéristiques I-V des hétérojonctions réalisées avec des films ZnO en variant le pourcentage et la nature du dopant. D'après ces résultats il se dégage le fait que les films dopés avec l'aluminium en utilisant la source  $Al_2(SO_4)_3$  présentent une meilleure allure I-V. Par ailleurs le pourcentage de Al à 2% s'avère meilleur, il permet d'obtenir une diode avec un caractère redresseur de meilleure qualité.



(a)



(b)



(c)

**Figure III.15 :** Caractéristiques I(V) des films dopés en  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , et  $\text{InCl}_3$  pour différentes concentrations

### III-3-2 Caractéristique C(V) :

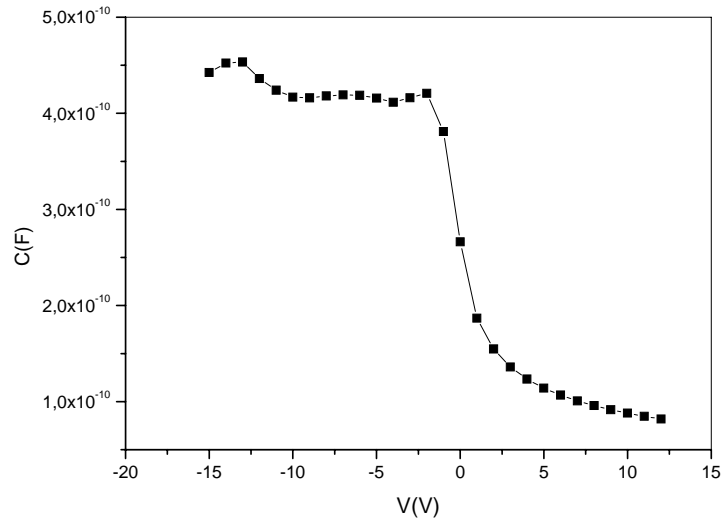
Comme on peut le voir sur la figure (III-15) et (III-16). Les allures des caractéristiques C-V obtenues sont typiques d'une hétérojonction.

On voit clairement le régime de déplétion et d'accumulation.

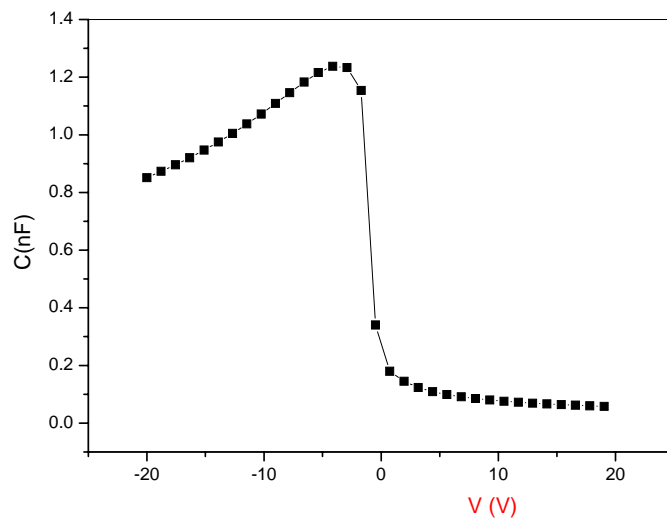
Le régime d'accumulation apparaît dans le cas de polarisation négative cependant le régime de déplétion apparaît lors de la polarisation positive, ceci est conforme au substrat du Silicium



type P utilisé. Il faut noter que la région de transition entre le régime d'accumulation et de déplétion est plus ou moins abrupt, il se situe entre -2 V et +2V et symétrique, ceci traduit la bonne qualité de l'interface ZnO/c-Si. Ceci suggère que le nettoyage des substrats juste avant dépôt de ZnO est efficace.

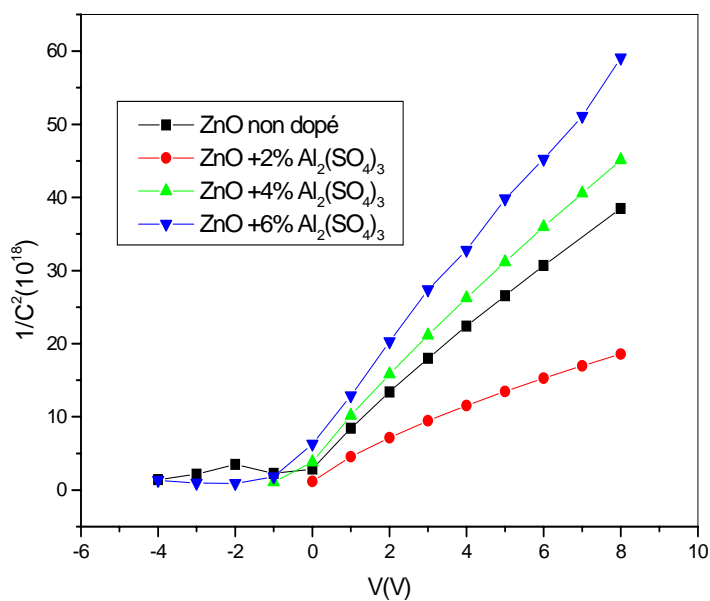


**Figure III.16 :** Caractéristiques  $C(V)$  de la structure ZnO(non dopé)/c-Si

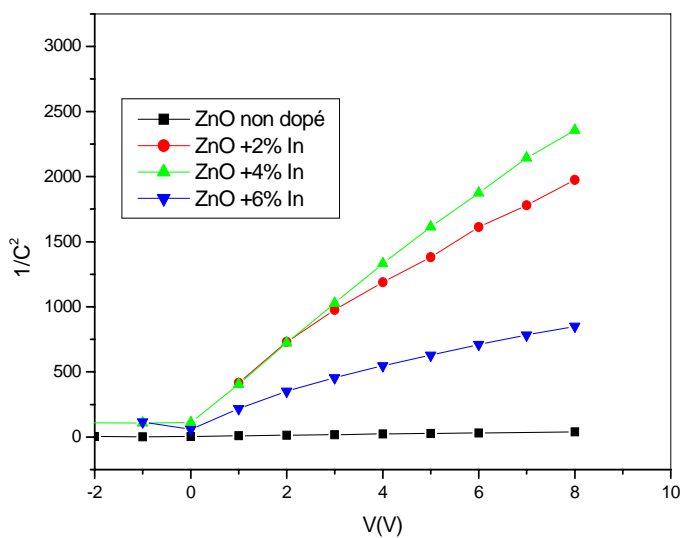


**Figure III.17 :** Caractéristiques  $C(V)$  de la structure ZnO (dopé)/p-c-Si

Les figures (III-18-a et III-18-b) représentent les caractéristiques  $1/C^2$  (V) des structures réalisées avec des films ZnO dopés avec différentes concentrations. La linéarité de ces courbes montre que les couches sont uniformément dopées.



(a)



(b)

**Figure III.18** : Caractéristiques  $1/C^2(V)$  des films dopés en  $Al_2(SO_4)_3$  et  $InCl_3$  pour différentes concentrations

Sur le tableau III-3 nous avons regroupé les valeurs des tensions de diffusion au niveau de l'hétérojonction. Ces valeurs ont été estimées à partir de l'intersection des courbes avec l'axe des tensions.

Pour des dopages au delà de 2% on constate que la tension de seuil diminue. Cette diminution est attribuée au déplacement du niveau de Fermi (vers le haut) à cause de l'ajout du dopant.

Taux de dopage (%)	Tension de diffusion		
	Zn+Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Zn+Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Zn+InCl <sub>3</sub>
0	0.74	0.74	0.74
2	1.066	1.1	0.71
4	0.8	0.86	0.66
6	0.71	0.69	0.67

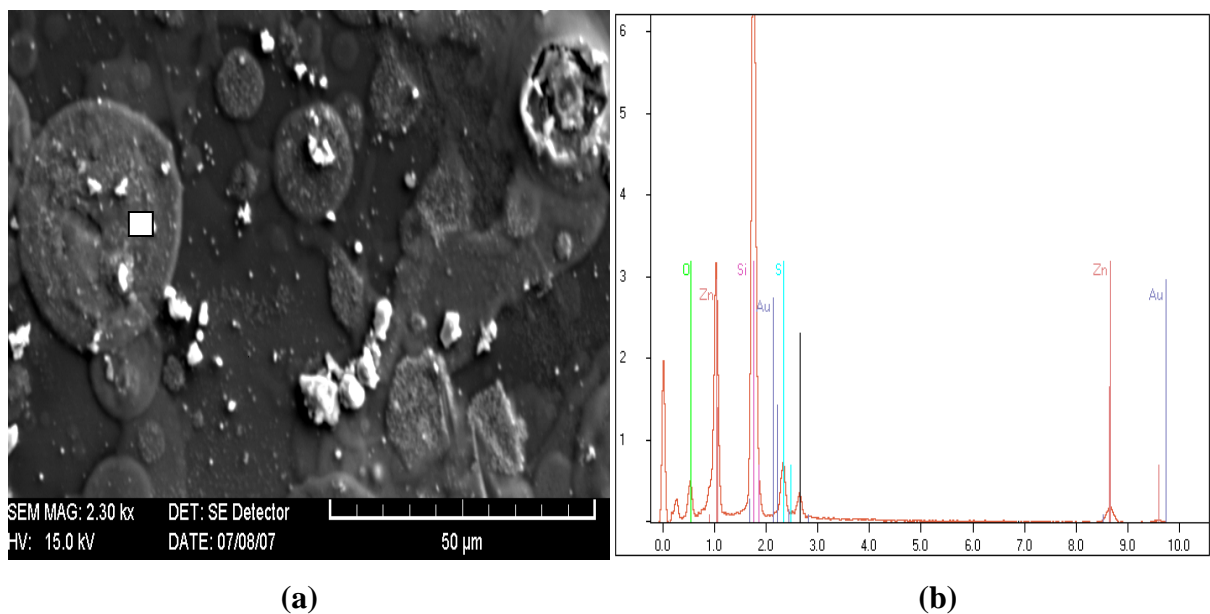
**Tableau III-3:** tensions de diffusion pour différentes concentrations

### III-4 LES HETEROJONCTIONS à BASE DE ZnS

Dans cette deuxième partie nous allons présenter les résultats de la caractérisation des films ZnS et de la structure ZnS/c-Si réalisée.

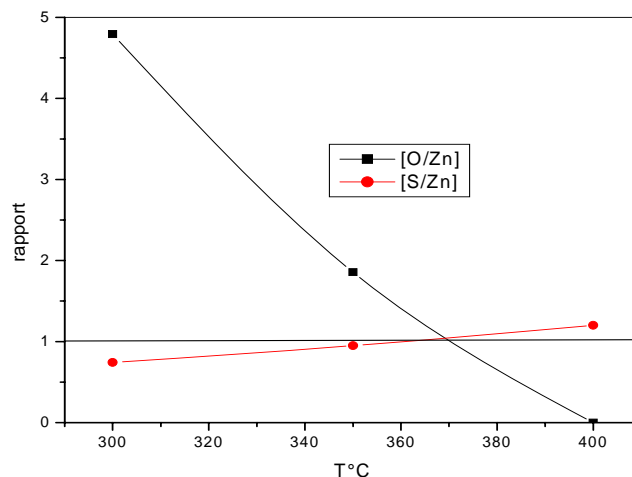
#### III-4-1 Morphologie et analyse X :

La morphologie et la composition des films ont été analysé à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM équipé d'un système d'analyse EDX. Sur la figure (III-19) nous avons rapporté un micrographe obtenu dans des films ZnS. Tout comme, dans le cas du ZnO on retrouve les traces d'impact des gouttelettes lors du dépôt.



*Figure III.19 : Micrographie MEB et Spectre d'analyse X de la couche mince ZnS sur le substrat en Si*

Le résultat de la composition des films a été reporté sur la figure (III-19-b), Comme on peut voir dans le spectre EDS on retrouve les différents constituant du films en l'occurrence l'oxygène, le Zn et le soufre. Le silicium et le carbone sont issus du substrat du silicium utilisé. La présence de l'or est du au contact utilisé en avant et à l'arrière du substrat afin de caractériser la structure.



**Figure III.19 :** Variation des rapports  $[O/Zn]$  et  $[S/Zn]$  en fonction de la température

La variation de la composition des films en fonction de la température du substrat a été reportée sur la figure (III-19) ou nous avons rapporté le rapport  $O/Zn$  et  $S/Zn$  simultanément.

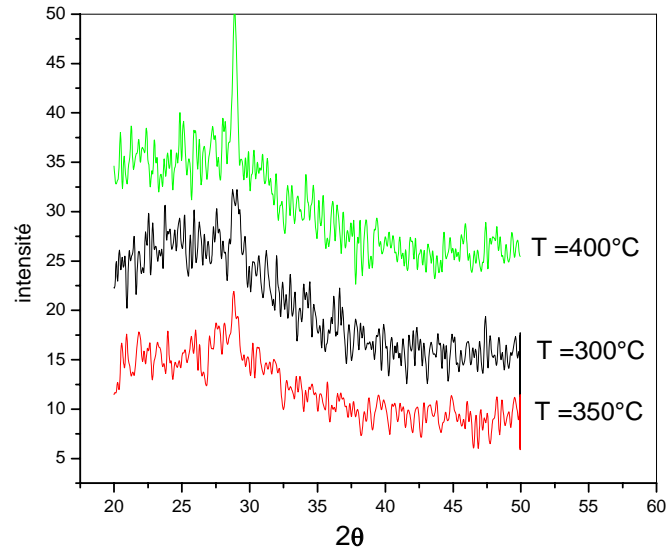
A faible température de substrat les films sont riches en oxygène. La présence de ce dernier n'est pas totalement liée au zinc car le pic d'oxygène dans le spectre peut avoir trois origines :

- (i) l'oxygène dans le films lie au Zinc
  - (ii) l'oxygène qui est adsorbé en surface [74]
  - (iii) l'oxygène issu de la silice au niveau du substrat suite à un mauvais nettoyage avant dépôt
- Avec l'augmentation de la température du substrat on constate une augmentation du taux de soufre dans les films au dépend de celle de l'oxygène dont la composition s'annule à  $400^{\circ}C$ , dans ce cas on est en présence de films de  $ZnS$  proche de la stœchiométrie d'oxygène.

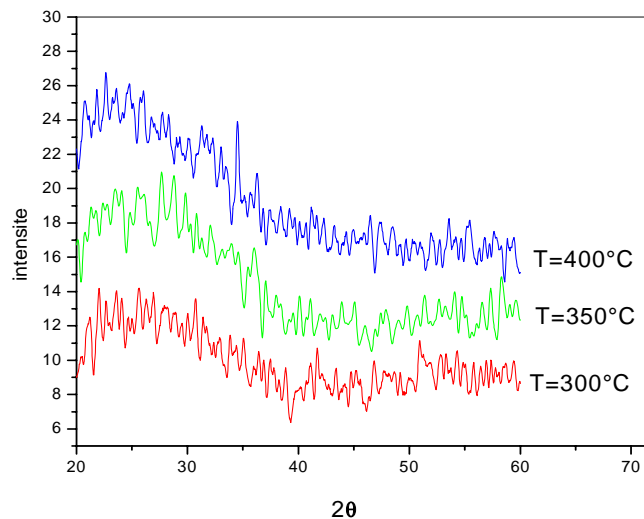
#### III-4-2 Propriétés structurales :

Les figures (III-20 et III-21) illustrent les spectres de diffraction des rayons X des films  $ZnS$  obtenus avec différentes températures de substrat et pour les deux solutions. Pour les films préparés avec le chlorure de zinc comme solution précurseur, on constate l'émergence progressive du pic de diffraction situé à l'angle de  $2\theta = 28$ , la même conclusion a été rapporté par Ramos et all [75] dans des films  $ZnS$  déposés par spray ultrasoniques. L'orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques est (002). Comme on peut le voir, l'intensité du pic de diffraction varie en fonction de la température du

substrat, ce pic devient intense quand la température de substrat est égale à 400°C. La structure obtenue correspond à la structure ZnS Wurtzite. Les films déposés à partir de la solution de l'acétate de zinc sont caractérisés par des spectres de diffractions des RX ne présentant aucun pic de diffraction, ce qui reflète une structure amorphe qui est caractérisée par une large bosse vers les faibles angles ( $2\Theta = 20^\circ$  et  $30^\circ$ )



**Figure III-20 :** Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnS pour la solution chlorure de Zinc

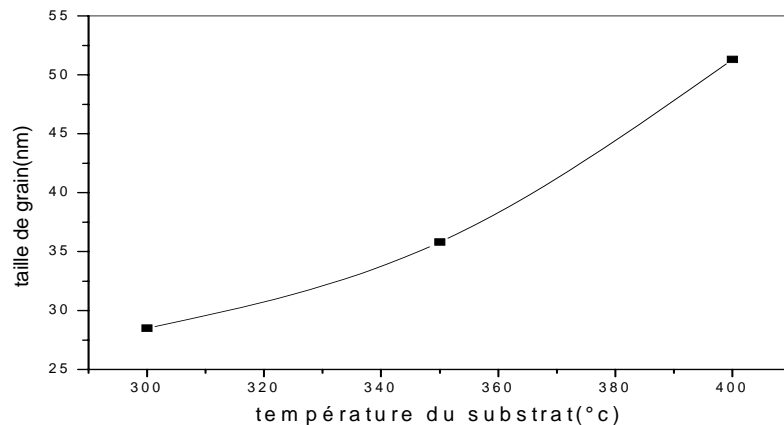


**Figure III.21 :** Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnS pour la solution acétate de Zinc

### III-4-3 Taille des grains :

Les spectres de diffraction des rayons X des films ZnS obtenus par la solution de chlorure de Zinc ont été exploités pour déterminer la taille des grains et les contraintes dans les films.

La figure (III-22) illustre la variation de la taille des grains en fonction de la température. Comme on peut le voir, l'augmentation de cette dernière provoque l'augmentation de la taille des grains. Ceci est conforme avec la littérature [76]



*Figure III.22 : Evolution de la taille avec la température du substrat pour la solution Chlorure de zinc*

### III-4-4 Etude des contraintes :

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (002). Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnS dont l'expression est donnée par (III-2).

La mesure des paramètres de maille, essentiellement le paramètre C, dont la comparaison avec  $C_0$  donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées avec

$C_0 = 6.23 \text{ \AA}$  paramètre de maille de ZnS [77].

Les contraintes internes C peuvent être calculées à partir des expressions (III-3 et III-4) Sur le tableau ( III-4 ) nous avons rapporté la variation de la contrainte en fonction de la température du substrat. Comme on peut le voir ; l'augmentation de cette dernière est accompagnée par la diminution des contraintes.

Cette diminution est due probablement à la relaxation du réseau à haute température, la même conclusion a été rapportée par d'autres auteurs [78].

Contrainte (GPa)	Température en (°C)
1.9	300
1.1	350
0.1	400

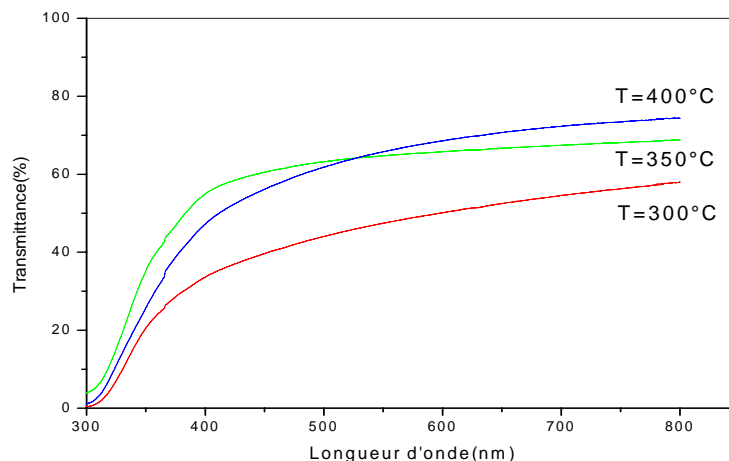
*Tableau III-4 : Variation de la contrainte en fonction de la température*

### III-5 Propriétés optiques

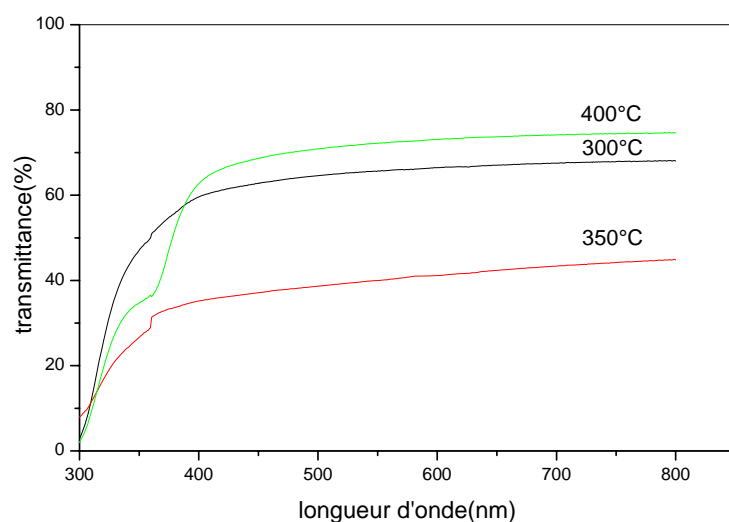
La figure (III-23 et III-24) montre des spectres typiques de transmittance des couches de ZnS relevés dans l'intervalle de longueur d'onde 200-800 nm, dans des films déposés à différentes températures de substrat entre 300 °C et 400 °C et à partir de la solution de chlorure de zinc. Nous pouvons distinguer que le maximum de la transmittance est situé dans la gamme du visible qui varie entre 50% jusqu'à 80%, ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [79-80]. On remarque que la transparence des films augmente en fonction de l'augmentation de la température du substrat, à cause du fait que lorsqu'on augmente la température du substrat la réaction chimique pour former le ZnS sera complète donc plusieurs éléments volatiles sont éliminés. Par conséquent, les couches obtenues à haute température sont plus stoechiométriques.

Pour la solution de l'acétate de zinc, on remarque que la transmittance est largement supérieure à 50% dans le visible



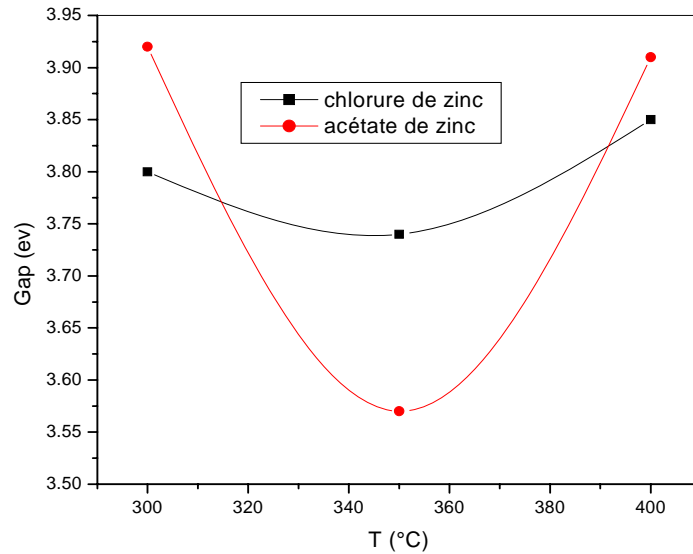


**Figure III.23 :** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à de différentes températures du substrat pour la solution chlorure de zinc



**Figure III.24 :** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à de différentes températures du substrat pour la solution de acétate de zinc.

La figure (III-25), montre l'évolution du gap optique pour différentes températures du substrat (entre 300 et 400 °C ), préparées à partir de la solution du chlorure de zinc et l'acétate de Zinc. Avec l'augmentation de la température du substrat, le gap diminue quelque soit la nature de la solution, il passe par un minimum quand la température du substrat est de 350°C, au delà de cette température le gap croît.



*Figure III.25 : Variation du gap en fonction de la température*

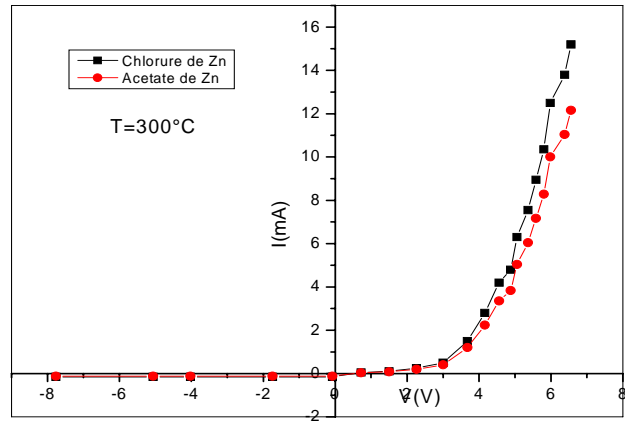
La variation du gap est contrôlée par le désordre dans le film et sa variation avec la température [81].

### III-6 Caractérisation électrique :

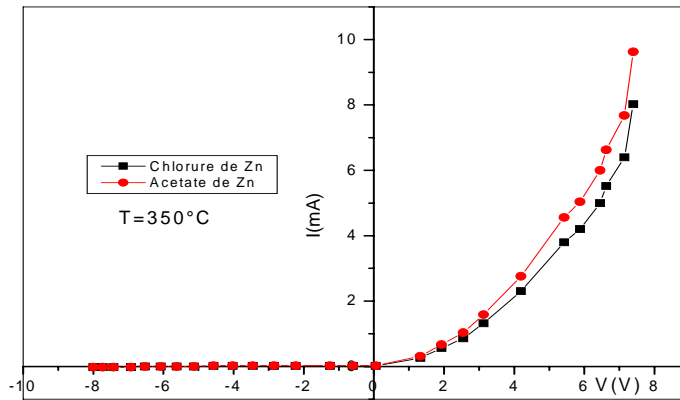
#### III-6-1 Caractéristique I(V) :

Sur les figures (III-26-a, b et c) nous avons rapporté les caractéristiques I-V typiques obtenues sur les hétérojonctions réalisées par dépôt de couches minces ZnS sur Silicium monocristallin. Comme on peut le voir les allures obtenues traduisent parfaitement le comportement d'une hétérojonction. La qualité de ces structures est acceptable d'après la valeur du courant de saturation qui est de l'ordre de  $\mu\text{A}$ . L'augmentation de la température du substrat réduit la valeur de ce courant. Dans le cas du précurseur acétate de zinc nous avons obtenu un courant de saturation de l'ordre de  $0.9\mu\text{A}$  à  $T=350^\circ\text{C}$  cependant dans le cas de chlorure de zinc le courant de saturation a été réduit à  $1.05\mu\text{A}$  quand les films sont élaborés à  $400^\circ\text{C}$ .

La réduction de courant de saturation avec la température du substrat est causée par l'amélioration de la qualité d'interface. Soit d'origine structurale ou réduction des impuretés avec l'élévation de la température du substrat.



(a)



(b)

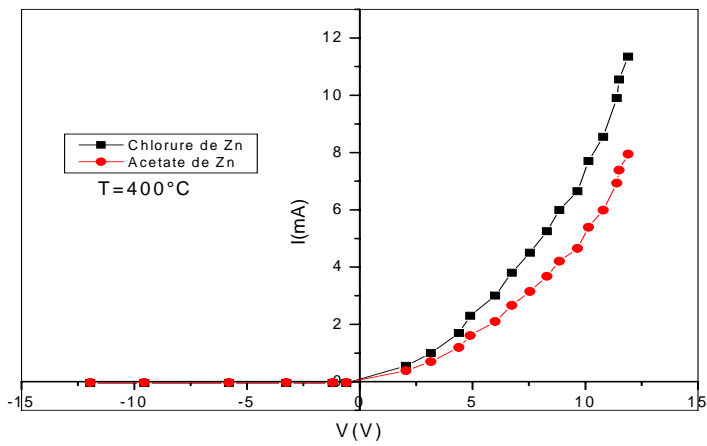


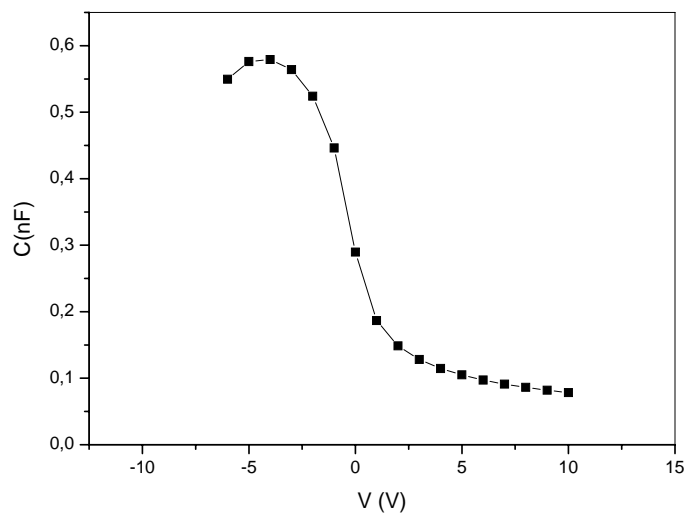
Figure III.26 : Caractéristiques I(V)

Température(°C)	$I_s$ (acetate de Zn) ( $10^{-6}$ A)	$I_s$ (Chlorure de Zn) ( $10^{-6}$ A)
300	1.84	7.21
350	0.9	3.28
400	2.1	1.05

**Tableau III.5 :** Courant de saturation pour différentes températures

### III-6-2 Caractéristique C(V) :

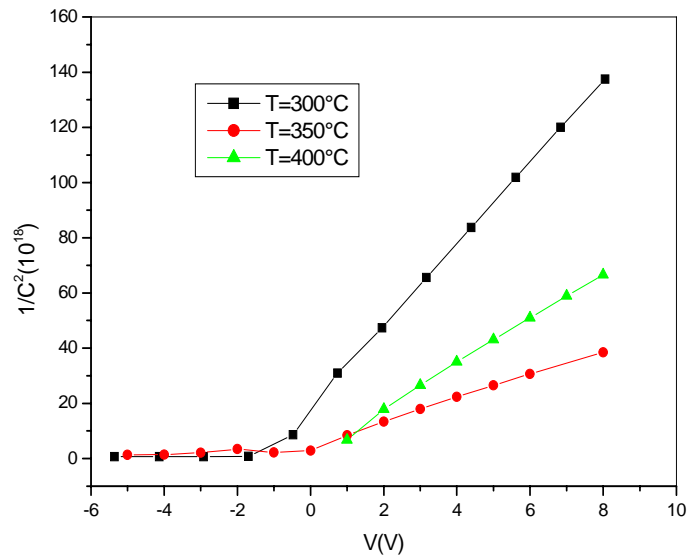
Sur la figure (III-27), vous avons rapporté une courbe typique des caractéristiques C-V obtenue dans les structures ZnS/c-Si. Comme dans le cas des structures ZnO/c-Si, les structures réalisées présentent des allures typiques d'une hétérojonction. Par ailleurs la qualité de l'interface est parfaite comme le traduit la transition abrupte entre le régime d'accumulation et de régime de déplétion.



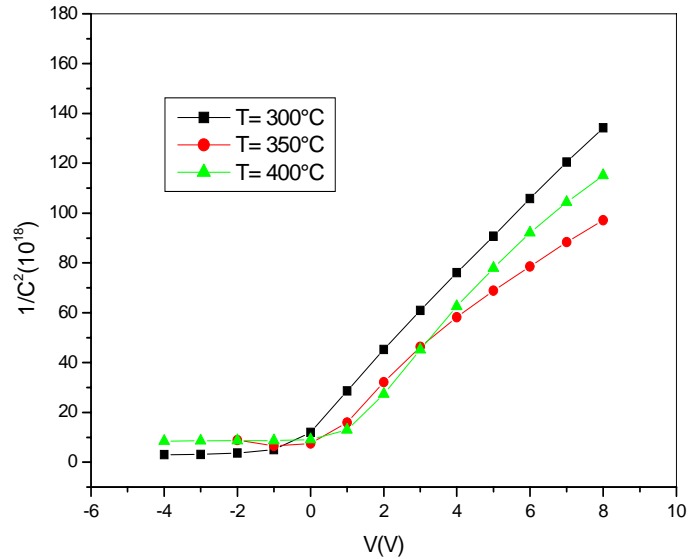
**Figure III.27 :** Caractéristiques C(V) de la structure ZnS /c-Si

Les figures (III-28 et III-29) illustrent les courbes  $1/C^2$  (V) pour la solution Chlorure de zinc et l'acétate de zinc respectivement. Les structures réalisées présentent des courbes linéaires montrant ainsi que les couches sont uniformes.

A partir de ces courbes nous avons déduit les tensions de diffusions.



**Figure III.28** : Caractéristiques  $1/C^2(V)$  des films ( Chlorure de Zn) pour différentes températures



**Figure III.29** : Caractéristiques  $1/C^2(V)$  des films ( Acétate de Zn) pour différentes températures

Le tableau III-6 regroupe les valeurs obtenues. D'après ces derniers, on peut conclure que la température de dépôt réduit la hauteur de la barrière au niveau de l'hétérojonction. Cette réduction peut avoir pour origine soit le déplacement du niveau de fermi dans le ZnS suite à l'augmentation de la température ou de la réduction des états d'interfaces.

Température (°C)	Tension de diffusion (V)	
	Chlorure de Zn	Acétate de Zn
300	0.96	0.83
350	0.88	0.81
400	0.3	0.37

*Tableau III-6: tensions de diffusion pour différentes concentrations*

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la réalisation d'une hétérojonction à base de ZnO et ZnS. Nous avons également étudié l'influence du dopage des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et l'effet de la température sur les couches minces de sulfure de Zinc (ZnS). Pour réaliser ces couches, nous avons utilisé la technique spray ultrasonique, à partir d'une solution d'acétate de zinc en utilisant, séparément, différentes sources de dopants ( $Al(NO_3)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $InCl_3$ ). La technique adoptée est simple, non coûteuse, elle permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés contrôlables suivant les conditions d'élaboration.

Dans la présente étude, nous avons fait varier le taux de dopage et la nature du dopant pour le ZnO et la température pour le ZnS.

La caractérisation des couches minces de ZnS et de ZnO a été menée à l'aide des méthodes variées, en l'occurrence, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour une étude de la morphologie des différents films et leurs compositions, la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et enfin la caractérisation électrique I(V) et C(V) pour déterminer les paramètres électriques des hétérojonctions réalisées.

L'étude structurale des films par DRX a montré, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO ainsi que les films ZnS obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat (sauf pour le ZnS ayant pour solution l'acétate de Zinc) qui a donné une structure amorphe.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO et ZnS ont donné une transmittance variant entre 70% et 80% pour le ZnO et allant de 50% jusqu'à 80% pour le ZnS.

Au terme de ce travail nous avons réalisé des hétérojonctions à base de ZnO et ZnS sur C-Si. Le comportement des caractéristiques I(V) et C(V) des structures réalisées ont conforté cette conclusion.

Les caractéristiques I(V) et C(V) des hétérojonctions réalisées nous ont permis de calculer le facteur d'idéalité, la tension de seuil, et le courant de saturation.





## انجاز و دراسة الخواص للوصلات المختلفة

ZnS و ZnO

في هذا العمل قمنا بتحضير طبقات ZnS و ZnO غير المطعمة و المطعمة بـ Al و In بطريقة الرش فوق الصوتية على شرائح زجاجية و السيليس. هذه الطريقة غير مكلفة و تسمح بتحقيق التوضع مع خواص محكمة تبعاً لشروط التحضير.

بعد التوضع، قمنا بإجراء تحاليل بنيوية للعينات المحضرة لعدة تقنيات إنعراج الأشعة السينية والمسح الالكتروني و قياسات كهربائية و ضوئية.

سمحت النتائج التجريبية من التحقق أن الطبقات الرقيقة لـ ZnO و ZnS موحدة الشكل نسبياً. التحليل البنيوي بالإنعراج X بين أن الطبقات الموضوعة بتقنية الرش لها بنية Wurtzite مع توجه مفضل وفق الإتجاه 002 بالنسبة لـ ZnO أما ZnS أعطى بنية غير متبلورة. القياسات الضوئية بينت أن الشرائح لـ ZnO و ZnS لها نطاق مرتبط بنسبة التطعيم في ZnO و درجة الحرارة في ZnS. بين أيضاً بنية متجانسة للطبقات المرفقة عن طريق المسح الالكتروني.

الخواص الكهربائية بينت أن الوصلات المختلفة قدمت تيار التشبع العكسي ضعيف من أجل ZnO و هام بالنسبة لـ ZnS و بحاجز يتغير إرتفاعه حسب نسبة التطعيم و درجة الحرارة.

دراسة الخواص الضوئية للطبقات المرفقة ZnS ZnO اعطى لنا انبعاث يتغير بين 70% و 80% من

اجل ZnO و تصل الى 50% حتى 80% لـ ZnS

**الكلمات الدليلية:** طريقة الرش فوق الصوتية، شرائح الرقيقة لـ ZnO و ZnS

## Réalisation et caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la réalisation d'une hétérojonction à base de ZnO et ZnS. Nous avons également étudié l'influence du dopage des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et l'effet de la température sur les couches minces de sulfure de Zinc (ZnS). Pour réaliser ces couches, nous avons utilisé la technique de dépôt par spray à partir d'une solution d'acétate de zinc en utilisant, séparément, différentes sources de dopants ( $Al(NO_3)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $InCl_3$ ). La technique adoptée est simple, non coûteuse, elle permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés contrôlables suivant les conditions d'élaboration.

Dans la présente étude, nous avons fait varier le taux de dopage et la nature du dopant pour le ZnO et la température pour le ZnS.

La caractérisation des couches de ZnS et de ZnO a été menée à l'aide des méthodes variées, en particulier la microscopie électronique à balayage (MEB) pour une étude de la morphologie des différents films et leurs compositions, la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et enfin la caractérisation électrique  $I(V)$  et  $C(V)$  pour déterminer les paramètres électriques des hétérojonctions réalisées.

L'étude structurale des films par DRX a montré, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO ainsi que les films ZnS obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat (sauf pour le ZnS ayant pour solution l'acétate de Zinc) qui a donné une structure amorphe.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO et ZnS ont donné une transmittance variant entre 70% et 80% pour le ZnO et allant de 50% jusqu'à 80% pour le ZnS.

Au terme de ce travail nous avons réalisé des hétérojonctions à base de ZnO et ZnS sur C-Si. Le comportement des caractéristiques  $I(V)$  et  $C(V)$  des structures réalisées ont conforté cette conclusion.

Les caractéristiques  $I(V)$  et  $C(V)$  des hétérojonctions réalisées nous ont permis de calculer le facteur d'idéalité, la tension de seuil, et le courant de saturation.

**Mots Clés :** ZnO, ZnS Couche Mince, Spray, hétérojonctions.

## **Realization and characterization of ZnO and ZnS based heterojunctions devices**

The work presented in this paper focuses on the achievement of a heterojunction based on ZnO and ZnS. We study the influence of Al doping thin film of zinc oxide (ZnO) and also the effect of substrate temperature on the zinc sulfide (ZnS) thin films. The films are deposited by ultrasonic spray method from a solution of zinc acetate using separately various sources of dopants ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ). The adopted technique is simple, not expensive, it allows for deposition with a controllable property depending on the conditions of preparation.

In this study, we have made varying the rate and type of the dopant source for ZnO and the deposition temperature for ZnS. Several characterizations of ZnS and ZnO films was achieved by using a variety of methods, in this case, a scanning electron microscopy (SEM) for a study of the morphology of the individual films and their compositions, X-ray diffraction for the structural study, the UV-Visible spectroscopy for the study of optical properties and electrical characterization I (V) and C (V) to determine the parameters of the realized electric heterojunctions.

The structural study of the films is obtained, from the peaks of the XRD spectrum. The later shown that all of ZnO and ZnS thin films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure and a preferred orientation (002) along the axis c perpendicular to the substrate (except for ZnS with a solution of zinc acetate), which gave an amorphous structure.

The optical characteristics of ZnO and ZnS thin films give the transmittance of films. These vary between 70% and 80% for ZnO and ranging from 50% to 80% for the ZnS.

Keywords: ZnO, ZnS Thin films, Spray, heterojunctions

- [01] F. Greuter, G. Blatter, *Semicond. Technol.* 5 (1990) 111.
- [02] D.M. Banall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Kayama, M. Y. Shen, T. Gato, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230.
- [03] S.T. Lett, Y. M. Wang, X. Y. Hou, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 690
- [04] J. C. Marinace, *IBM J.Res. Develop.* 4, (1960) 248.
- [05] R. L. Anderson, *Solid State Electron.* 5, (1962) 341.
- [06] R. H Rediker, S. Stopek, and J. H. Ward. *Solid State Electron.* 7, (1964) 621.
- [07] W. G. Oldman and A.G. Milnes. *Solid State Electron.* 6, (1963) 121.
- [08] D. A. Cusano, *Solid State Electron.* 6, (1963) 217.
- [09] R. S. Muller and R. Zulerg, *Appl. Phys.* 35, (1964) 1550.
- [10] I. Marshall Nathan and J.C. Marinace, *Appl. Phys, Phys. Lett.* 6, (1965) 144.
- [11] F. F. Fang and W. E. Howard, *Appl. Phys.* 35, (1964) 612.
- [12] L. Esaki, W. E. Howard, and J. Heer, *Appl. Phys. Lett.* 4, (1964) 3.
- [13] J. M, F. Ji, D.-h. Zhang, H-l. Ma, S.-y. Li, *Thin Solid Films* 357 (1999) 98
- [14] M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, J. Gong, R. F. Huang, L. S. Wen, *Mater. Sci. Eng.* B85 (2001) 212.
- [15] Dengyan Song, Dirk-Holger Neuhaus, James Xia, Armin G. Aberle. *Thin Solid Films* 422 (2002) 180-185.
- [16] G. Svegliarsi, S. Gropelli, P. Nelli, *Sensors Actuators*, B7 (1992) 747
- [17] Yamada H, Ushimi Y, Takeuchi M, Yoshino Y, Makino T, Arai S. *Vacuum* 2004; 74: 689 - 92
- [18] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys., Lett.* 72, (1998) 454.
- [19] P.M. Martin, M. S. Good, *Thin Solid Films*, 379, pp.253-258(2000).
- [20] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado, *Thin*
- [21] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [22] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [23] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, *Thin Solid Films* 1983, 102:1.
- [24] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell.*
- [25] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2, 3<sup>ème</sup> Edition JCPOS (1973).
- [26] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [27] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- [28] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 467-472.
- [29] J. Jacques Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4* (1989), 1655-1660.
- [30] Pere Roca i Cabarrocas, *Thèse de Doctorat, Paris VII* (1988).

- [31] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [32] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell.
- [33] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp. 21j9-224.
- [34] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166.
- [35] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [36] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992). 3469-72.
- [37] ZEROUAL Soraya, « dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques », thèse de magistère université de Constantine (2000).
- [38] L.C. Olsen et al, « Vacuum evaporated conducting ZnS films, » Appl. Phys. Lett. Vol. 34, 8, pp. 528-529, 1979.
- [39] R. G. Kaufman and P. Dowbor, Mechanism of formation of ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and crystals mixed ZnS(x)Se(1-x), J. Appl. Phys. No. 10, pp. 4487-4490, 1974.
- [40] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, Thin Solid Films 468 (2004) 43.
- [41] F. Gode, C. Gumus, M. Zora Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136–141.
- [42] K. Manzor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, Mater. Chem. Phys. 82 (2003) 718.
- [43] J.A. Ruffner, M.D. Hilmel, V. Mizrahi, G.I. Stegeman, Gibson, Appl.Opt. 28 (1989)
- [44] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [45] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, V. V. Madov, A. K. Omaev, M. R. Rabadanov, J. Cryst. Growth 198-199 (1999) 1222.
- [46] D. Song, P. Widenborg, W. Chin, A. G. Aberl, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 73 (2002) 1.
- [47] J. H. Lee, K. H. Ko, B. O. Park, J. Cryst. Growth 247 (2003) 119.
- [48] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [49] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [50] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et
- [51] I.Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288-L290.
- [52] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512;(2003).
- [53] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).
- [54] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-547.

- [55] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (2001).
- [56] B.Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry, (1996), 83-89.
- [57] [www.crystals.jp / e\\_ZnO.html](http://www.crystals.jp/e_ZnO.html).
- [58] P.Baranski, V.Klotchkov.I.Potykévitsh, « Electronique de semi conducteurs ». 2<sup>ème</sup> partie, Edition de Moscou (1978).
- [59] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. 1981, 6:1.
- [61] Jurgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [62] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [63] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, j. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics (2003) 438-445
- [64] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505-1509.
- [65] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [67] K. Badeker. 1907 Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.
- [68] Charles Kittel, Physique de l'état solide, 5<sup>e</sup> édition page 25.
- [69] G. Fang, D.Li, B. Yao, Vacuum, 68 (2003) 363
- [70] W.Walter, S. Chu, Materials Letter, 55 (2002) 67.
- [71] T.B. Bateman, Applied Physics, 33 (11) (1962) 3309
- [72] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [73] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell
- [75] E. Turan, M. Zor, Asenol, M. Kul 128 (2007) 241-249.
- [76] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T. Ramakrishma Reddy. Applied Surface Science 253 (2006) 2409-2415.
- [77] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane and J.C. Bernède, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 175.
- [78] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T. Ramakrishma Reddy. Applied Surface Science 253 (2006) 2409-2415.
- [79] S.D.Sartale,B.R.Sankapal.M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Thin Solid Films 168 (2005) 480- 481.

- [80] A .Antony,K.V.Murali,R.Monoj, M.K. Jayaraj ,Mater .Chem Phys. 90 (2005) 106.  
J.W.Lee.S. Lee ,S .Cho ,S Kim, I.Y. Park ,Y.D.Choi, Mater . Chem. Phys. 77 (2002)  
254.