

N° d'ordre : 3291

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre : Centre Recherche En Énergie

Equipe : Semiconducteurs Et Technologie Des Capteurs d'environnement (STCE)

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présentée et soutenue le : 15/02/2020 par :

Abderrahim EL HAT

Etude des propriétés physiques des couches minces de différents matériaux déposés par technique spray pyrolyse pour l'optoélectronique et photovoltaïque

JURY

Mohammed BENAÏSSA	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Président
Ahmed MZERD	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Directeur de Thèse
Najem HASSANAIN	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Rapporteur/ Examineur
Boujamaa JABER	PES, UATRS, Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) Rabat	Rapporteur/ Examineur
Boubker FARES	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Rapporteur/ Examineur
Larbi LAANAB	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

Dédicaces

A nos chers parents ;

Avec l'amour éternel, trouvez dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous vos efforts.

Que dieu puisse vous accordez longue vie, santé et bonheur que vous méritez.

A nos frères et sœurs ;

On tient à témoigner de notre profonde gratitude à leur égard.

A tous nos amis ;

On n'oubliera jamais nos joies, nos peines et nos souvenirs. Vous avez toujours été pour nous une source de force et de bonheur.

A tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce modeste travail.

Abderrahim EL HAT

Remerciements

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

L'ensemble des travaux et recherches effectués dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux sous la direction du Professeur **Ahmed MZERD**.

A ce titre j'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Directeur et Messieurs les professeurs de ce Laboratoire d'avoir largement contribué à la réalisation de cette thèse.

Mes premiers remerciements vont en premier lieu à mon directeur de thèse, Monsieur Le Professeur **Ahmed MZERD**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir fourni un sujet de travail intéressant et passionnant. Merci pour votre confiance en moi, votre clairvoyance et votre grande rigueur scientifique. Votre encadrement et vos encouragements ont été un apport précieux pour ce travail, tout comme la grande liberté (intra et extra muros) dont j'ai pu bénéficier 5 années durant. Merci de m'avoir fait bénéficier de vos compétences scientifiques, de vos qualités humaines, de votre constante disponibilité et vos conseils avisés tout au long de la réalisation de cette présente thèse, sans vos encouragements, votre expérience du terrain, vos connaissances scientifiques ainsi que vos précieuses directives, cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Mes vifs remerciements vont à nos éminents professeurs qui ont accepté de siéger en tant que membres de jury d'évaluation de cette thèse.

Mes sincères remerciements sont réitérés à Monsieur **Mohammed BENAÏSSA**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur **Najem HASSANAIN**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir bien voulu rapporter ce travail et participer au jury.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Le Professeur **Boujamaa JABER**, responsable de la division UATRS au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat, qui me fait l'honneur d'être rapporteur et examinateur de ma thèse.

Je remercie vivement Monsieur **Boubker FARES**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, qui me fait l'honneur d'accepter la charge de rapporteur et examinateur de ma thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Laarbi LAANAB**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté d'être examinateur de cette thèse et de lui consacrer son temps.

Je tiens à remercier Monsieur Le Professeur **Mohammed ABD-ELFDIL**, directeur du LPM, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour mener ce travail à son terme. Je le remercie aussi pour tout son aide et les échanges utiles que nous avons eu.

Un amical remerciement à Monsieur **Hassan CHERKAOUI**, technicien au LPM, pour la qualité de l'assistance technique et pour nos discussions pendant nos pauses-repas.

Un grand merci de même à toute l'équipe du Centre de Recherche En Énergie Semi-conducteurs Et Technologie Des Capteurs d'environnement (STCE), en particulier mes collègues de bureau : **Rida ESSAJAI, Adil HADRI, Mustapha ROUCHDI, Chourouk NASSIRI, Fatima Zahra CHAFI**, pour leur amitié et leur soutien moral pendant ces années d'études. Mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à tous les thésard (e) s passé (e) s et présent(e)s : **Zakaria OULAD EL HMAIDI, Omar BENABDALAH, Abdelfatah LALAOUI, Imane CHAKI, Manale BATTAS, Amina ELFAKIR, Samira BOUZIDA**, pour leur sympathie et leur bonne humeur.

Je ne manquerai pas de saluer et d'adresser toute mon amitié à l'ensemble des thésards du laboratoire (LPM).

Et enfin, à celles et ceux qui m'ont épaulé et que je n'ai pas cités, j'aurai beau choisir mes mots pour vous exprimer ma reconnaissance, elle restera tout de même inexprimable et intraduisible. **MERCI**. Je remercie enfin tous mes collègues (anciens et présents) du département de physique.

Résumé

Les besoins croissants en énergie et les politiques gouvernementales notamment en matière de protection de l'environnement ont fortement dynamisé les recherches dans le domaine de la conversion photovoltaïque depuis quelques années. Les recherches se portent principalement sur deux axes. Le premier concerne le développement de cellules photovoltaïques à très haut rendement de conversion. Le second axe de recherche a pour objectif le développement de procédés et matériaux nouveaux en vue de la fabrication de cellules photovoltaïques à bas coût. Dans ce travail de thèse, nous avons préparé des couches minces, de ZnO:Cu, SnO₂:S, SnS et CdS sur des substrats de verre par la technique de pulvérisation chimique réactive "spray". Les couches obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation structurale, optique et électrique. Afin de bien comprendre les propriétés microstructurales, optiques et électriques de nos couches, il a été procédé de manière systématique à leurs caractérisations par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse de la composition chimique, la microscopie à force atomique, la spectrophotométrie UV-visible ainsi que l'effet Hall. La diffraction des rayons X a montré que toutes les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale de type würtzite pour (ZnO:Cu, CdS), structure tétragonale (SnO₂:S) et structure orthorhombique (SnS). Les images de microscopie électronique à balayage et à force atomique (MEB et MFA) ont permis d'observer l'effet du dopage sur la taille des grains et la rugosité de la surface. Quant aux mesures spectrophotométriques dans le domaine UV-visible, elles ont montré que les couches ont une transmission entre 60%-80% et que l'énergie du gap est entre 1.8-3.6 eV. Les mesures d'effet Hall ont présenté une conductivité électrique de type n et p. Les meilleures valeurs de la résistivité électrique sont de l'ordre de 10⁻² Ωcm, comparables aux valeurs de la littérature.

Mots clés : ZnO, SnO₂, SnS et CdS, Couche Mince, Technique Spray, DRX, MEB, AFM, Effet Hall.

ABSTRACT

Growing energy needs and government policies, especially in the area of environmental protection, have strongly boosted research in the field of photovoltaic conversion in recent years. The research focuses on two areas. The first concerns the development of photovoltaic cells with very high conversion efficiency. The second line of research aims to develop new processes and materials for the production of low-cost photovoltaic cells. In this thesis, we have prepared thin films of ZnO:Cu, SnO₂:S, SnS and CdS on glass substrates by the reactive chemical spray technique "spray". The layers obtained were analyzed by various structural, optical and electrical characterization techniques. In order to fully understand the microstructural, optical and electrical properties of our layers, their characterizations were carried out in a systematic manner by X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with chemical composition analysis, atomic force microscopy, UV-visible spectrophotometry and Hall Effect. X-ray diffraction showed that all layers are polycrystalline with a würtzite hexagonal structure for (ZnO:Cu, CdS), tetragonal structure (SnO₂:S) and orthorhombic structure (SnS). Scanning electron microscopy and atomic force microscopy (SEM and AFM) images allowed observing the doping effect on grain size and roughness of the surface. As for the spectrophotometric measurements in the UV-visible domain, they showed that the layers have a transmission between 60% -80% and that the gap energy is between 1.8-3.6 eV. Hall Effect measurements showed n-type and p-type electrical conductivity. The best values of the electrical resistivity are to found of the order of 10⁻² Ωcm, comparable to the values of the literature.

Keywords: ZnO, SnO₂, SnS and CdS, Thin Films, Spray Technique, XRD, SEM, AFM and Hall Effect.

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACES	II
REMERCIEMENTS	VII
RESUME.....	II
ABSTRACT	IV
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES TABLEAUX	XIV

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES FILMS MINCES DES OTC ET LES ABSORBEURS

I. GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	5
I.1. Fonctionnement de la cellule solaire	6
I.2. Mécanismes de la jonction p-n	7
I.3. Différents composants de la cellule solaire en couches minces	9
I. 4. Différente configurations de la cellule solaire.....	12
II. OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (OTC).....	13
II.1. Historique	13
II.1.1. Définition des OTCs.....	14
II.1.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs	14
II.1.3. Les propriétés des OTC	15
II.1.3. a. Les propriétés optiques	15
II.1.3. b. Propriétés électriques	16
b.1. Conductivité	16
b.2. Structure de bande et effet du dopage.	17
II.1.3. c. Corrélations des propriétés optiques et électriques	19
II.2. Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés.....	20
II.2.1. Généralité sur l'oxyde de zinc	20
II.2.1.a. Propriétés structurales	21
II.2.1.b. Structure électronique de bande	22
II.2.1.c. Propriétés optiques	24
II.2.1.d. Propriétés électriques.....	24
II.2.1.e. Défauts dans ZnO	25
II.2.2. Généralité sur l'oxyde d'étain.	27
II.2.2.a. Propriétés cristallographiques.....	28

II.2.2.b. Structure électronique de bande	29
II.2.2.c. Propriétés optiques.....	30
II.2.2.d. Propriétés électriques.....	30
II.3. Généralité sur SnS	31
II.3.1. Formation des anions chalcogénures	32
II.3.1.a. Quelques propriétés des constituants élémentaires des composés IV-VI	32
II.3.1.b. Structure cristalline de Sulfure d'étain	34
II.3.1.c. Structure électronique de bande.....	35
II.3.1.d. Propriétés optiques.....	36
II.3.1.e. Propriétés électrique.....	36
II.4. Généralité sur CdS	37
II.4.1. Propriétés structurales.....	38
II.4.2. Structure électronique de bande.....	38
II.4.3. Propriétés optiques.....	39
II.4.4. Défauts de structure de CdS et des cristaux $A^{II} B^{VI}$	40
II.4.5. Propriétés électriques	40

CHAPITRE II : TECHNIQUE D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

I. NOTION DES COUCHES MINCES.....	42
I.1. Couches pour l'optique.....	42
I.1.1 Couches réfléchissantes	43
I.1.2. anti-reflets	43
I.1.3. Couches de protection	43
I.2. Mécanismes de croissance des couches minces	43
II. TECHNIQUES D'ELABORATIONS DES COUCHES MINCES	44
II.1. Pulvérisation chimique réactive « Spray pyrolyse ».....	46
II.1.1. Equipement de la technique.....	46
II.1.2. Paramètres du dépôt.....	49
III. METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS	50
III.1. Introduction	50
III.2. Caractérisation structurale.....	50
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	50
II.2.1.a. Principe d'analyse.....	51
II.2.1.b. Détermination des propriétés structurales.....	53
b.1. Mesure des distances inter-réticulaires.....	53
b.2. Indices de Miller.....	54
b.3. Paramètres de maille.....	54

b.4. Détermination de la taille des cristallites.....	55
II.2.2. Microscopie Electronique à Balayage	56
II.2.2.a. Principe	57
II.2.3. La spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDS)	58
II.2.3.a. Principe	59
II.2.4. Microscope à force atomique (AFM)	59
II.2.4.a. Principe	60
II.3. Caractérisation optique	62
II.3.1. Spectroscopie UV-Visible	62
II.3.1.a. Détermination du coefficient d'absorption	63
II.3.1.b-Détermination de la largeur de la bande interdite.....	64
II.4. Caractérisation électrique	65
II.4.1. Mesures d'effet Hall.	65

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. ELABORATION DES ECHANTILLONS	68
I.1. Conditions de préparation	68
I.1.1. Etapes de préparation	69
I.1.1.a. Préparation des substrats	69
I.1.1.b. Nettoyage des substrats	69
I.1.1.c. Préparation des solutions.....	70
c.1. Cas de ZnO dopé Cuivre (Cu)	70
c.2. Cas de SnO ₂ dopé soufre (S).....	71
c.3. Cas de SnS	71
c.4. Cas de CdS.....	72
I.1.1.d. Déposition des couches	72
II- RESULTATS ET DISCUSSIONS	73
II.1. Couches minces de ZnO dopée Cu (CZO)	73
II.1.1 Propriétés structurales.....	73
II.1.1.a. Diffraction des rayons X.....	73
II.1.1.b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par EDX.....	76
II.1.1.c. Microscope à force atomique (AFM).....	78
II.1.2. Propriétés optiques.....	80
II.1.2.a. Transmission et Réflectance	80
II.1.2.b. Coefficient d'absorption optique (α)	81
II.1.2.c. Bande interdite d'énergie (E_g).....	82
II.1.2.d. Indice de réfraction et coefficient d'extinction.....	83
II.1.3. Propriétés électriques	84

II.2. Couches minces de SnO ₂ dopé Soufre.....	85
II.2.1 Propriétés structurales.....	85
II.2.1.a. Diffraction des rayons X.....	85
II.2.1.b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par EDX.....	88
II.2.3. Propriétés optiques.....	90
II.2.3.a. Transmission.....	90
II.2.1.b. Coefficient d'absorption optique (α).....	91
II.2.3.c. Écart de bande d'énergie E_g	91
II.2.3.d. Coefficient d'extinction.....	92
II.2.4. Propriétés électriques.....	93
II.3. Couches minces de SnS.....	94
II.3.1. Propriétés structurales.....	94
II.3.1.a. Diffraction des rayons X.....	94
II.3.1.b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par EDX.....	96
II.3.2. Propriétés optiques.....	97
II.3.2.a. Transmission.....	97
II.3.2.b. Coefficient d'absorption optique (α).....	98
II.3.2.c. Coefficient d'extinction.....	99
II.3.2.d. Bande interdite d'énergie (E_g).....	99
II.3.3. Les propriétés électriques.....	100
II.4. comparaison entre MS (M= Cd, Sn).....	101
II.4.1 Propriétés structurales.....	101
II.4.1.a. Diffraction des rayons X.....	101
II.4.1.b. Analyse par MEB et par EDX.....	102
II.4.2. Propriétés optiques.....	104
II.4.2.a. Transmission.....	104
II.4.2.b. Coefficient d'absorption optique (α).....	104
II.4.2.c. Bande interdite d'énergie (E_g).....	105
II.4.3. Propriétés électriques.....	106
CONCLUSION GENERALE	108
REFERENCES	110
LISTE DES TRAVAUX	123

Liste des figures

Figure I. 1 : Les meilleurs rendements obtenus pour les différentes technologies de cellules solaires à l'échelle du laboratoire [15].	6
Figure I.2 : les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur [4].	7
Figure I. 3 : Schéma d'une jonction p-n à l'équilibre thermodynamique.	8
Figure I. 4 : Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire à homojonction p-n.	9
Figure I. 5 : Structure standard d'une cellule solaire [18].	9
Figure I. 6 : Deux configurations possibles pour la cellule solaire en couches minces : a) superstrat, b) substrat.	12
Figure I. 7 : Schéma de composants en coupe d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de SnS [21].	12
Figure I. 8 : Gap d'un OTC.	14
Figure I. 9 : Représentation typique du spectre de transmission d'un OTC.	16
Figure I. 10 : Représentation schématique des bandes énergétiques d'un oxyde métallique.	18
Figure I. 11 : Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O [71].	21
Figure I. 12 : Représentation schématique de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculaire à la surface du substrat [76].	22
Figure I. 13 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [79].	23
Figure I. 14 : Schéma de bandes pour le ZnO.	25
Figure I. 15 : Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts profonds issus de calculs et associés aux lacunes V_{Zn} et V_O et atomes interstitiels O_i et Zn_i de zinc et d'oxygène [94].	27
Figure I. 16 : Maille élémentaire de SnO_2 .	28
Figure I. 17 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [114].	29
Figure I. 18 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $SnO_2:F$ de $1.14 \mu m$ d'épaisseur [115].	30
Figure I. 19 : Exemple d'Hybridation sp^3 tétraédrique	33
Figure I. 20 : (a) : Environnement de l'étain mettant en évidence l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée E, (b) : la maille élémentaire de la structure orthorhombique de SnS [136].	34
Figure I. 21 : Structure de bande du SnS.	35
Figure I. 22 : Spectres de transmittance des films SnS élaborés à différentes températures de substrat [139].	36
Figure I. 23 : Structure Wurtzite du CdS.	38
Figure I. 24 : Structure de bande du CdS.	39
Figure II. 1 : Carte conceptuelle représentant les étapes du procédé de fabrication de couches minces [172].	44
Figure II. 2 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.	45
Figure II. 3 : Schéma de la technique de pulvérisation spray.	47
Figure II. 4 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [185].	48
Figure II. 5 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [186].	51
Figure II. 6 : Principe d'une diffraction à deux cercles.	52
Figure II. 7 : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO [189].	52
Figure II. 8 : Schéma que représente la mesure des distances inter-réticulaires [190].	53

Figure II. 9 : Exemple des plans cristallographiques [190].....	54
Figure II. 10 : Différentes maille élémentaires.	54
Figure II. 11 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	56
Figure II. 12 : Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage	56
Figure II. 13 : Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents.	57
Figure II. 14 : Schéma équivalent à EDS.....	59
Figure II. 15 : Schéma d'un Microscope à Force Atomique (AFM).....	60
Figure II. 16 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	62
Figure II. 17 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince d'OTC déposée par spray ultrasonique.	63
Figure II. 18 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la couche mince de ZnO.	64
Figure II. 19 : Montage de mesure de la résistivité des couches minces par la méthode Van der Paw.	65
Figure II. 20 : Montage de la mesure de l'effet hall par la méthode Van der Pauw.	66
Figure III. 1 : Diagramme de DRX des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cu.	73
Figure III. 2 : Images MEB des couches minces de ZnO (a) , ZnO dopé 2% Cu (b), 5% Cu (c), 7% Cu (d) préparées par spray pyrolyse.....	76
Figure III. 3 : Spectre EDX de la couche ZnO: Cu.....	77
Figure III. 4 : Images AFM des couches minces d'CZO préparées par spray. (a) : ZnO non dopé, ZnO dopé avec (b) 2% Cu ; (c) 5 % Cu;(d) 7 % Cu.	79
Figure III. 5 : Spectres de transmission et de réflectance pour les couches minces de CZO.....	81
Figure III. 6 : Variation du coefficient d'absorption optique avec l'énergie des photons.....	82
Figure III. 7 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de CZO.	82
Figure III. 8 : Indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) des couches minces de CZO.	84
Figure III. 9 : Diagramme de diffraction des RX de la coche du SnO ₂ dopée S par la technique spray pyrolyse.	86
Figure III. 10 : Images MEB des couches minces de SnO ₂ (a), SnO ₂ dopé 3% S (b), 5% S (c), 7% S (d), 10 % S (e) préparées par spray pyrolyse.....	89
Figure III. 11 : Spectres EDX des couches minces de SnO ₂ (a), SnO ₂ dopé 3% S (b), 5% S (c), 7% S (d), 10 % S (e) préparées par spray pyrolyse.....	90
Figure III. 12 : Les spectres de transmission pour les couches minces de SnO ₂ :S	90
Figure III. 13 : Le coefficient d'absorption optique.....	91
Figure III. 14 : Écart de bande d'énergie E_g de SnO ₂ :S.	92
Figure III. 15 : Coefficient d'extinction (k) des couches minces de SnO ₂ :S.....	93
Figure III. 16 : Spectres de DRX des couches minces de Sn _x S _y	95
Figure III. 17 : Images MEB et EDX des couches minces de SnO ₂ (a) et SnS (b).....	97
Figure III. 18 : Les spectres de transmission pour les couches minces de Sn _x S _y	98
Figure III. 19 : Le coefficient d'absorption optique de Sn _x S _y	98
Figure III. 20 : Le coefficient d'extinction (k) des couches minces de Sn _x S _y	99
Figure III. 21 : la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de Sn _x S _y	100
Figure III. 22 : Spectres de DRX des couches minces de CdS et SnS.....	101
Figure III. 23 : Images MEB et EDX des couches minces de CdS (a) et SnS (b).	103
Figure III. 24 : Les spectres de transmission pour les couches minces de CdS et SnS	104
Figure III. 25 : Le coefficient d'absorption optique de CdS et SnS.	105

Figure III. 26: La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour les couches minces de CdS et SnS.
 106

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Facteurs de qualité σ / A pour quelques OTC [39].	15
Tableau I. 2 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.	22
Tableau I. 3 : Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO), (*) : Après un traitement thermique (le recuit).	24
Tableau I. 4 : Quelques propriétés électriques de ZnO préparé par différentes méthodes, (*): Après recuit.	25
Tableau I. 5 : Propriétés optiques et électriques SnO ₂ , suivant différentes techniques d'élaboration.	31
Tableau I. 6 : Principales propriétés des éléments du groupe IV.	32
Tableau I. 7 : Principales propriétés des éléments du groupe VI [132]	33
Tableau I. 8 : Valeurs du gap du matériau SnS croissant par différentes techniques.	36
Tableau I. 9 : Propriétés électriques du matériau SnS.	37
Tableau I. 10 : Caractéristiques structurales de structure CdS wurtzite [159].	38
Tableau II. 1 : Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces [183].	45
Tableau II. 2: Les relations utilisées pour différentes structure cristalline.	55
Tableau III. 1 : Paramètres optimisés pour la préparation de nos échantillons.	68
Tableau III. 2 : Masses de chlorure de Cuivre pour les différentes concentrations.	71
Tableau III. 3 : Masses de (CH ₄ N ₂ S) utilisées pour la préparation des échantillons.	71
Tableau III. 4 : Masses de Sn _x S _y utilisées pour la préparation des échantillons.	72
Tableau III. 5 : Différents paramètres structuraux de ZnO dopé Cu.	75
Tableau III. 6 : Valeurs de la rugosité quadratique moyenne (RMS) et de la rugosité moyenne (Ra) des couches mince de CZO.	80
Tableau III. 7 : Mesures électriques des couches minces de CZO.	85
Tableau III. 8 : Variation des paramètres structuraux des films minces SnO ₂ dopé S.	87
Tableau III. 9 : Mesures électriques des couches minces de SnO ₂ :S.	94
Tableau III. 10 : Différents paramètres structuraux de SnS et SnO ₂ .	96
Tableau III. 11 : Mesures électriques des couches minces de SnO ₂ et SnS.	100

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, l'évolution des activités humaines a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Actuellement, ce sont les sources des énergies fossiles qui sont les plus exploitées, entraînant de grave problème de l'environnement tel que la pollution, le réchauffement de la planète et la détérioration de la couche d'ozone. Si rien n'est fait pour y remédier à cette catastrophe, les émissions de gaz à effet de serre pourraient tripler dans un demi-siècle en maximum, et entraîneraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations.

La solution de ce problèmes est l'énergie du soleil a l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité illimitée et les cellules solaires sont l'un des principaux moyens de capter cette énergie et de la convertir directement en électricité sans pollution. Pour cela, il faut que le coût de cette conversion photovoltaïque soit, économiquement, compétitif à celui de l'énergie conventionnelle. Les besoins croissants en énergie solaire et les politiques gouvernementales notamment en matière de protection de l'environnement ont fortement dynamisé les recherches dans le domaine de la conversion photovoltaïque depuis quelques années. Les recherches se portent principalement sur deux axes. Le premier concerne le développement de cellules photovoltaïques à très haut rendement de conversion. Le second axe de recherche a pour objectif le développement de procédés et matériaux nouveaux en vue de la fabrication de cellules photovoltaïques à bas coût [1].

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux de bon marché permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Ces dernières années, les cellules solaires au silicium mono et polycristallin sont remplacées par des cellules multi-jonctions qui sont fabriquées à base de deux ou trois matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux dont fait partie les oxydes transparents conducteurs (OTC) et les absorbeurs sont à faible prix de revient [2].

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [3].

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc, dioxyde d'étain, sulfure d'étain et sulfure de cadmium comme matériau de base. En effet, ces matériaux relativement faciles à

Introduction Générale

déposer et surtout ils parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparées aux autres matériaux.

L'objectif de notre travail est :

- L'élaboration des couches minces ZnO, SnO₂, SnS et CdS-déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre ;
- L'optimisation de la qualité des films minces par l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physiques des couches (température, temps, molarité...);
- L'amélioration de la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés structurales, optiques et électriques afin d'obtenir des couches absorbantes, transparentes et conductrices.

Pour étudier ces paramètres, différentes caractérisations ont été effectuées. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction des conditions expérimentales. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films par diffraction X afin de déduire l'évolution de leur microstructure. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV Visible. La caractérisation électrique a été portée sur la mesure de la conductivité électrique et l'étude du mécanisme de transport dans nos films.

Notre travail de recherche est présenté dans ce manuscrit structuré en trois parties comme suit :

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés OTC et les absorbeurs.

Le deuxième chapitre décrit les techniques utilisées pour les synthétiser en couches minces. Aussi, les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration de ce travail. En premier lieu, nous avons détaillé (par exemple ; détaillons) les conditions de dépôts de couches minces pour chacune des plusieurs séries étudiées. Deuxième lieu, nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

Dans le troisième chapitre, nous exposons et discutons, en détail, les résultats de tous nos films. De cette étude, il en résulte un résumé récapitulatif qui met en exergue la figure de mérite de tous les échantillons.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail. Pour finir, une synthèse mettra en évidence les conclusions scientifiques du travail accompli et à terme dans le cadre des systèmes étudiés, mais fera aussi part des perspectives à ce travail.

Chapitre I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES FILMS MINCES DES OTC ET
DES ABSORBEURS

I. Généralités sur les cellules photovoltaïques

L'énergie solaire ou bien l'effet photovoltaïque découvert par le physicien Français Alexandre Edmond Becquerel en 1839 quand il observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination avec la lumière [4, 5]. Le mot photovoltaïque est composé du terme photo, qui signifie lumière et de voltaïque dont l'origine est le nom du découvreur de la pile électrique Volta, qui se définit par la conversion du rayonnement solaire en électricité à travers un dispositif à base de matériaux semiconducteurs appelé cellule photovoltaïque ou photopile. Cette transformation est obtenue par absorption des photons dans le semi-conducteur (absorbeur), ces derniers transmettent leur énergie aux électrons qui vont être excités vers la bande de conduction générant ainsi une tension électrique [6]. Selon des études récentes, on s'attend à ce que la demande globale de l'énergie augmente approximativement de 50% dans les 25 années à venir. Actuellement, plus de 80% de l'énergie mondiale est produite en brûlant les combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole, et le gaz naturel. La combustion de ces derniers produits des gaz qui provoquent l'effet de serre et accentue le réchauffement de la planète. En outre, l'énergie produite à partir de ces sources qui sont épuisables, devient de plus en plus chère. Par ailleurs, l'énergie solaire est abondante, non polluante, et peut fournir une fraction significative de la demande énergétique du monde [7].

Les cellules solaires conventionnelles à base de semi-conducteurs inorganiques (jonction p-n) comme le silicium et le gallium (GaAs) ont montré respectivement des rendements autour de 25% et 30% [8]. Les cellules à base de gallium sont couramment utilisées pour les missions spatiales où leur grande efficacité est plus importante que leur coût élevé [9], tandis que plus de 80% des cellules solaires utilisées pour la production électrique terrestre sont à base de silicium mono ou poly-cristallin [10].

Le développement dans le domaine des cellules solaires se découpe en trois générations. La première génération est constituée des cellules photovoltaïques à base de plaques de silicium mono ou poly-cristallin. Le développement de l'efficacité, la durée de vie et le coût de fabrication de ces cellules se poursuit jusqu'à l'heure actuelle. Cependant, le coût excessif de ces cellules limite leur impact significatif sur la production énergétique mondiale. La deuxième génération est constituée des cellules à base des semi-conducteurs en films minces (quelques micromètres). Cette génération a permis de réduire le coût des panneaux solaires en diminuant la quantité de matières utilisées et en utilisant des procédés de fabrication moins chers. Il existe essentiellement trois types de cellules dans cette génération, le premier est

constitué des cellules à base de silicium amorphe où les couches de silicium sont beaucoup plus fines que celles des cellules au silicium cristallin. Les deux autres types sont constitués des cellules sans silicium, à base de tellurure de cadmium (CdTe) et à base de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (CIGS). Les rendements des cellules à base de silicium amorphe, de CdTe et de CIGS arrivent jusqu'à 10%, 17% et 20%, respectivement [11]. Malgré tous ces avantages, cette génération présente des inconvénients comme la diminution du rendement des cellules à base de silicium, l'utilisation de certains éléments toxiques comme le cadmium, et rares comme l'indium. La troisième génération est totalement différente des précédentes. Elle est constituée des cellules photovoltaïques organiques et hybrides qui n'utilisent pas des jonctions p-n traditionnelles pour séparer des charges photo-générées. On peut distinguer trois types de cellules dans cette génération : les cellules à base d'un mélange polymère: fullerène (BulkHeterojunction) [12], les cellules à base de petites molécules [13] et les cellules hybrides sensibilisées par un colorant (cellules de Grätzel) [14].

La Figure (I.1) résume les meilleurs rendements des différentes technologies et générations de cellules solaires obtenues au fil des ans.

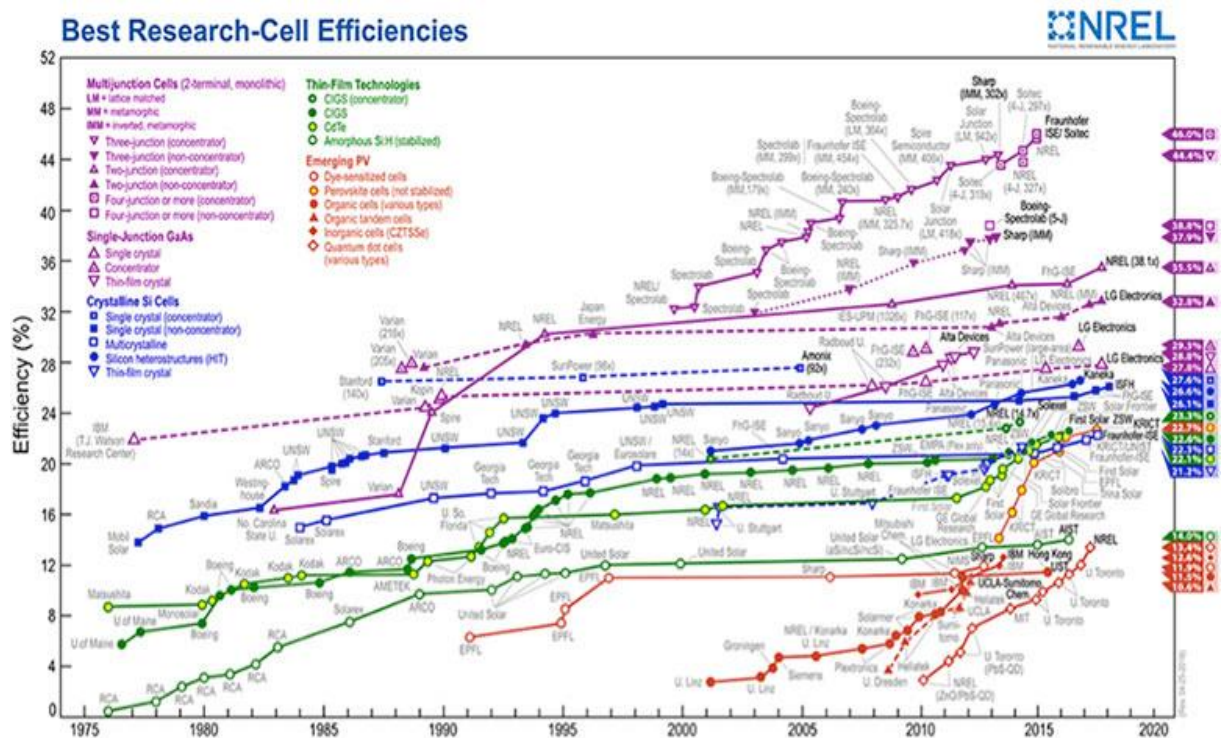


Figure I. 1 : Les meilleurs rendements obtenus pour les différentes technologies de cellules solaires à l'échelle du laboratoire [15].

I.1. Fonctionnement de la cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur trois principes généraux : la conversion par transfert énergétique de photons absorbés en paire électron-trou, la séparation

des porteurs chargés et l'extraction des porteurs photogénérés vers le circuit extérieur. Dans la plupart des dispositifs, la première de ces fonctions est remplie par un semi-conducteur appelé absorbeur. L'absorption d'un matériau se mesure par la capacité du matériau à assimiler l'énergie des photons incidents. La figure (I. 2) montre les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur.

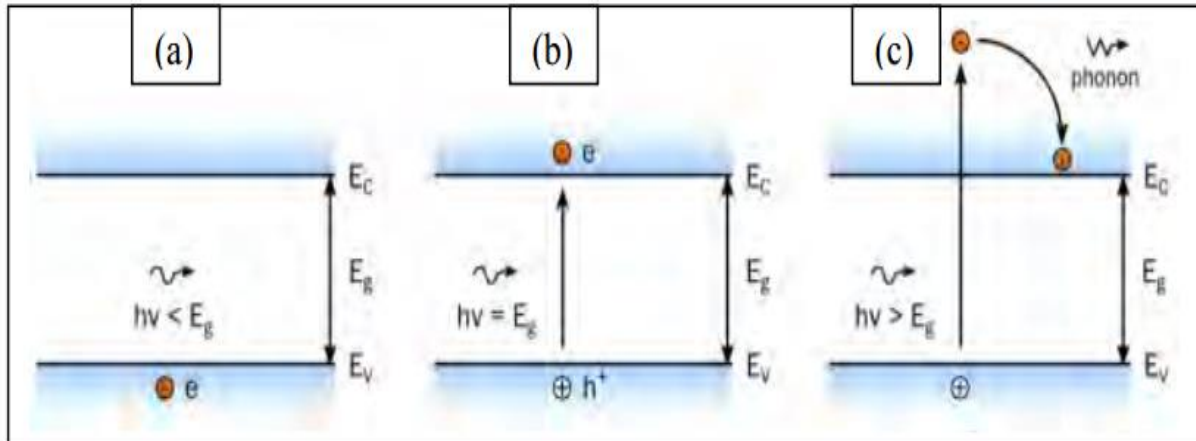


Figure I.2 : les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur [4].

Suivant la largeur de la bande interdite E_g du SC, on distingue 3 possibilités :

- a- Si $E_{\text{photon}} < E_g$: aucune interaction, les photons sont transmis.
- b- Si $E_{\text{photon}} = E_g$: énergie transférée à l'électron qui va migrer dans la bande de conduction : génération d'une paire électron-trou.
- c- Si $E_{\text{photon}} > E_g$: génération d'une paire électron-trou + excès d'énergie perdu par thermalisation.

Ainsi pour absorber un maximum de photons du spectre lumineux, un SC avec un gap très petit serait l'idéal. Cependant, la tension de sortie de la photopile est directement proportionnelle à la valeur du gap donc il est nécessaire de faire un compromis pour ne pas trop abaisser cette valeur. En général, le gap des matériaux SC utilisés dans les cellules PV est compris entre 1 et 1,8 eV [16].

I.2. Mécanismes de la jonction p-n

Une cellule solaire, comporte essentiellement deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons dites respectivement de type n et p, (n-CdS et p-SnS par exemple). Quand un semi-conducteur de type p est mis en contact avec un semi-conducteur de type n, les porteurs (électron : e^- , trou : h^+) se déplacent par gradient de concentration respectivement d'une région avec une haute densité de porteurs vers une région avec une faible densité de porteurs. Ce phénomène est appelé diffusion.

Quand les électrons diffusent vers le côté p, ils laissent derrière eux des ions chargés positivement du côté n. Similairement, les trous laissent derrière eux des ions chargés négativement du côté p. Les ions fixes créés de part et d'autre de la jonction engendrent la création d'un champ électrique qui s'oppose à la diffusion. Le déplacement des porteurs libres dans le champ électrique est appelé courant de dérive.

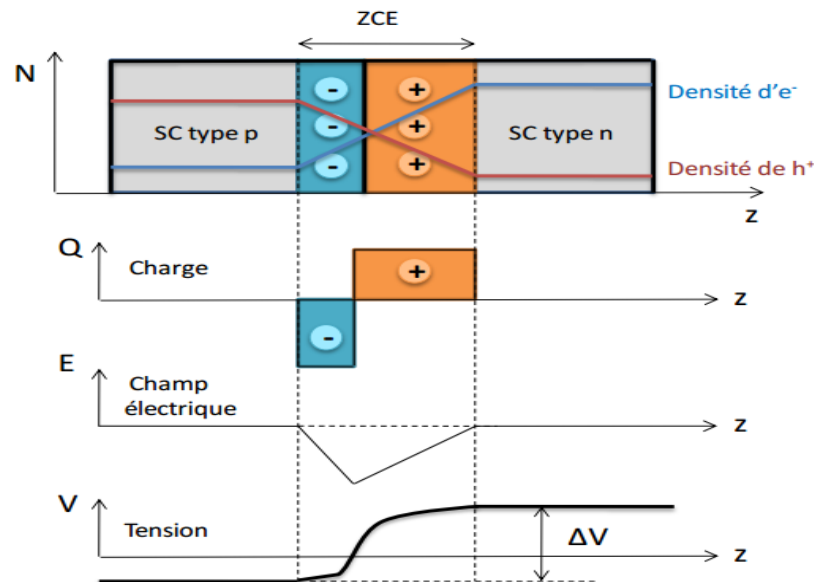
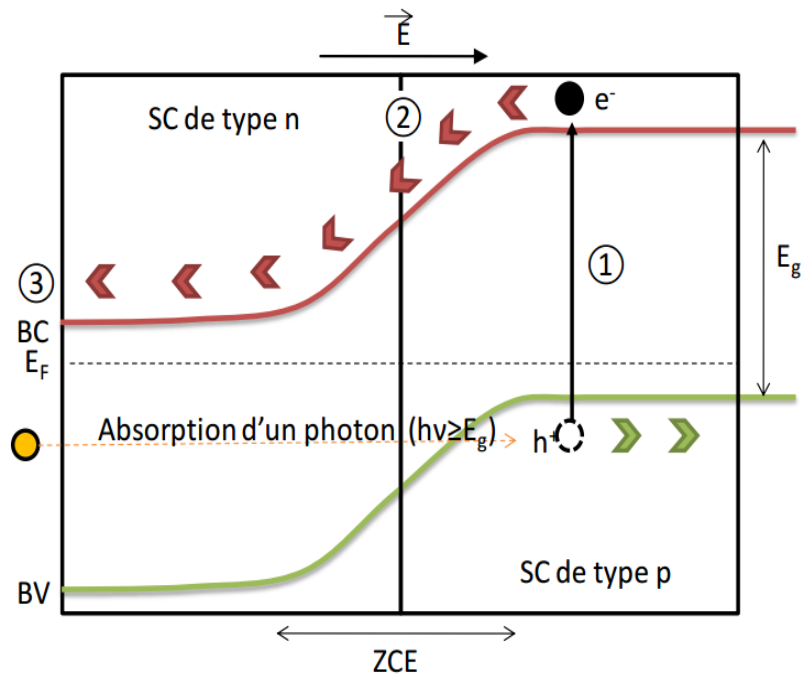


Figure I. 3 : Schéma d'une jonction p-n à l'équilibre thermodynamique.

A l'équilibre (sans polarisation externe), les courants de diffusion et de dérive se compensent. Le champ électrique introduit au sein de la cellule solaire par la jonction p-n fournit la force nécessaire pour la séparation des charges de telle sorte que les électrons se déplacent de la zone p vers la zone n et les trous en sens inverse en suivant la courbure de bande du dispositif, conséquence de la perturbation de l'hamiltonien du système due au champ. De chaque côté de la jonction, les matériaux dont les porteurs libres ont diffusé créent de ce fait une zone de charge espace (ZCE) formant une capacité au niveau de la jonction (Figure (I. 3)).

Une fois les porteurs de charge séparés, ils doivent être collectés par les contacts avant et arrière. Pour cela, la structure du dispositif doit faire en sorte de ne pas bloquer le passage du courant par des barrières énergétiques ; les électrons doivent dans le cas idéal passer vers des états de moins en moins énergétiques au sein des bandes de conduction des différents éléments constituant la cellule. Un contact ohmique final avec les électrodes de la cellule assure une bonne collecte du courant. La figure (I. 4) représente le cas simplifié d'une homojonction p-n permettant d'illustrer les différentes notions décrites ci-dessus [17].



- ① Création d'une paire électron-trou par absorption d'un photon.
- ② Séparation des charges par la jonction p-n.
- ③ Collecte des porteurs.

Figure I. 4 : Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire à homojonction p-n.

I.3. Différents composants de la cellule solaire en couches minces

La configuration la plus répandue, d'une cellule solaire en couches minces est formée d'un empilement de plusieurs matériaux déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre. La figure (I. 5) présente la structure standard d'une cellule solaire en couche minces.

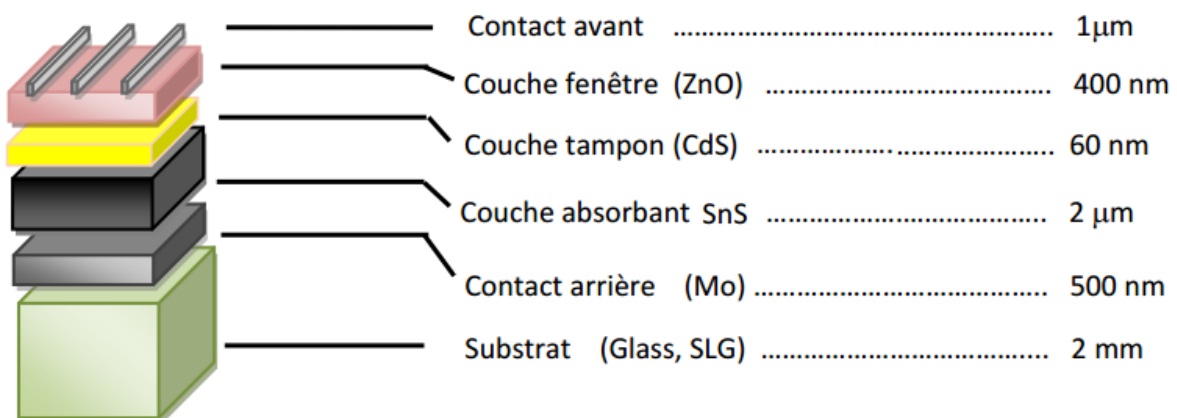


Figure I. 5: Structure standard d'une cellule solaire [18].

- **Un substrat** : généralement une plaque de verre sodo-calcique (Soda-Lime Glass, SLG), d'épaisseur allant de 1 à 3 mm.
- **Un contact ohmique arrière** : La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière. Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Cette couche est composée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. Le contact avec la couche absorbante doit être ohmique.
- **Une couche absorbante** : c'est une couche située directement au-dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n. C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur beaucoup plus épaisse que l'autre couche est d'environ de 1 μm à 2 μm . Pour qu'un semi-conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite doit être optimale pour utiliser le maximum du spectre de rayonnement solaire. Un grand nombre de matériaux ont été étudié dans la littérature. Le composé binaire SnS apparaît comme un candidat prometteur. L'intérêt de ce matériau repose sur des facteurs principaux :
 - ✓ Un coefficient d'absorption élevé ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans la région visible du spectre solaire) et seulement une couche épaisse de quelques microns ; peut absorber tous les photons avec des énergies au-dessus de bande interdite.
 - ✓ La possibilité d'obtenir un matériau de type n ou p, permettant la fabrication de l'homojonction ou hétérojonction.
 - ✓ La Conductivité doit être de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Sa conductivité est de type p, Comme la longueur de diffusion des électrons minoritaires (L_n) photogénérés dans la région de type p est supérieure à celle des trous minoritaires (L_p) photogénérés dans la région de type n, préférentiellement la base est de type p., afin de limiter les recombinaisons [19].
 - ✓ Possède une énergie du gap de $\sim 1.3 - 1.8 \text{ eV}$, qui correspondent à la valeur idéale pour convertir la quantité maximum d'énergie du spectre solaire en électricité.
 - ✓ Il peut être fabriqué en couches minces par une grande variété de technique.
 - ✓ Une bonne accommodation du réseau avec CdS et ZnS, permet de réduire les états d'interface.
 - ✓ Ses constituons sont disponibles et non toxiques.
 - ✓ Et enfin une excellente stabilité chimique et thermique dans les conditions de fonctionnement.

• **Une couche tampon** : souvent le CdS, ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface (CdS/SnS) que se situe la jonction p-n. La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par :

- L'inadaptation des bandes interdites,

- Les courants de fuites dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- une bande interdite intermédiaire permettant une transition « souple » entre celle du semiconducteur et celle de l'OTC.

- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante de type p, de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante.

- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints des grains.

L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (Chemical Bath Deposition, CBD).

• **Une couche d'oxyde transparent conducteur (TCO)**: Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conducting Oxide, TCO). Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO :Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (Indium Tin Oxide, ITO et SnO₂:F) déposés par pulvérisation cathodique. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse.

L'OTC permet à la couche fenêtre de constituer, en partie, le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, l'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm.

• **Un contact ohmique supérieur** : Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium Ni-Al, à ceci est parfois ajoutée une couche anti-réflexion (MgF₂). Les grilles sont déposées, en général par évaporation, en utilisant un masque de dépôt.

I. 4. Différente configuration de la cellule solaire.

Il y a deux types de configurations de la cellule solaire appelée "*substrat*" et "*superstrat*" sont possibles à la technologie de cellule solaire à base de couches minces qui sont présentés sur la figure (I. 6). L'avantage d'employer la première configuration est que n'importe quel type de substrat, transparent ou opaque, peut être utilisé puisque la lumière traverse la cellule avant d'arriver sur le substrat. Dans le cas de la configuration de superstrat, la lumière passe par le substrat avant d'être absorbé par la cellule solaire. Le choix du substrat est imposé par la technologie : il doit être transparent (par exemple verre) et non réflecteur afin de permettre à la lumière d'être absorbé dans la jonction de la cellule solaire [20]. Le choix d'une configuration dépend du type de technologie employé pour établir la cellule solaire.

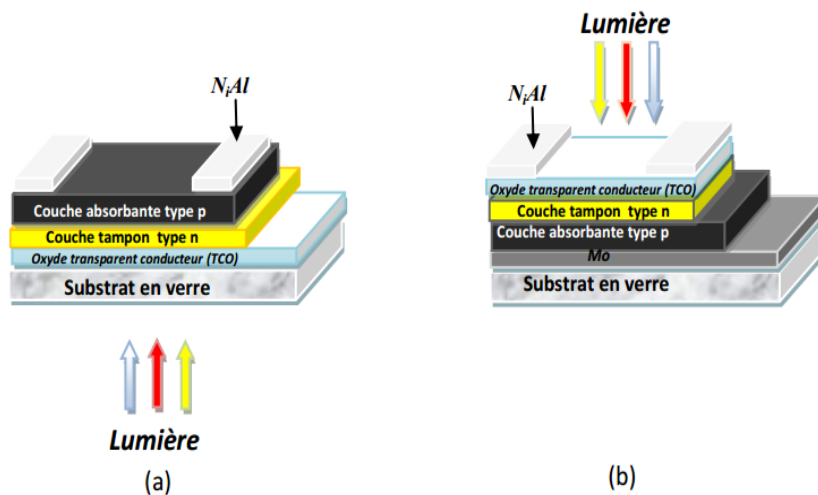


Figure I. 6 : Deux configurations possibles pour la cellule solaire en couches minces : a) superstrat, b) substrat.

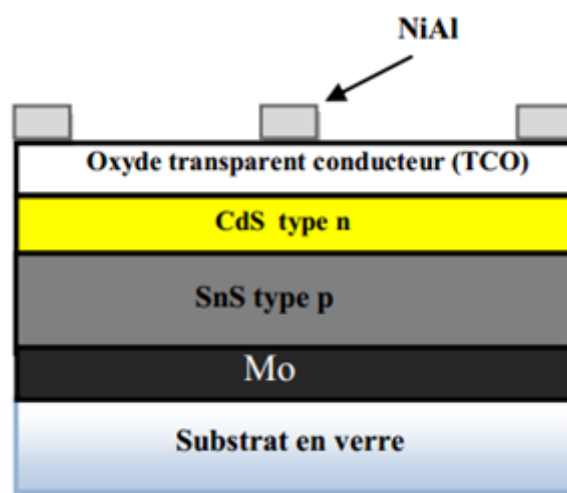


Figure I. 7 : Schéma de composants en coupe d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de SnS [21].

Avancer dans la direction des cellules photovoltaïques du futur implique la recherche des meilleures combinaisons possibles entre un rendement de conversion de plus en plus élevé et un coût de fabrication de plus en plus faible. Ceci requiert de prendre en compte tous les aspects du problème de l'interaction rayonnement-matière à la gestion de l'énergie, en passant par la définition des structures de conversion, le choix et la mise en forme de matériaux de plus en plus divers et de concepts de plus en plus innovants.

II. Oxydes Transparents Conducteurs (OTC)

II.1. Historique

L'histoire des OTCs a commencé avec le scientifique allemand Karl Baedeker en 1907 lorsqu'il a observé qu'un film mince d'oxyde de cadmium (CdO) est à la fois transparent et conducteur [22]. Cependant, les vraies avancées dans le domaine des OTCs ont émergé lors de la découverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) par Jesse T. Littleton en 1931 [23], et le dopage de cet oxyde avec de l'Antimoine ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) [24], du Chlore ($\text{SnO}_2:\text{Cl}$) [25] et du Fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) [26] respectivement en 1946, 1947 et 1951. Dans les années 1940-1950, d'autres études se sont concentrées sur le développement de l'oxyde d'indium (In_2O_3) [27]. Ces études ont conduit à la découverte de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), connu sous le nom d'ITO (Indium Tin Oxide), par John M. Mochel en 1951 [28]. En 1953, E. Scharowsky a étudié les propriétés optiques et électriques de l'oxyde de zinc (ZnO) [29]. Les décennies suivantes ont vu des études et des développements des OTC à base d'indium et de zinc, jusqu'à l'élaboration de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$ ou AZO) pour la première fois en 1971 [30], qui a montré des propriétés similaires à celles de l'ITO. Il est à noter que l'oxyde de zinc dopé au gallium ($\text{ZnO}:\text{Ga}$ ou GZO) qui a été élaboré plus tard, a aussi montré de très bonnes performances. Dans les années 1990, des OTCs complexes, constitués de combinaisons de plusieurs matériaux (In, Zn, Cd, Sn et Ga) [31, 32, 33, 34], ont vu le jour.

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

II.1.1. Définition des OTC

Par définition, un OTC est un semi-conducteur à large gap, qui est à la fois, transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. En fait, il existe des semi-conducteurs théoriquement transparents dans le domaine visible, ce sont les oxydes ayant un gap supérieur à 3.1 eV [35], ce qui correspond à une longueur d'onde de 400 nm. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm-620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la BV vers la BC, d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OTCs est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque [36], situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur ; la Figure (I. 8) illustre cette situation ci-après.

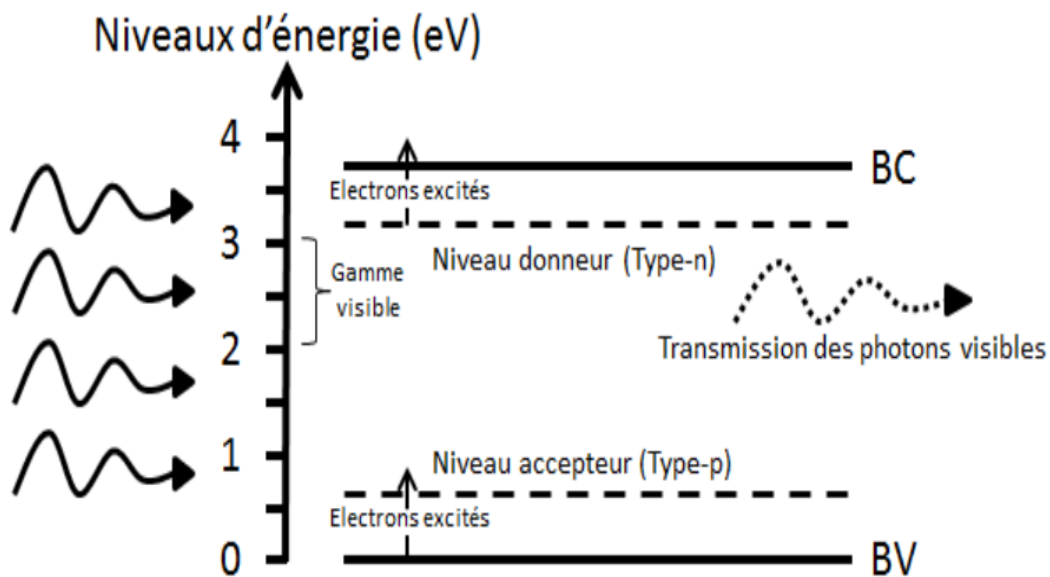


Figure I. 8: Gap d'un OTC.

II.1.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite F_m) d'un film mince OTC peut être défini comme le rapport de la conductivité électrique σ sur absorbance optique dans le visible A [37].

$$Q = \frac{\sigma}{A} = -\{r \ln(T + R)\}^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad (I. 1)$$

Où : σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] conductivité électrique, A [cm^{-1}] coefficient d'absorption, r [Ω/cm^2] résistances carré, T [%] transmission totale dans le visible, R [%] réflectivité totale dans le visible et d [cm] épaisseur du film. Le tableau (I. 1) donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [38], pour des OTC obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteurs de qualité.

Matériau	Résistance carré (Ω)	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO : F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In_2O_3 : Sn	6	0.04	4
SnO_2 : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO_2 : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

Tableau I. 1 : Facteurs de qualité σ / A pour quelques OTC [39].

La diversité des OTC et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des OTC [40].

II.1.3. Les propriétés des OTC

II.1.3. a. Les propriétés optiques

La transmission est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'un OTC. Elle est constituée d'une fenêtre optique qui couvre une grande partie du spectre visible. Par définition, la transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. Une représentation typique du spectre de transmission d'un OTC est présentée dans la Figure (I. 9).

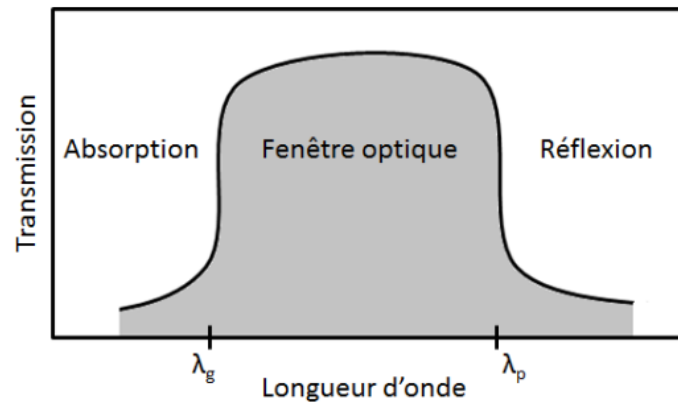


Figure I. 9: Représentation typique du spectre de transmission d'un OTC.

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

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I. 2})$$

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

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

$$\bar{\omega} = \frac{2\pi c}{\lambda_p} \quad (\text{I. 3})$$

Où : c : la célérité de la lumière

II.1.3. b. Propriétés électriques

b.1. Conductivité

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

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

La conductivité d'un OTC peut être augmentée en augmentant le nombre de porteurs de charge libres n_v . Une telle augmentation peut être atteinte par un dopage approprié. La mobilité est un paramètre très important, mais, on ne peut pas la contrôler directement pour augmenter la conductivité parce qu'elle dépend de plusieurs mécanismes de diffusion des porteurs libres. La diffusion coulombienne par les impuretés ionisées, qui sont les donneurs à partir desquels les électrons libres ont été produits à l'origine, est le mécanisme le plus évident. L'interaction coulombienne de ces impuretés ionisées avec les électrons libres provoque une source de diffusion intrinsèque qui fixe une limite supérieure à la mobilité des électrons libres, et par conséquent, elle fixe une limite supérieure à la conductivité [41].

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

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

Les propriétés intrinsèques de certains OTC en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_O apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_2 pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles : $\rho(\text{SnO}_2) \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et $\rho(\text{In}_2\text{O}_3) = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [42]. De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [43] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels à la conduction de SnO_2 .

b.2. Structure de bande et effet du dopage.

Les OTCs les plus connus sont de type-n et à base d'oxydes métalliques (OM) comme le SnO_2 , l' In_2O_3 , le ZnO , le CdO ... Les métaux cèdent les électrons des orbitales ns et np aux atomes O lors de l'établissement de liaisons O-M. La configuration électronique des cations métalliques sera donc sous la forme $(n-1)d^{10}ns^0np^0$, et celle des anions d'oxyde sera sous la forme $1s^22s^22p^6$. Dans ce cas, le maximum de la bande de valence (Max-BV) sera formé par

les orbitales $2p^6$ de l'oxyde qui sont totalement remplies par des électrons, et le minimum de la bande de conduction (Min-BC) sera formé par l'orbitale ns^0 vide du métal.

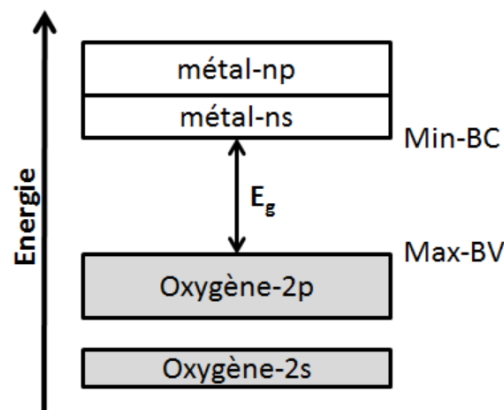


Figure I. 10 : Représentation schématique des bandes énergétiques d'un oxyde métallique

Le niveau d'énergie des orbitales O-2p est faible, ce qui permet aux oxydes d'avoir un large gap. Une représentation schématique de cette situation est présentée dans la Figure (I. 10).

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

Dans le cas d'un OM non dopé, le niveau de Fermi (E_F) est situé au milieu du gap. Après l'introduction d'une faible densité de donneurs par un faible dopage, un niveau donneur va se former juste en dessous de la bande de conduction en perturbant le système par des répartitions aléatoires des atomes dopants, et là l' E_F va se positionner entre le niveau donneur et la BC. En augmentant la densité de porteurs, les orbitales du donneur fusionnent avec la BC. Théoriquement, cette fusion aura lieu à une certaine densité électronique critique (n_c) de porteurs libres, dont la grandeur peut être estimée par le critère de Mott (Mott's criteria) [44] sous la forme suivante :

$$n_c^{1/3} * a = 0.25 \quad (\text{I. 6})$$

Où a est le rayon effectif de Bohr.

Cette densité critique a été calculée par I. Hamberg et C. G. Granqvist [44] pour l' In_2O_3 , elle vaut $n_c \approx 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En général, la densité de porteurs dans les OTCs est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} . Au-delà de cette densité, un gaz d'électrons totalement libres sera associé à la BC

de l'OM, et ces électrons libres vont participer à la conduction de l'oxyde métallique qui devient un OTC.

Beaucoup de travaux dans le domaine des OTCs se concentrent sur l'optimisation du dopage pour améliorer les propriétés physiques de ces matériaux ; l' In_2O_3 , le ZnO et le SnO_2 , sont les oxydes les plus étudiés dans la littérature. Par exemple, l'oxyde d'indium peut être dopé par du titane (Ti) [45] et du molybdène (Mo) [46], l'oxyde de zinc peut être dopé avec de nombreux éléments comme l'In [47], le Sn [48] et le Ga [49]. De même, le SnO_2 peut être dopé avec des éléments comme l'antimoine (Sb) [50], le fer (Fe), le cobalt (Co) et le niobium (Nb) [51]. On trouve encore des études sur le co-dopage des oxydes métalliques comme par exemple le co-dopage Al-Ti [52] et Al-K [53] du ZnO.

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

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. Le dopage de type n. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les OTC tels que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par **Zhang et al.** confirme cette tendance [54]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de OTC de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [55], ZnO:Al-N [56] etc. L'avènement de OTC de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des OTC à structure de la fossite [57] comme CuAlO_2 , une découverte de l'équipe d'Hosono [58].

II.1.3. c. Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des OTC sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais

peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\bar{\omega} = \sqrt{\frac{n_v \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot m^*}} \quad (\text{I. 7})$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Pour un OTC typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_v = 10^{20} \text{cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $m^* = 0.3m_0$ avec m_0 la masse de l'électron au repos où ϵ_r la permittivité relative de SnO_2 vaut $\epsilon_r = 9.6$ d'après Batzill [59]. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante du SnO_2 de $\lambda_p = 5.67 \mu\text{m}$. La longueur d'onde plasma de l'ITO peut varier entre $1,7 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$ [60] et celle du ZnO:Al est de l'ordre de $1,6 \mu\text{m}$ [61].

Cette relation montre la corrélation des propriétés optiques et électriques des OTC. La fréquence de résonance va augmenter en augmentant la densité de porteurs de charge (n), ce qui va diminuer la largeur de la fenêtre optique. Pour cela, un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique est toujours demandé dans la fabrication des OTCs.

De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma et celle de l'indice de réfraction, nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit $n^2 \propto \frac{n_v}{\omega^2}$. En général, l'indice de réfraction des OTC est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO_2 non dopé déposé à 450°C [62].

II.2. Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales des oxydes étudiés dans ce travail en l'occurrence, l'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain.

II.2.1. Généralité sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur avec bande interdite optique directe ($E_g = 3,37 \text{ eV}$) et une grande énergie de liaison exciton (60 meV) [63]. Cette bande interdite peut être réglée entre $3,0$ et $4,0 \text{ eV}$ par dopage avec des métaux [64]. Les couches minces de ZnO ont été largement étudiées en raison de leurs aspects avantageux, tels que le faible coût, la non-toxicité, les propriétés électroniques, chimiques et la simplicité de fabrication [65]. Ces avantages le rendent approprié pour différentes applications telles que les capteurs de gaz [66], optoélectroniques [67], les dispositifs émetteurs de lumière, les dispositifs spintroniques

futuristes [68] et les cellules solaires [69]. Pour les applications pratiques, les dopants appropriés peuvent être introduits dans ZnO. Le dopage est une méthode largement utilisée pour améliorer les propriétés physiques des composés semi-conducteurs [67]. Ces propriétés peuvent être grandement influencées par le dopage chimique ou les défauts de réseau intrinsèque formés. L'un des moyens efficaces d'améliorer les propriétés des films ZnO est l'ajout de certaines impuretés / dopants.

II.2.1.a. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale, cubique de Zinc blende ou la structure cubique de sel gemme métastable (Rocksalt, même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa). A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P63mc$. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0002] appelé également l'axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm et $\beta = 120^\circ$ [70], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$) Figure (I. 11).

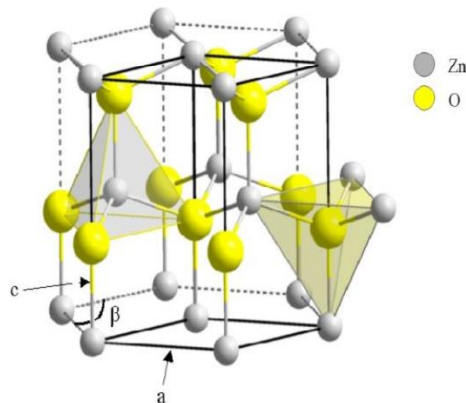


Figure I. 11: Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O [71].

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P63mc$ [72].

$$\text{Zn} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2)$$

$$\text{O} : (0, 0, \mu) ; (1/3, 2/3, \mu+1/2) \text{ avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans

une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn–O [73].

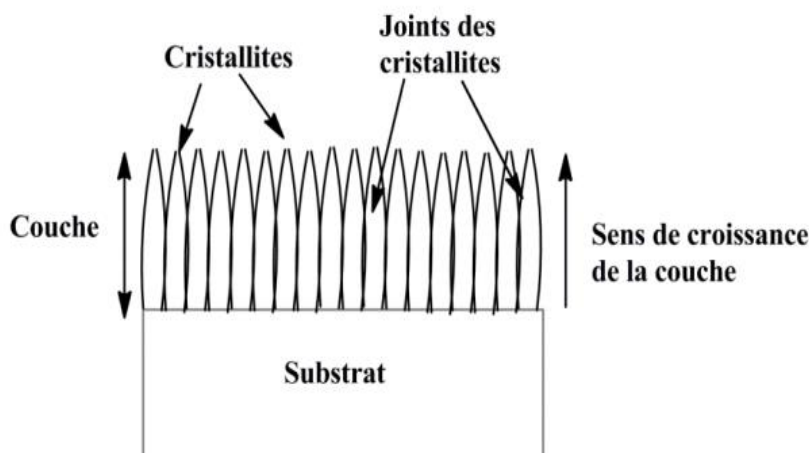


Figure I. 12 : Représentation schématique de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculaire à la surface du substrat [76].

La croissance de l'oxyde de zinc en couches minces fait apparaître des cristallites selon l'axe "c" perpendiculaires au plan du substrat. On peut privilégier cette orientation en ajustant soit l'épaisseur de la couche, soit la température du substrat [74], soit la concentration du dopant [75].

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		a = 3.2499 Å c = 5.2060 Å c / a = 1.6019
Distance entre O²⁻ et Zn²⁺ ; les plus proche voisins		Suivant l'axe c d = 1.96 Å Pour les trois autres d = 1.98 Å
Rayon ionique pour une coordination Tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 0.66 Å O neutre = 1.31 Å Zn ²⁺ = 0.60 Å O ²⁻ = 1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ = 0.70 Å O ²⁻ = 1.24 Å

Tableau I. 2 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

II.2.1.b. Structure électronique de bande

Le ZnO est composé d'atomes de Zinc et d'Oxygène appartenant au II et VI groupes du tableau des éléments périodiques. La structure de bande d'un semi-conducteur est un élément important pour caractériser le potentiel d'utilisation de ce matériau.

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure (I. 13) représente la structure de bande du ZnO non dopé. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ .

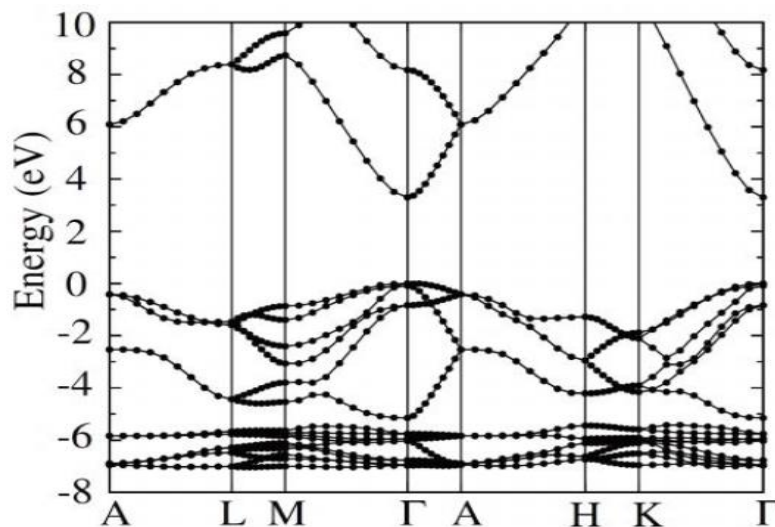


Figure I. 13 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [79].

La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme massive est de l'ordre de 3.37 eV [80]. Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV. Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement.

II.2.1.c. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dépendent des conditions de préparations et de la méthode de dépôt utilisée.

Méthodes de dépôt	Température de dépôt (°C)	L'épaisseur d(nm)	Transmission (%)	E_g (eV)	Réfs
Spray	350	335	85	3.31	[81]
Pulvérisation cathodique	200	-	93	3.33	[82]
CVD	320	460	85	3.28	[83]
Sol-gel	500*	-	92	3.26	[84]

Tableau I. 3 : Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO), (*) : Après un traitement thermique (le recuit).

La polarité des plans le long de la direction [001], l'épaisseur de la couche et le type de substrat utilisé sont aussi des paramètres influençant les propriétés optiques de ZnO. Le tableau (I. 3) présente les propriétés optiques des couches minces de ZnO obtenues par différentes techniques de dépôt. La forte transparence optique de ZnO dans le visible et proche-infrarouge du spectre de transmission est due à son large gap. Le seuil d'absorption de ZnO se situe dans le proche-ultraviolet aux environs de 380 nm ($E_g=3.37$ eV). L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 selon les conditions de préparation [85].

II.2.1.d. Propriétés électriques

Les propriétés électriques sont mesurées par la technique « Effet Hall ». Cette dernière permet d'estimer la concentration des porteurs libres (électrons ou trous), leur type (n ou p), la résistivité et la mobilité de ces porteurs. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- ✓ Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons).
- ✓ Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente.

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [86]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait

considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

La résistivité électrique est un paramètre déterminant dans les propriétés électriques. Ces valeurs sont très dépendantes de la méthode d'élaboration ainsi que des paramètres de préparation et tout particulièrement de la température de dépôt ou du traitement thermique (le recuit) et de taux et du type du dopant. Le tableau ci-dessous regroupe quelques valeurs des grandeurs électriques de ZnO synthétisé par différentes techniques afin de montrer l'influence de la technique de préparation sur les propriétés électriques.

Méthode d'élaboration	Températures de dépôt	Type	ρ (Ω .cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	n (cm^{-3})	Réf.
Spray pyrolyse	350	n	2.7×10^3	0.34	6.8×10^{15}	[87]
Pulvérisation cathodique	350	n	9.6×10^{-4}	14.7	4.5×10^{20}	[88]
Ablation laser	200-250	p	34	0.29	4.9×10^{16}	[89]
Sol Gel	600*	n	1.3×10^{-3}	26	1.8×10^{20}	[90]

Tableau I. 4 : Quelques propriétés électriques de ZnO préparé par différentes méthodes, (*): Après recuit

II.2.1.e. Défauts dans ZnO

La fabrication des matériaux est un processus qui met en jeu une diversité des paramètres qui doivent être tous bien contrôlés pour aboutir à la synthèse des matériaux parfaits. En pratique, le contrôle de tous les paramètres est impossible, et par conséquent les défauts et les impuretés introduits de façon non intentionnelle doivent exister. Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire des niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdite (comme le montre la Figure (I. 14), et peuvent aussi être donneurs ou accepteurs.

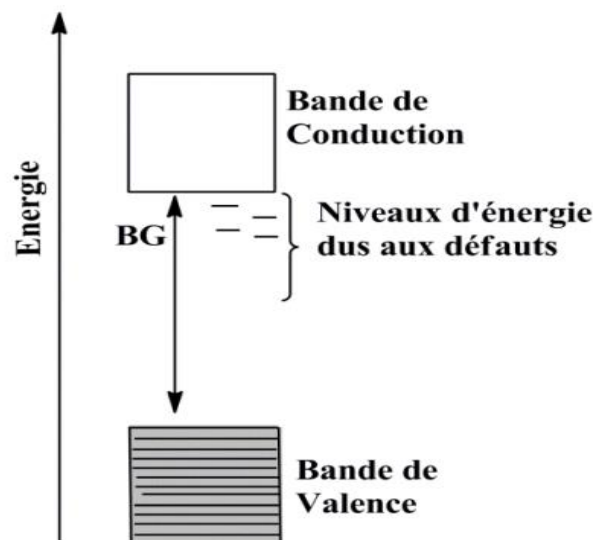


Figure I. 14 : Schéma de bandes pour le ZnO.

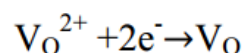
La maîtrise du rôle des défauts et de leurs effets sur les propriétés du matériau est la clé de voûte de l'ingénierie des matériaux et reste toujours un champ d'études très vaste sur le plan théorique aussi bien que sur le plan expérimental. Dans le ZnO hexagonal, il existe des états d'énergies proches de la bande de valence (E_v) ou de la bande de conduction (E_c), lesquels sont appelés défauts peu profonds. D'autres profonds sont situés loin de ces bandes. Plusieurs travaux théoriques ont été effectués sur le calcul des niveaux d'énergie de différents défauts présents dans la structure de ZnO [91, 92].

Les défauts profonds englobent les impuretés introduites de façon involontaires, des molécules adsorbées ou les intrinsèques. Ces derniers sont des imperfections du réseau cristallin qui mettent en jeu les éléments constitutifs de ce réseau. Ils peuvent influencer de façon considérable les propriétés optoélectroniques de ce matériau. Ces défauts sont classés en trois catégories :

- ✓ Les lacunes, lorsqu'un atome est éjecté de son site cristallin. Il existe ainsi la lacune d'oxygène (V_o) et la lacune de zinc (V_{Zn}).
- ✓ Les interstitiels, quand un atome occupe un site différent de celui attribué originalement : interstitiel d'oxygène (O_i) et interstitiel de zinc (Zn_i).
- ✓ Les antisites, si un atome d'oxygène (ou Zinc) occupe l'emplacement d'un atome de Zinc (ou oxygène) : Zn_o et O_{Zn}

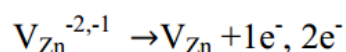
Leurs conclusions étaient :

Les lacunes d'oxygène (V_o) et de zinc (V_{Zn}) sont les défauts abondants et de façon moindre Les interstitielles de zinc (Zn_i) et les lacunes d'oxygène sont chargées positivement, et le processus de recombinaison qui leur est associé par la suivante :



Cette recombinaison se produit à 2.7 eV en dessous de la bande de valence. Les lacunes d'oxygène sont des capteurs.

Par contre les lacunes de zinc (V_{Zn}) sont des défauts donneurs et le processus qui gouverne ce mécanisme est le suivant :



Cette transition se passe à 0.8 eV sous le fond de la bande de conduction soit à 2.57 eV dans les conditions normales [93].

La connaissance des propriétés de défauts qui peuvent être donneurs ou accepteurs est d'une importance non des moindres dans le dopage des films de ZnO. Il nous est également possible

de classer les défauts ponctuels en fonction de leur type, donneur ou accepteur, qui va dépendre de leur état de charge :

- Les défauts accepteurs : V_O , Zn_O et Zn_i .
- Les défauts donneurs: V_{Zn} , O_{Zn} et O_i

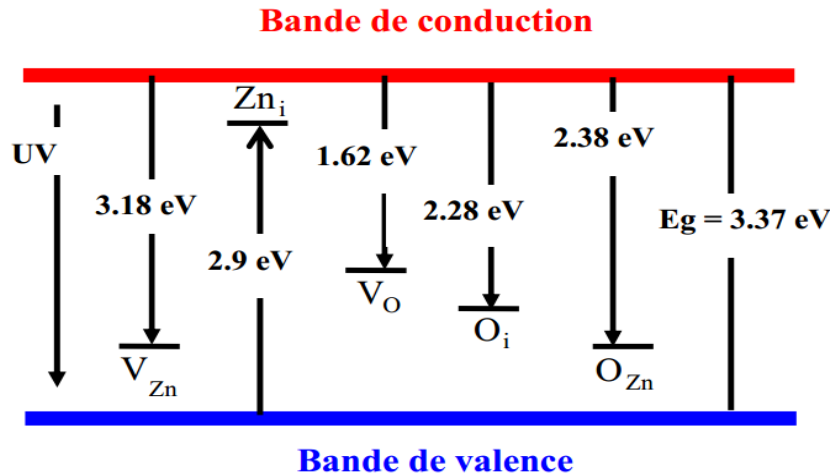


Figure I. 15 : Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts profonds issus de calculs et associés aux lacunes V_{Zn} et V_O et atomes interstitiels O_i et Zn_i de zinc et d'oxygène [94].

Les défauts peu profonds ou extrinsèques, qui sont plus proches des bandes de valence et de conduction, sont toujours liés aux impuretés introduites dans le cristal, soit de manière non intentionnelle, sans qu'on n'ait pu les éliminer, soit en les ajoutant volontairement par le dopage lors de la croissance du matériau. On distingue pour les défauts extrinsèques 3 catégories :

- Substitutionnels : les sites normaux du cristal, présence d'une impureté A à la place d'un atome du réseau : A_{Zn} ou A_O
- Interstitiels : Présence d'une impureté A en site interstitiel : A_i
- Complexes : impureté A associée à un (ou plusieurs) défaut intrinsèque ou à une (ou plusieurs) autre impureté (co-dopage) [95].

Les états d'énergies de ces défauts peuvent être détectés par la photoluminescence (PL), aussi avec d'autres techniques, telle que la résonance paramagnétique électronique [96] et le bombardement par des électrons de hautes énergie [97].

II.2.2. Généralité sur l'oxyde d'étain.

Il y a beaucoup d'oxydes métalliques qui ont gagné une grande attention dans le domaine scientifique et industriel pour la deuxième décennie du XXe siècle [98], en raison de leur large bande interdite d'énergie (E_G) plus de 3 eV à température ambiante [99], Faible résistivité inférieure à 10^{-4} ($\Omega.cm$) [100] et haute transparence moyenne (85%) dans le visible

[101]. La combinaison de ces caractéristiques remarquables dans le même système a permis d'installer ces oxydes comme candidats prometteurs pour l'optoélectronique imitant de nouveaux dispositifs connus sous le nom d'oxydes transparents conducteurs (TCO) [102]. L'oxyde d'étain (SnO_2) était généralement constitué d'un système cristallin tétragonal avec une énergie de bande interdite (E_g) de 3,6-4,0 eV [103]. C'est un semi-conducteur intrinsèque de type n en raison de la présence de lacunes d'oxygène et / ou d'hydrogène dans le semi-conducteur d'oxyde pendant la procédure de dépôt [104]. Il s'agit d'un matériau semi-conducteur transparent à bande large présentant les avantages de bonnes propriétés optiques et électriques, ainsi qu'une excellente stabilité chimique et thermique [105]. Cet utilitaire le rend approprié pour un grand potentiel dans des applications telles que les diodes électroluminescentes organiques [106], les écrans plats [107], les électrodes transparentes conductrices [105], les lasers [108], les phototransistors [100], cellules photovoltaïques [109] et détecteurs de gaz [110].

II.2.2.a. Propriétés cristallographiques

L'oxyde d'étain ou SnO_2 est un semiconducteur à large bande interdite qui a seulement une phase stable, nommée cassitérite (forme minérale), ou rutile (structure cristallographique). La cellule élémentaire de la forme rutile de SnO_2 contient six atomes, deux atomes d'étain et quatre d'oxygène, Figure (I. 16).

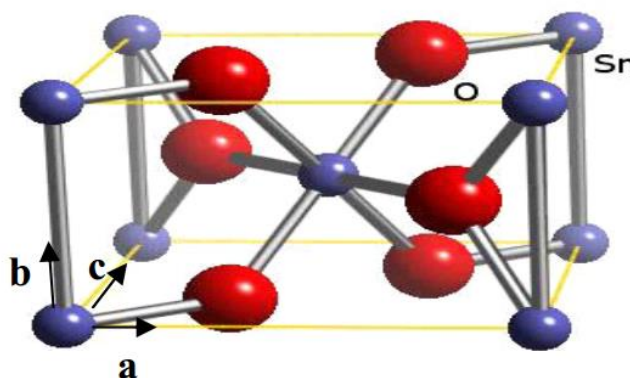


Figure I. 16 : Maille élémentaire de SnO_2 .

L'atome d'étain occupe le centre d'un cœur composé de six atomes d'oxygène placés approximativement aux coins d'un octaèdre quasi-régulier. En ce qui concerne les atomes d'oxygène, trois atomes d'étain entourent chacun d'entre eux, formant un triangle équilatéral. Les paramètres de réseau sont : $a = b = 4.737\text{\AA}$, $c = 3.186\text{\AA}$ [111].

Les positions des atomes : **Sn** (0, 0, 0); (0.5, 0.5, 0.5) ;

O (**u**, **u**, 0); (1-**u**, 1-**u**, 0); (0.5-**u**, 0.5+**u**, 0.5) ; (0.5+**u**, 0.5-**u**, 0.5)

u est le paramètre de position égal à 0.304. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} ($r=0.71 \text{ \AA}$), et de l'anion O^{2-} ($r=1.32 \text{ \AA}$).

L'existence des lacunes d'oxygènes au sein de la maille fait de l'oxyde d'étain un composant qui présente un écart à la stœchiométrie. La formule chimique de ce composé se présente sous la forme SnO_{2-x} avec $0.8 < x < 2.0$. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [112]. La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle de (101) ou (110) mais il est important de signaler que la cristallinité et l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration. Ainsi, on peut constater que pour une température inférieure à $350 \text{ }^\circ\text{C}$, les films déposés sont amorphes [113].

II.2.2.b. Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont :

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

Sn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O 2p).

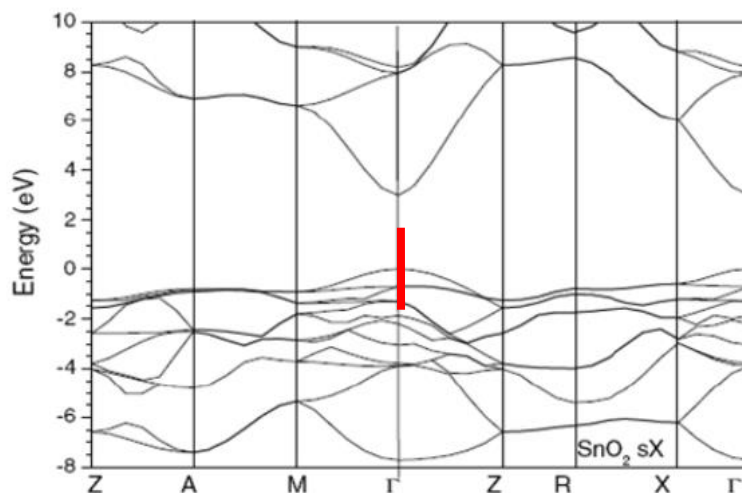


Figure I. 17 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [114].

Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement Sn 5s, Sn 5p), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas. En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité. Une large bande interdite (gap directe) de 3,6 eV [103].

Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe de vecteurs Γ (figure (I. 17)). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

II.2.2.c. Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des OTC. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré.

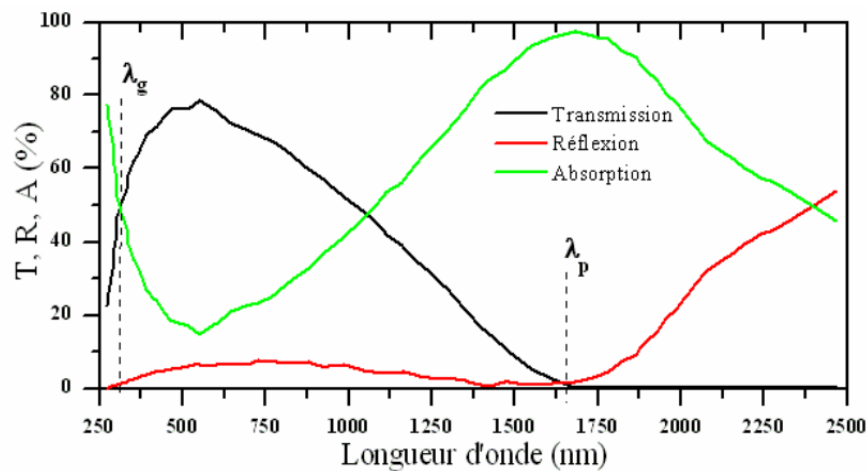


Figure I. 18 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur [115].

Un exemple de spectre de transmission d'un OTC, ici une couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$, est représenté à la figure (I. 18) par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [115]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [116].

II.2.2.d. Propriétés électriques

L'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur de type n, elle présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Le SnO_2 est dopé principalement avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), l'arsenic (As) et le niobium (Nb). Le dopage est réalisable avec des atomes d'antimoine Sb

(colonne V) qui ont presque le même rayon atomique Sb (0.062nm). L'introduction de ce dopant de valence V a pour effet l'addition d'un électron libre dans le réseau. On aura ainsi une diminution de la résistivité avec une augmentation de la concentration de porteurs. Une étude a montré que la conductivité maximale de couches déposées par Pyrolyse était atteinte pour un dopage à 2% d'atomes d'antimoine (Sb). Elle a obtenu comme résistivité la plus basse $\rho=1.44 \cdot 10^{-3}\Omega\text{cm}$ pour une épaisseur de couche d'environ $1\mu\text{m}$ [117].

Le tableau (I. 5), montre l'effet de la température du recuit sur les valeurs des grandeurs physiques, en particulier le gap, la résistivité et la transmission des films minces de SnO élaborés par différentes techniques.

Tableau I. 5 : Propriétés optiques et électriques SnO₂, suivant différentes techniques d'élaboration.

Echantillon	Technique de dépôt	T (°C)	T(%)	Eg (eV)	$\rho \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$	Réf
SnO ₂	Pulvérisation DC	50-500	90-95	3.54-3.75	1.5-0.6	[118]
SnO ₂	Evaporation a faisceau d'électron	350-550	85	3.61-4.22	0.039	[119]
SnO ₂	Spray	500	85	3.94-3.96	50	[120]
SnO ₂	Pulvérisation RF	150-500	90	3.6-3.95	2-1.5	[121]

Aussi que dopé par le fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible [122]. Ceci grâce aux grandeurs proches des tailles des atomes d'oxygène ($r=0.132 \text{ nm}$) et du fluor ($r=0.133 \text{ nm}$) ainsi que des énergies de liaisons Sn-F ($466.5 \text{ k.J. mol}^{-1}$) et Sn-O ($527.6 \text{ k.J.mol}^{-1}$).

II.3. Généralité sur SnS

Les cellules solaires à couches minces ont suscité un intérêt croissant dans le but principal de réduire le prix de pointe de la puissance de sortie. Des efforts considérables sont déployés dans divers laboratoires pour développer de nouveaux matériaux photovoltaïques répondant aux exigences suivantes : bande interdite d'énergie adaptée au spectre solaire, méthodes de dépôt simples et à faible coût et éléments précurseurs abondants et respectueux de l'environnement [123]. Récemment, le sulfure d'étain SnS semi-conducteurs chalcogénure appartient à IV-VI couches semi-conductrices, il est un candidat prometteur comme semi-conducteur absorbant pour les applications photovoltaïques, car ses éléments constitutifs sont non toxiques, simple composé binaire et contient des éléments abondants en terre avec

stoechiométrie chimique facilement contrôlable, stabilité environnementale comparé à $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et respectueux de l'environnement [124]. Il cristallise préférentiellement dans la structure orthorhombique en couches, où chaque couche d'atomes de S et de Sn est liée par de faibles forces de van der Waals [125]. En outre, ce matériau a des propriétés optiques appropriées telles qu'une bande interdite d'énergie optique directe appropriée, qui varie dans la gamme, 1,2-1,8 eV [126, 127] et indirects (1,09 eV) [124], avec un coefficient d'absorption $> 10^4 \text{cm}^{-1}$ [128]. Il montre la conductivité électrique de type p due à la présence de lacunes de Sn qui agissent comme des accepteurs peu profonds. Considérant que les anomalies de Sn on S ou de vacance de S agissent en tant qu'états donneurs et jouent un rôle préjudiciable aux propriétés photovoltaïques. Cependant, une telle formation de défauts peut être évitée dans les conditions de croissance riche en S [129]. Il en résulte une résistivité électrique relativement élevée, inférieure et défavorable à leur application photovoltaïque [130]. En raison de ses caractéristiques optimales [125], qui peuvent être utilisé comme un absorbeur pour les cellules photovoltaïques à couche mince; d'autant plus que sa bande interdite se situe entre Si et GaAs [131], qui sont les matériaux pionniers dans la conversion de l'énergie solaire.

II.3.1. Formation des anions chalcogénures

II.3.1.a. Quelques propriétés des constituants élémentaires des composés IV-VI

Les principales propriétés des éléments du groupe IV du système périodique : Carbone (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Etain (Sn) et Plomb (Pb) sont présentées dans le tableau (I. 6) suivant :

Propriétés physiques	C	Si	Ge	Sn	Pb
Numéro atomique	6	14	32	50	82
Poids atomique (g/mol)	12.011	28.0855	72.59	118.710	207.2
Densité (g/cm ³)	2.62	2.33	5.32	7.30	11.4
Structure cristalline	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	-
Cte. du réseau (Å)	3.56683	5.43095	5.64613	6.48920	-
Température de fusion (°K)	4100	1685	1210.4	505.06	600.6
Température d'ébullition (°K)	4470	3540	3107	2876	2023

Tableau I. 6 : Principales propriétés des éléments du groupe IV.

Les propriétés des éléments du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se), Tellure (Te), sont indiquées dans le tableau (I. 7)

Propriétés physiques	O	S	Se	Te
Numéro atomique	8	16	34	52
Poids atomique (g/mol)	15.9994	32.06	78.96	127.60
Densité (g/cm ³)	1.429	2.62	2.33	5.32
Structure cristalline	Rhomboédrique	Hexagonale	Hexagonale	
Paramètre de réseau (Å)	-	-	a = 4,355 -4,750 c = 4,72 - 4,949	a = 4,4570 c = 5,9290
Température de fusion (°K)	50.35	388.36	494	722.65
Température d'ébullition (°K)	90.18	717.75	958	1261

Tableau I. 7 : Principales propriétés des éléments du groupe VI [132]

Tous ces éléments des groupes IV et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (SiO₂, SnO₂), Sulfures (SnS, GeS), Séléniures (SnSe, PbSe), Tellurures (PbTe, GeTe), ainsi que d'autres composés... [133].

Donc, les semi-conducteurs IV-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne IV avec ceux de la colonne VI du tableau périodique des éléments chimiques (les éléments représentés dans les deux tableaux (I. 6 et I. 7)). Ces colonnes comprennent les éléments C, Si, Ge, Sn, Pb, O, S, Se, Te, et Po. Tous ces éléments n'ont pas le même intérêt dans l'industrie de la microélectronique. Les atomes de la colonne IV possèdent 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale p, mais les atomes de la colonne VI possèdent 6 électrons de valence (s²p⁴). La liaison IVVI résulte donc de l'hybridation sp³ des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément IV) et l'anion (élément VI) très électronégatif.

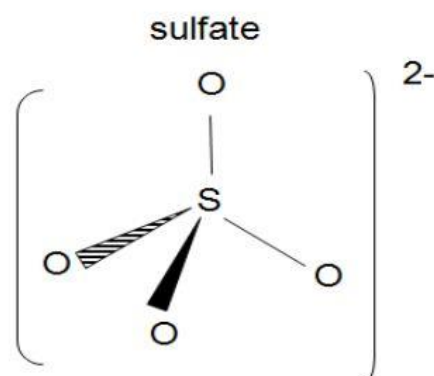


Figure I. 19 : Exemple d'Hybridation sp³ tétraédrique

II.3.1.b. Structure cristalline de Sulfure d'étain

Les composés binaires basés sur le système Sn-S ont une haute utilisation potentielle dans des dispositifs optoélectroniques. Sulfure d'étain forme une variété de phases, tel que SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄, etc. en raison de la polyvalente caractéristique de coordination de l'étain et le soufre. Du point de vue technologique, le monosulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS₂) et le composé de Sn₂S₃ sont parmi les matériaux les plus intéressants [134]. Et surtout les deux formes : SnS₂ et SnS qui sont les plus importantes du point de vue technologique.

Il existe principalement trois types de structure cristalline pour le SnS [135] :

- La structure orthorhombique.
- la structure zinc blende.
- la structure de NaCl.

La plupart des films de SnS présente généralement la structure orthorhombique (qui a théoriquement les paramètres de maille suivant : a=0.398 nm, b=0.433 nm, c=1.118 nm, Référence data base code : (01-075-0925). Seules les littératures ont signalé la préparation de la structure zinc blende ou de NaCl des films de SnS [135] .

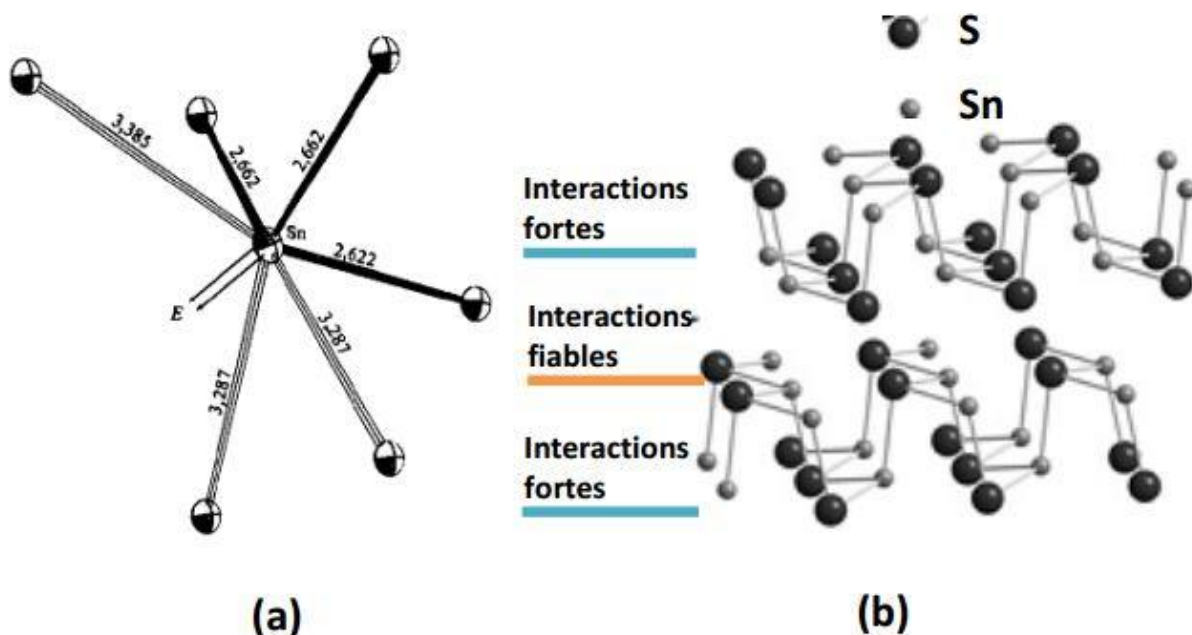


Figure I. 20 : (a) : Environnement de l'étain mettant en évidence l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée E, (b) : la maille élémentaire de la structure orthorhombique de SnS [136].

Les atomes d'étain sont entourés par six atomes de soufre qui forment un octaèdre très déformé dans lequel sont mises en évidence trois liaisons Sn-S relativement courtes et trois

autres nettement plus longues. Dans ce motif les angles S-Sn-S s'écartent très nettement des valeurs idéales de 90 et 180 °. Les déformations de cet environnement sont caractéristiques d'une activité stéréochimique de la paire électronique non liée de l'étain. Son influence se manifeste selon une direction voisine de la perpendiculaire au centre de la face triangulaire de l'octaèdre formée avec les trois atomes de soufre les plus éloignés (Figure (I. 20.a)). Cette coordination intermédiaire entre la pyramide trigonale (coordination trois) et l'octaèdre (coordination six) est très fréquente pour l'étain [137].

II.3.1.c. Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont :

Les atomes de la colonne IV possèdent 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale p, par exemple : L'étain, **Sn** ([Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p²).

Tous les éléments de groupe **VI** possèdent six électrons sur la couche de valence (ns² np⁴) ou ns²(n-1)d¹⁰np⁴. C'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet [138].

Par exemple : le **Soufre**, S ([Ne] 3s²3p⁴)

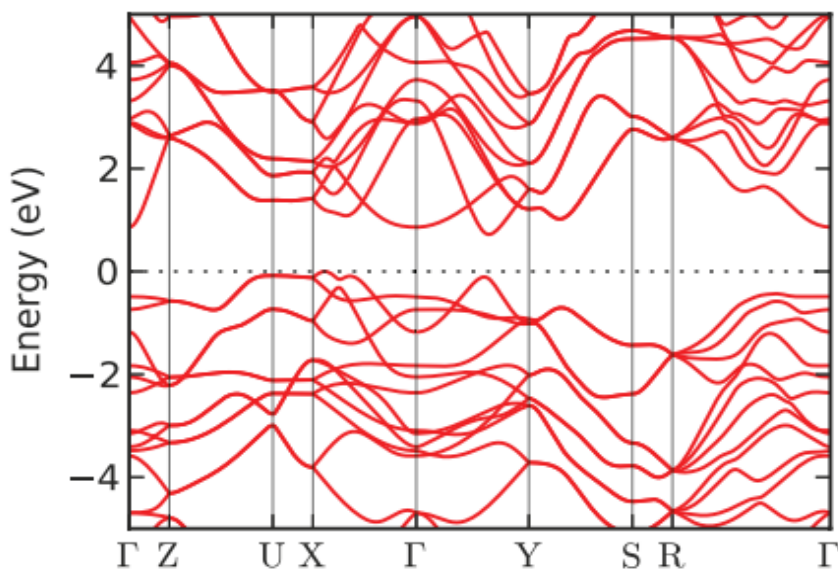


Figure I. 21 : Structure de bande du SnS.

Le semi-conducteur SnS à une transition directe avec un fort coefficient d'absorption, supérieur à 10⁵ cm⁻¹ dans le domaine du visible et proche infrarouge. La structure orthorhombique a une forte absorption à partir de 980 nm en raison de son gap direct (1.3eV) et une limite d'absorption plus faible près de 1100 nm pour un gap indirect [138].

II.3.1.d. Propriétés optiques.

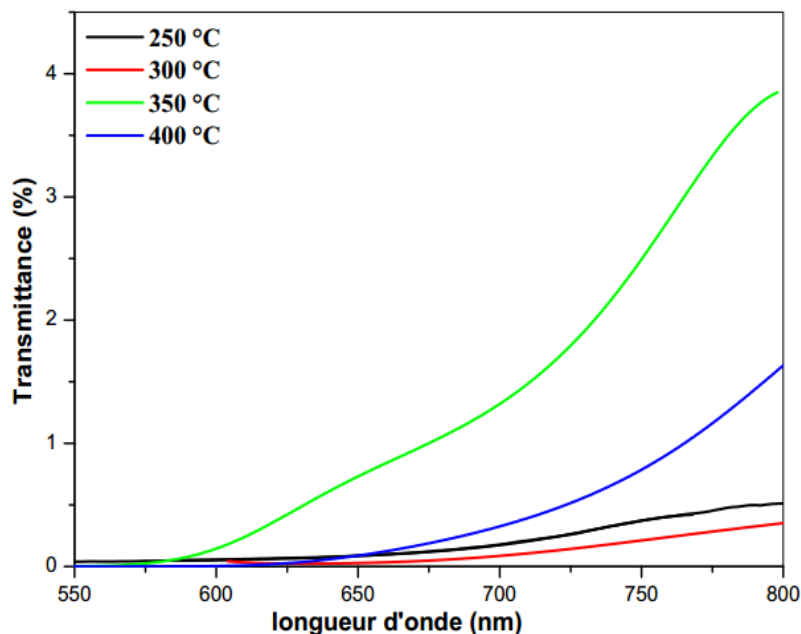


Figure I. 22 : Spectres de transmittance des films SnS élaborés à différentes températures de substrat [139].

Les valeurs du gap E_g du SnS déterminées par des résultats de recherches de divers chercheurs selon les variétés des méthodes sont portées sur le tableau (I. 8).

Technique	E_g (eV)	Réf.
Électrodéposition cathodique	1.15	[141]
Spray	1.35	[142]
CBD	1.75 – 2.15	[143]
Evaporation thermique	2.15 – 2.30	[144]
Électrodéposition pulsée	1.46 – 2	[145]

Tableau I. 8 : Valeurs du gap du matériau SnS croissant par différentes techniques.

II.3.1.e. Propriétés électrique.

Sulfure d'étain (SnS) a attiré beaucoup d'attention ces dernières années aussi pour ces propriétés électriques. Plein d'étude ont été intéressé par l'étude des propriétés électrique de ce matériau dans le but de les optimiser. Il existe des méthodes d'élaboration des couches

minces qui ont prouvé qu'ils peuvent préparer des films de SnS. Le tableau suivant (I. 9) regroupe d'autres propriétés électriques de sulfure d'étain et cela suivant la méthode d'élaboration :

Technique de croissance	Type	Densité des porteurs (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	Résistivité (Ωcm)	Energie d'activation (eV)	Réf.
CBD	P	6.3 × 10 ¹⁴	-	2 × 10 ²	0.62	[146]
Evaporation n sous vide	P	1.2 × 10 ¹⁵	400 ~ 500	13 - 20	0.28 - 0.34	[147]
Spray	P	1.6 × 10 ¹⁵	130	37 - 25	0.46	[148]

Tableau I. 9 : Propriétés électriques du matériau SnS

II.4. Généralité sur CdS

Les couches minces de semi-conducteurs sont très prometteuses dans de nombreuses applications en raison de leurs propriétés électroniques et optiques uniques qui peuvent être ajustées en faisant varier la taille et la composition des films [149]. Le sulfure de cadmium (CdS), qui appartient aux semi-conducteurs composés II-VI, est l'un des matériaux les plus prometteurs. Il est très souhaitable pour une couche de fenêtre dans de nombreuses cellules solaires photovoltaïques, dispositifs optoélectroniques (il est utilisé pour la fabrication de cellules photoélectriques, diodes électroluminescentes (LED), des filtres optiques et les commutateurs optiques [150, 151], en raison de sa haute transmittance et une faible résistivité [152]. Les couches minces CdS se compose de la libération lente de Cd²⁺ du sel de cadmium et d'ions S²⁻ de thiourea solution alcaline chimique [153]. Il présente une conductivité de type n en raison de défauts naturels tels que des lacunes en soufre (VS) et du cadmium interstitiel (ICd) [154]. Le CdS est un semi-conducteur à bande interdite directe de type n bien connu (E_g = 2,4 eV) à la température ambiante [155]. CdS en tant que matériau à large bande interdite ; il est en grande partie transparent jusqu'à la longueur d'onde 510 nm. Par conséquent, cela permet également à la couche absorbante de recevoir les photons d'énergie inférieure afin de générer des paires d'électrons-trous lors de l'éclairage avec la lumière solaire [156]. Son coefficient d'absorption élevé [157] a été utilisé comme partenaire traditionnel des cellules solaires à CdTe et CIS (CuInSe₂) [158].

II.4.1. Propriétés structurales

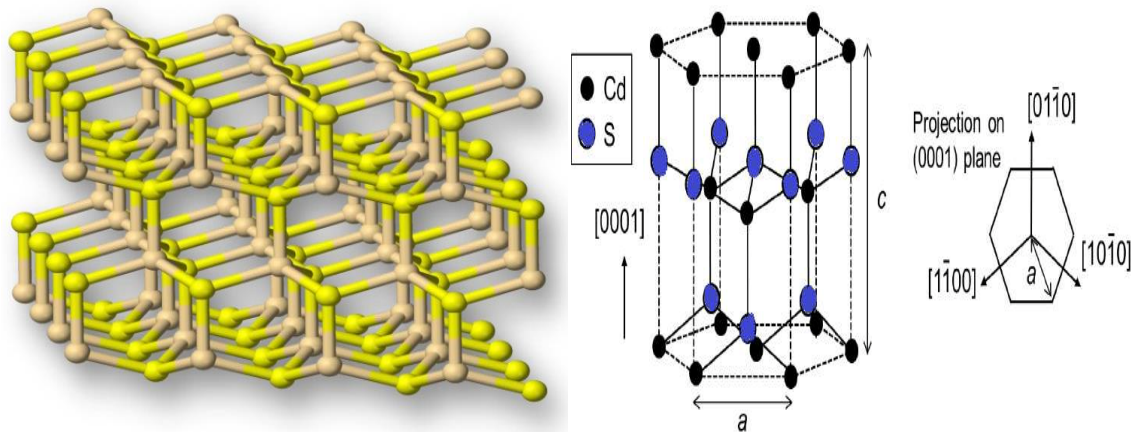


Figure I. 23 : Structure Wurtzite du CdS.

Le CdS peut exister en trois structures cristallines différentes : cubique (zinc blende), hexagonale (wurtzite), et rocksalt. Les films CdS à structure hexagonale sont préférables pour la fabrication des cellules solaires, dus à leur excellente stabilité thermodynamique (Figure (I. 23))

Motif formulaire	Maille et mode de réseau (Stœchiométrie de la maille)	Positions atomiques
CdS	Hexagonale $a = 4,1369 \text{ \AA}$ $c = 6,7157 \text{ \AA}$ Translations du réseau $+ (0,0,0)$ Cd_2S_2	$\text{Cd}^{2+} (0,0,0) (2/3,1/3,1/2)$ $\text{S}^{2-} (0,0, 5/8) (2/3,1/3,1/8)$

Tableau I. 10 : Caractéristiques structurales de structure CdS wurtzite [159].

II.4.2. Structure électronique de bande

Le sulfure de cadmium a pour formule CdS, les nombres d'oxydation du cadmium et du soufre sont : $\text{Cd}^{2+}\text{S}^{2-}$ [160].

Composé de type II-VI, le CdS est un SC constitué d'un élément de la colonne II (groupe 12) et d'un élément de la colonne VI (groupe 16) comme le montrent les structures électroniques fondamentales respectives du cadmium et du soufre [161]:

- Cd: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$
- S: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$

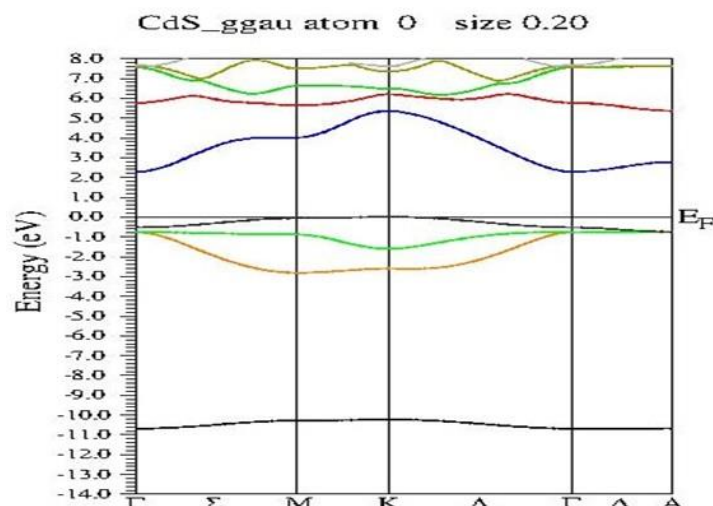


Figure I. 24 : Structure de bande du CdS.

L'interaction de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales moléculaires de type s et p, liantes et anti-liantes. Remarquons que les états liants sont occupés alors que les états anti-liants sont vides. Lors de la formation du cristal, l'interaction entre ces orbitales pour un grand nombre d'atomes donne naissance aux bandes d'énergie. Ainsi, la BV du CdS massif est essentiellement constituée d'orbitales p liantes du soufre tandis que la BC est principalement constituée d'orbitales s anti liantes du cadmium [162]. Les états 3p de Sulfure forment la bande de valence, les états 5s de Cadmium constituent la zone de conduction. La bande Interdite est de l'ordre de 2,4 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction peut changer de 2eV à 3,8 eV selon les conditions de dépôt [163].

II.4.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmission optique, avec quelques études également sur la photoluminescence. Tous les films CdS ont une transparence optique très élevée (en général entre 60 et 90%), dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, qui permet de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [164]. Cependant, ces films sont uniformes, ont une forte adhérence et une excellente transmission dans le spectre visible [165]. La transmission est une fonction de l'épaisseur, du gap, et de la structure de film [166]. Il a été noté une forte limite d'absorption à environ 450 nm qui correspond à un gap de 2,47 eV, approximativement [167]. Si la température du bain augmente, la limite d'absorption des films devient difficile à connaître [167]. Le CdS en couche mince est un matériau à gap optique direct, sa valeur varie entre 2,33 et 2,56 eV [168] à différentes températures.

II.4.4. Défauts de structure de CdS et des cristaux A^{II}B^{VI}

La grande variété des propriétés que manifestent les semi-conducteurs est largement déterminée par la présence de défauts de structure dans les cristaux. Parmi les défauts de structure on notera en premier lieu les différents défauts ponctuels. Pour élucider ces différents problèmes, il faut connaître la concentration des défauts, la cinétique et l'énergie de leur formation, leurs limites de solubilité dans les cristaux, les niveaux énergétiques qu'ils y créent, ainsi que les mécanismes de leurs interactions avec les porteurs de charge. Dans le sens large du terme on entend par défauts des réseaux cristallins, d'une part, les impuretés chimiques et d'autre part, les défauts macroscopiques, les dislocations, les joints de grains, les surfaces externes et enfin, les électrons et les trous dont la concentration au zéro absolu serait nulle dans le cas d'un cristal parfait. De plus, on doit associer les vibrations de réseaux, qui perturbent la périodicité rigoureuse des réseaux cristallins [169]. Dans les composés A^{II}B^{VI} ce sont les défauts ponctuels, tels les lacunes et les atomes interstitiels, qui présentent plus d'importance. Les considérations les plus générales montrent que les lacunes sur les sites anioniques (S²⁻) et les cations interstitiels (Cd²⁺) doivent créer dans la bande interdite des niveaux donneurs, tandis que les lacunes cationiques et les anions interstitiels doivent y faire apparaître des niveaux accepteurs. Les éléments qui créent ces défauts étant divalents, chaque défaut peut faire apparaître des niveaux ionisés. Ce n'est qu'au cours de ces dernières années que des données expérimentales concernant les propriétés électriques des défauts ponctuels dans les composés A^{II}B^{VI} ont été publiées [169]. Dans les échantillons les plus purs de CdS la concentration des atomes de Cd interstitiels électriquement actifs est toujours inférieure à la concentration des donneurs résiduels de faible énergie d'ionisation [169].

II.4.5. Propriétés électriques

Les films de CdS préparés par la technique CBD, la résistivité est souvent très élevée. Ceci peut être attribué au degré de la stœchiométrie obtenue pour les films. *C. Guillen et al* [170] ont déposé du CdS sur des substrats en verre et ils ont utilisé le CdSO₄, la thiourée et l'ammoniaque comme précurseurs chimiques, un pH égal à 11 à une température de 70°C pendant 20 min, et ils ont trouvé, pour un rapport S/Cd de 0.96, une résistivité à l'obscurité égale à 1.5 10⁸ (Ω .cm) et une résistivité sous illumination égale à 1.4 10⁴ (Ω.cm). Ce résultat est expliqué par ces auteurs par la grande sensibilité du CdS à l'oxygène adsorbé dans les joints de grains [171].

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées dans ce travail.

Chapitre II : TECHNIQUE D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition que nous avons utilisé pour élaborer les films minces, en l'occurrence celle d'un spray pyrolyse. Nous décrivons aussi les diverses méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

I. Notion des couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple.

I.1. Couches pour l'optique

En optique la technologie couche mince est principalement exploitée pour deux types d'application, d'une part les couches réflectrices et, d'autre part, les couches au contraire antireflet.

I.1.1 Couches réfléchrices

Dans le premier cas on trouve les applications de type miroir plan ou non (par exemple : miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice, immédiatement après le dépôt d'aluminium, c'est à dire dans le même cycle de vide. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

I.1.2. Anti-reflets

Les couches anti-reflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brise de voiture...

I.1.3. Couches de protection

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- Couches anti-corrosion
- Surfaces dures
- Surfaces de frottement

I.2. Mécanismes de croissance des couches minces

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

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

Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la figure suivante :

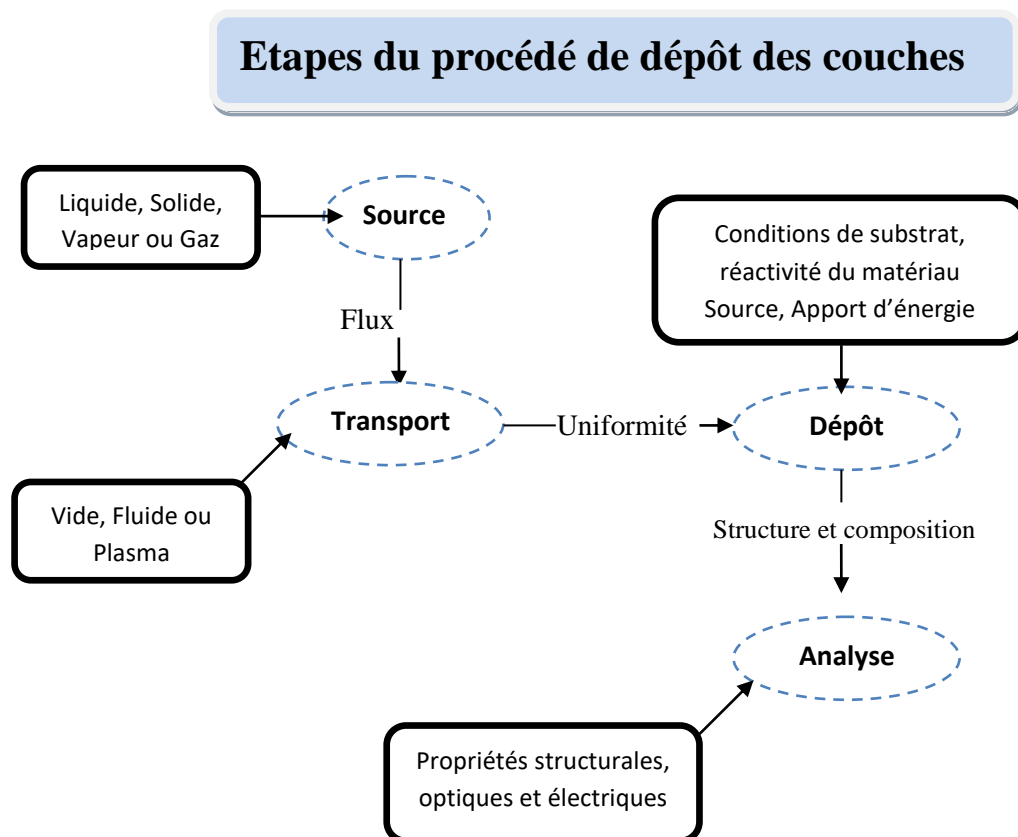


Figure II. 1: Carte conceptuelle représentant les étapes du procédé de fabrication de couches minces [172].

II. Techniques d'élaborations des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt Figure (II. 2). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition) [173], l'ablation laser (pulsed-laser deposition) [174], l'évaporation thermique (thermal evaporation) [175], et la pulvérisation Cathodique (Sputtering) [176]. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [177], l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [178] tandis que les méthodes de spray pyrolyse (spray pyrolysis) [179], sol-gel [180], spin-coating [181] et dipcoating [182] emploient des solutions comme précurseurs.

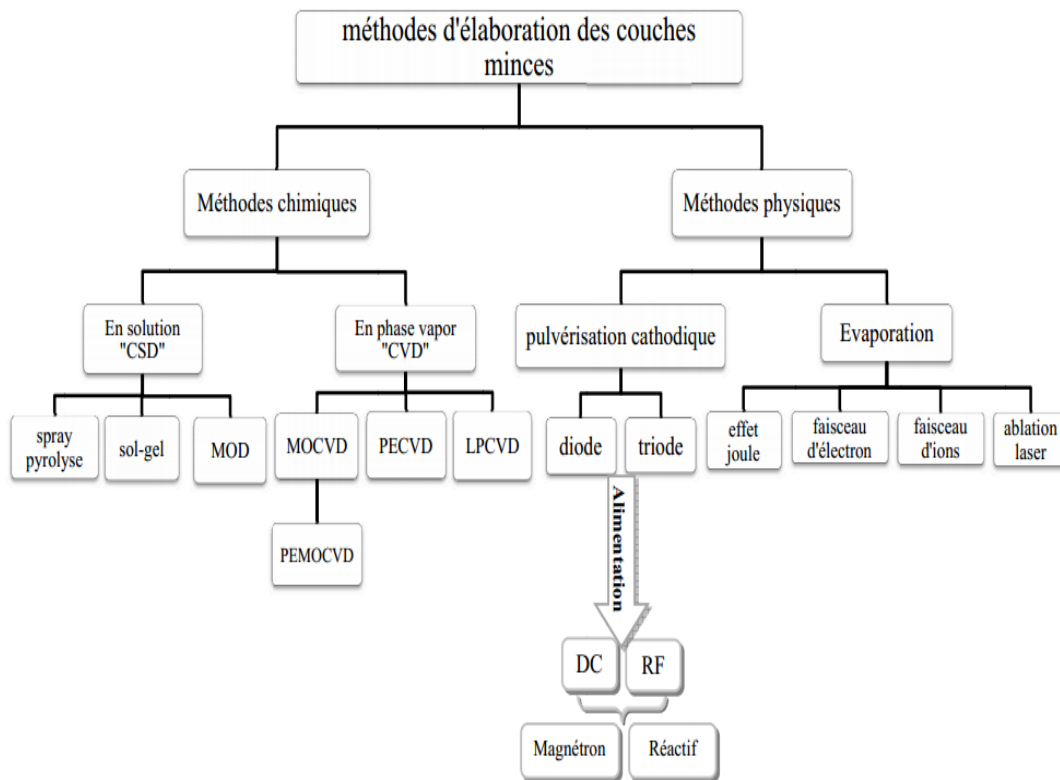


Figure II. 2 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.

Une comparaison générale des différentes techniques de croissance, basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films d'oxydes transparents conducteurs, est montrée dans le tableau (II. 1).

Technique de dépôt	CVD	Spray	Pulvérisation	Électrodéposition	Évaporation
Température du substrat	Haute	Haute	Basse	ambiante	Haute
Taux de croissance	Haut	Haut	Bas	Bas	Haut
uniformité	Haute	Faible	Excellente	Excellente	Modérée
Reproductibilité	Haute	Modérée	Excellente	Excellente	Modérée
Coût	Modéré	Bas	Haut	Haut	Modéré
Conductivité électrique	Modérée-Excellente	Modérée-Excellente	Excellente	Excellente	Modérée-Excellente
Transmission	Modérée-Excellente	Modérée-Excellente	Excellente	Excellente	Modérée

Tableau II. 1 : Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces [183].

Un récapitulatif du tableau (II.1) nous permet de classer les diverses techniques comme suit :
Le procédé spray pyrolyse peut être utilisé pour la croissance des films peu coûteux destinés pour des applications à grande échelle.

La technique de croissance par ions assistés est particulièrement appropriée au dépôt de polystyrène comme des matériaux où le chauffage de substrat n'est pas possible. Pour la croissance des films de qualité reproductibles de dispositifs, la pulvérisation et la CVD ont été intensivement employées dans une forme ou dans une autre. Cependant, les taux de dépôt de méthodes de CVD sont habituellement plus grands que ceux des techniques de pulvérisation. La technique de dépôt par pulvérisation, bien que plus complexe et plus cher, reste la préférée car elle permet une meilleure commande de l'homogénéité de l'épaisseur du film en plus de sa haute qualité. En outre, la technique de pulvérisation est moins toxique que la CVD.

II.1. Pulvérisation chimique réactive « Spray pyrolyse »

II.1.1. Equipement de la technique

Le choix de cette technique pour notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées . De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive [184].

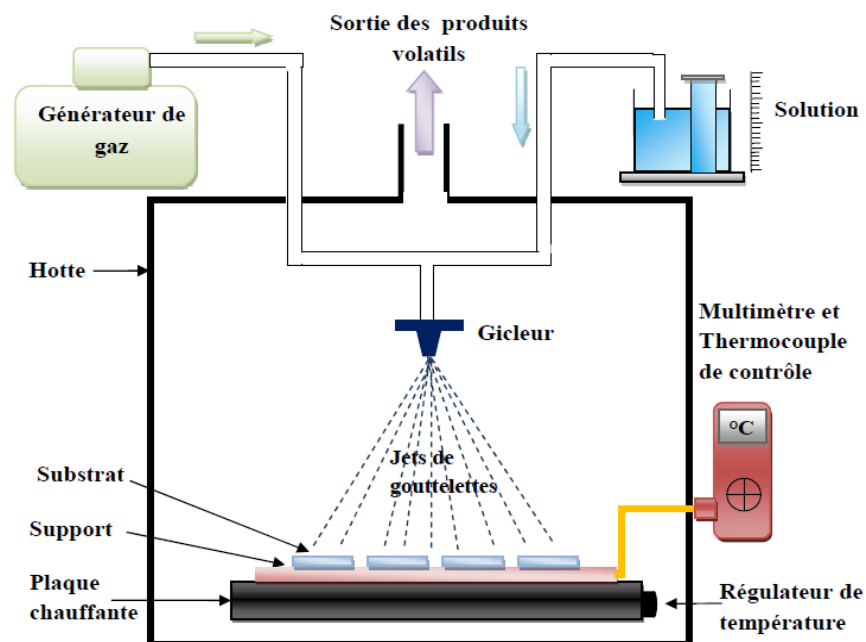


Figure II. 3: Schéma de la technique de pulvérisation spray.

Système de chauffage :

La plaque chauffante est fabriquée en verre de céran qui est une matière résistante aux changements brusques de température et aux produits chimiques abrasifs.

Elle est munie d'un système de régulation qui minimise les différences de température provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur.

Pulvérisateur (ou Gicleur) :

Le pulvérisateur est un atomiseur en acier ou en lucite résistant aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air), qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats.

Moteur d'entraînement :

Il est utilisé pour éviter le refroidissement des substrats provoqué par la solution pulvérisée. En effet, une pulvérisation continue sur un même endroit du substrat provoquerait une chute de la température de ce dernier. Aussi ce balayage permet-il d'obtenir une grande surface d'échantillons.

Thermocouple de contrôle :

Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un voltmètre permettant ainsi le contrôle et le suivi de la température des substrats.

II.1.2. Processus du dépôt

Il y a quatre processus différents qui peuvent avoir lieu, la figure (II. 4) illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température, de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

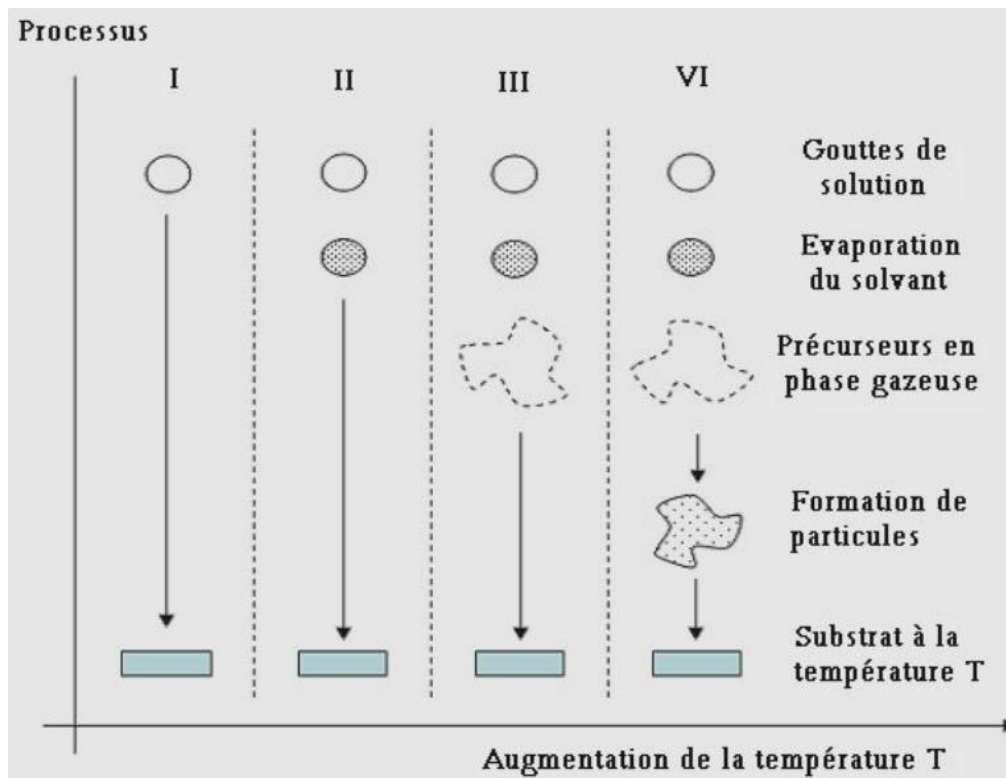


Figure II. 4: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [185].

Processus I : Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

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

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

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

II.1.2. Paramètres du dépôt

Les propriétés de la couche mince déposée par la technique spray dépendent de plusieurs paramètres tels que, la nature des précurseurs et leur concentration dans la solution, les solvants utilisés, le type de substrat utilisé, la température de dépôt, la distance gicleur-substrat, le débit de la solution, le débit de l'air, la vitesse du système d'entraînement, etc.

Précurseurs :

Le choix des précurseurs doit satisfaire un certain nombre de conditions. Ils doivent être stables à basse température et ne doivent pas être oxydés à l'air ou en présence de vapeur d'eau. Ils doivent avoir une température de décomposition en dessous de 500 ° C et doivent être solubles dans l'eau distillée.

Solvant :

Pour éviter la précipitation de la solution, le choix du solvant est très important pour obtenir une solution homogène et limpide. Le solvant ne doit pas être inflammable pour éviter la combustion lors de la synthèse.

Température :

La température du substrat est le paramètre le plus important qui détermine les propriétés structurales, optiques et électriques de la couche déposée. Son contrôle est donc fondamental.

II.1.3. Les étapes de déposition les couches minces

Dans le chapitre trois, nous allons décrire en détails les conditions et les étapes de préparation de nos échantillons préparés par la technique spray.

- ✓ Préparation des substrats
- ✓ Nettoyage des substrats
- ✓ Préparation des solutions
- ✓ Déposition des couches

III. Méthodes de caractérisation des films

III.1. Introduction

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques de film déposé sur des substrats en verre, par spray pyrolyse. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : la température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon...etc. C'est dans ce contexte que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation.

Les caractérisations des films minces élaborés s'appuient sur les méthodes suivantes :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale.
- ✓ L'Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la cartographie de la surface
- ✓ La spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) pour l'analyse de la composition chimique.
- ✓ Le microscope à force atomique (AFM) pour l'étude morphologique.
- ✓ La spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [200-800] nm et d'en déduire la valeur du gap optique.
- ✓ L'effet Hall pour l'étude des propriétés électrique.

Nous présentons, en détail, ces différentes techniques de caractérisations.

III.2. Caractérisation structurale

Cette étude faite par la diffraction des rayons X a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de déterminer les paramètres de maille et la taille des cristallites.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

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

II.2.1.a. Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure (II. 5)). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

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

$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réfraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

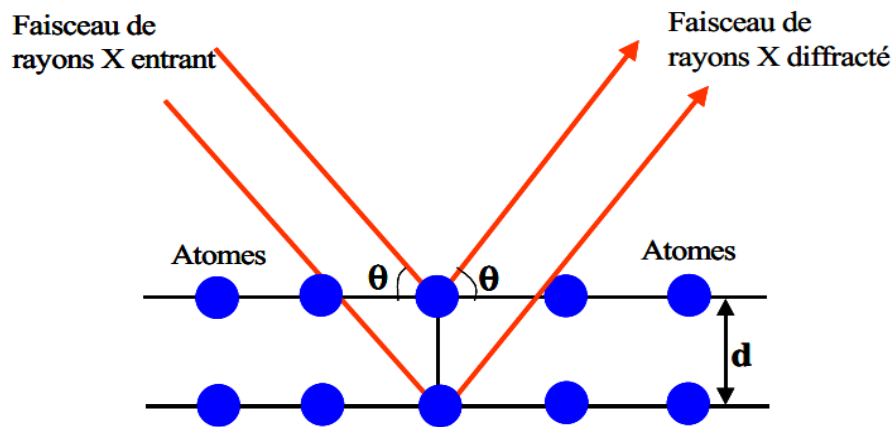


Figure II. 5: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [186].

La relation de Bragg comporte trois paramètres : d_{hkl} , θ et λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [187]:

- ❖ θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.
- ❖ λ Fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Nos spectres de DRX sont effectués à l'aide d'un goniomètre θ - 2θ (Siemens D5000) et en utilisant pour la radiation X la raie K_{α} d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K_{\alpha}} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions initiales utilisées dans le diffractomètre pour caractériser nos échantillons sont : 2θ de 20° à 70° , $V = 30 \text{ Kv}$, $I = 25 \text{ mA}$ avec un pas de $0,003 (^{\circ}/S)$.

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure (II. 6).

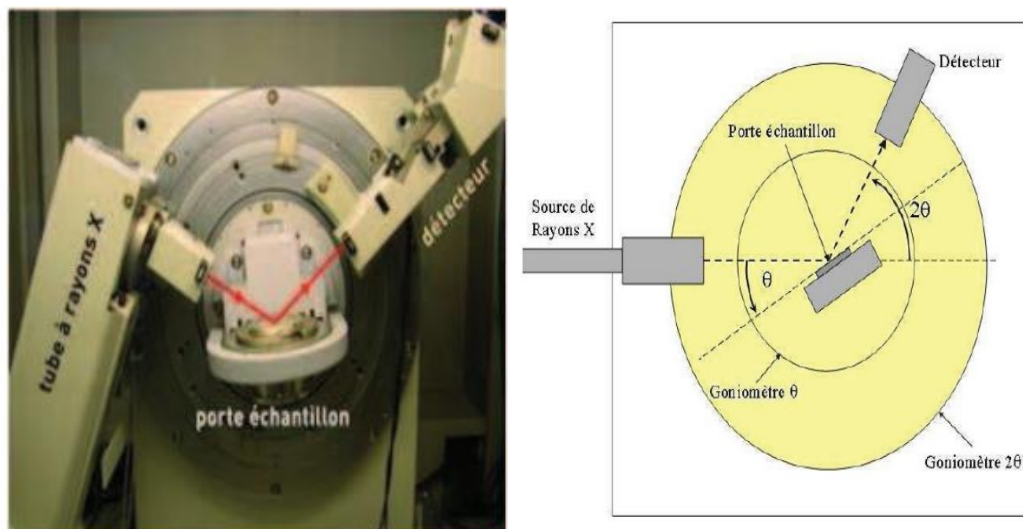


Figure II. 6: Principe d'une diffraction à deux cercles.

Après les mesures, nous obtenons un diagramme ou un diffractogramme contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant la nature et les propriétés structurales et microstructurales du matériau.

Le diffractogramme de diffraction des rayons-X (DRX) d'une poudre de ZnO est présenté sur la Figure (II. 7).

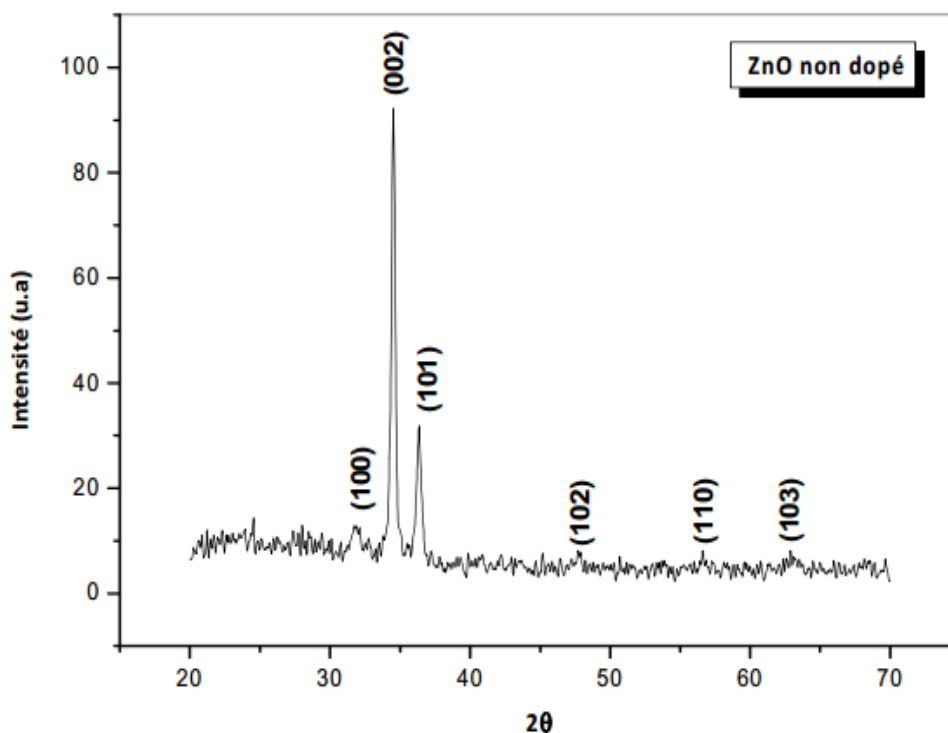


Figure II. 7: Diffractogramme de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO [189].

Les principales informations étudiées sont :

L'identification des phases, en comparant nos diffractogrammes (positions des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues de composées de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).

Les orientations préférentielles, par comparaison des coefficients de texture $TC(hkl)$ des différents pics du diffractogramme.

Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.

La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer [188].

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

L'analyse du spectre de diffraction permet l'accès à plusieurs paramètres caractérisant la structure cristallographique de l'échantillon. Les plus intéressants sont décrits dans les paragraphes suivants.

II.2.1.b. Détermination des propriétés structurales

b.1. Mesure des distances inter-réticulaires

En faisant varier l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X, on peut mesurer plusieurs d_{hkl} .

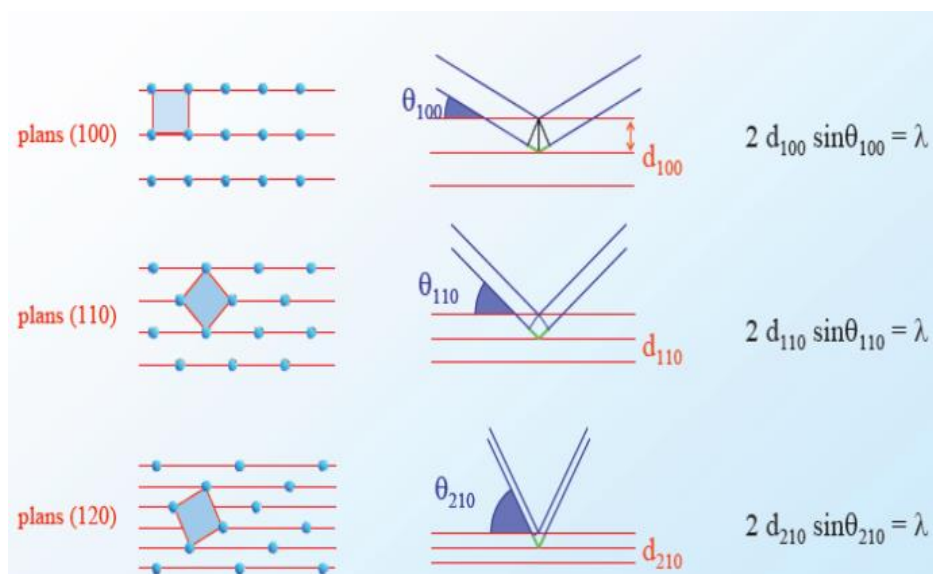


Figure II. 8 : la mesure des distances inter-réticulaires [190].

b.2. Indices de Miller

Miller utilise les Indices de Miller pour désigner les faces d'un cristal, qui sont déterminés de la manière suivante :

- Tout d'abord déterminer les paramètres ;
- Ensuite prendre l'inverse des paramètres ;
- Enfin réduire les trois fractions au plus petit dénominateur commun.

Les exemples des plans cristallographiques sont bien présentés dans la figure (II. 9).

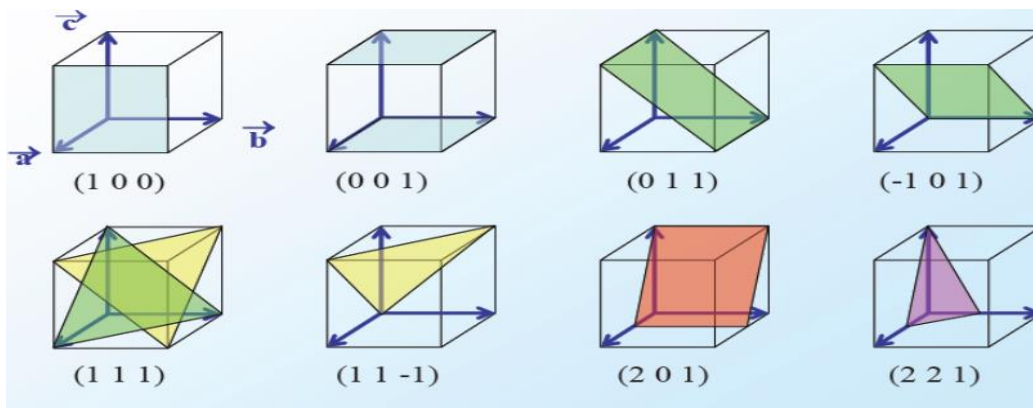


Figure II. 9 : Exemple des plans cristallographiques [190].

b.3. Paramètres de maille

Les paramètres de maille désignent les dimensions de la maille élémentaire. Dans le cas le plus complexe, le réseau triclinique, on a 6 paramètres : trois dimensions a , b et c , et trois angles α , β et γ . Dans le cas du réseau cubique, on ne cite qu'un paramètre de maille, a (puisque $a = b = c$, et que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), dans le cas d'un orthorhombique, on n'en cite que trois, a , b et c (puisque $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), et dans le cas de l'hexagonal, on en cite également trois, a , c et $\gamma = 120^\circ$ (puisque $a = b$, et que $\alpha = \beta = 90^\circ$).

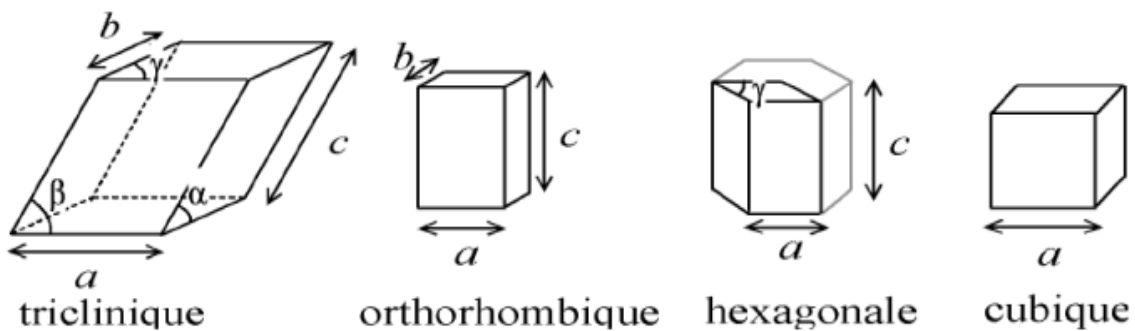


Figure II. 10 : Différentes mailles élémentaires.

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire pour intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Les structures cristallines que nous avons observés pour la plupart des matériaux sont cubique, tétragonale, orthorhombique et hexagonale. Le calcul des paramètres de maille se fait à partir des valeurs des distances inter réticulaires d_{hkl} et des indices de Miller h, k et l .

Les relations utilisées sont reportées sur le tableau (II. 2).

Structure cristalline	Relation donnant les paramètres de maille
Cubique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tétragonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Tableau II. 2: Les relations utilisées pour différentes structures cristallines.

b.4. Détermination de la taille des cristallites

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [188] donnée par la relation:

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II. 2})$$

Où : D : est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure II.11); en anglais FWHM (Full width half maximum).

θ : est l'angle de diffraction en degré.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (\AA).

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic.

Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

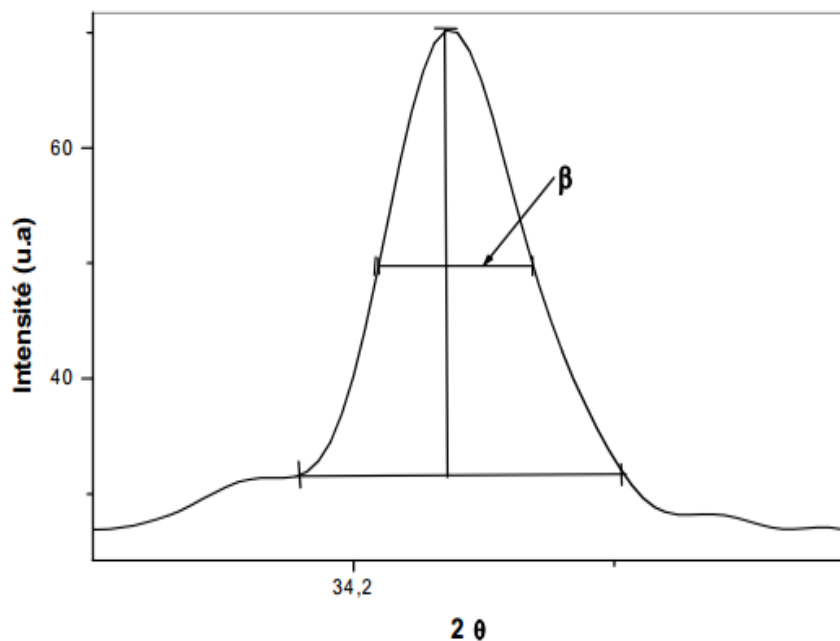


Figure II. 11: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.2.2. Microscopie Electronique à Balayage

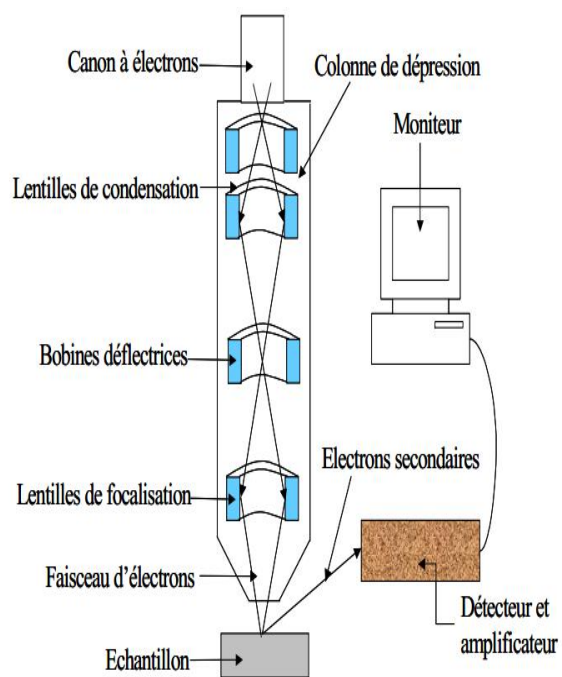


Figure II. 12 : Vue schématique du Microscopie Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy SEM en anglais) a été inventé en Allemagne en 1930 par Knoll et Von Ardenne, puis développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940).

Le MEB permet d'obtenir des images de surface pour tous les matériaux solides. Cette méthode non-destructive, fonctionne sous vide et permet des observations superficielles avec une résolution allant de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres, et une profondeur de champ très importante. Le schéma de cette méthode est illustré dans la figure (II. 12).

II.2.2.a. Principe

Cette méthode utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, et de photons. Cette interaction a lieu dans un volume ayant la forme d'une poire (voir la figure (II. 13), dont la taille est de l'ordre du micron cube, donc très grand par rapport au point d'impact.

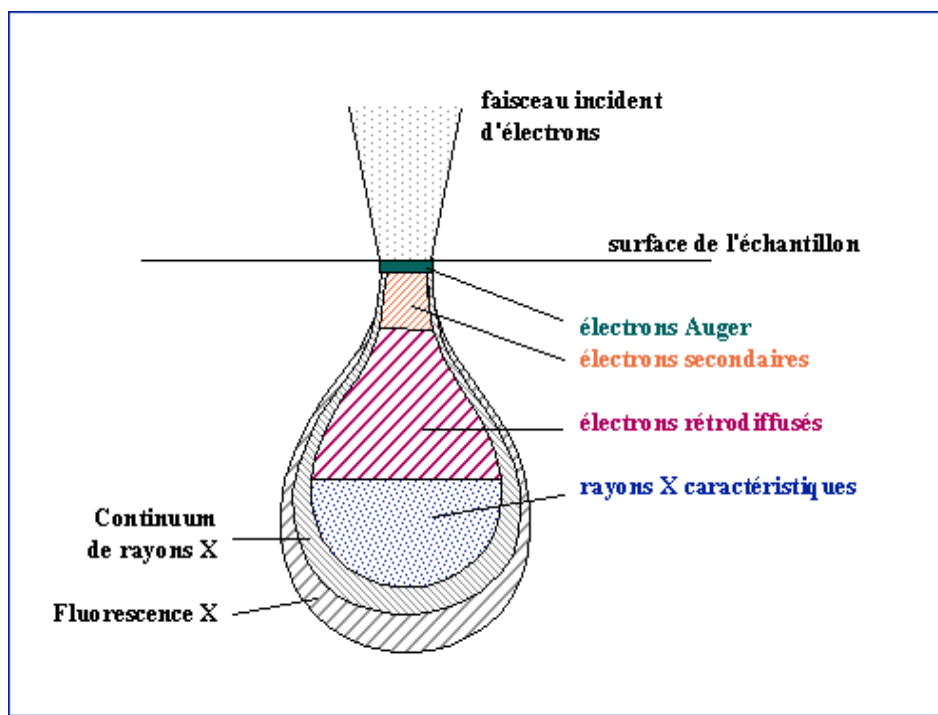


Figure II. 13: Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents.

La nature chimique de l'échantillon et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Toutefois, les échantillons à analyser doivent respecter :

- ✚ **La compatibilité avec le vide** : l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.
- ✚ **La conductibilité électrique** : elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une couche mince conductrice suite à une métallisation.
- ✚ **La tenue au faisceau d'électrons** : l'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipé en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou du courant.

Ceci peut modifier, voir détruire l'échantillon, aussi bien que polluer le microscope par du dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon.

L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection des électrons secondaires permet d'obtenir une imagerie topologique de surface et peu sensible à la composition. Dans le cas d'acquisition d'électrons rétrodiffusés, l'imagerie dépend du numéro atomique (Z) des éléments présents dans le matériau. Les images morphologiques de la surface de nos échantillons ont été obtenues en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) FEI Quanta 200.

II.2.3. La spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

L'analyse par EDX des éléments présents dans un échantillon est réalisable par le biais du microscope électronique à balayage. Cette technique consiste à capter et analyser les photons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau électronique. Il existe deux phénomènes dont le résultat est l'émission de rayons X :

Les électrons primaires peuvent être freinés dans le champ électrique des noyaux atomique de la cible, celle-ci émettent alors des photons X dans un spectre continue dont l'amplitude décroît rapidement avec l'énergie. C'est ce qu'on appelle le rayonnement X de freinage (ou bremsstrahlung).

Les électrons du faisceau incident sont suffisamment énergétiques pour expulser des électrons appartenant aux niveaux internes des atomes de l'échantillon. On aura création d'un trou qui sera par la suite occupé par un électron des niveaux supérieurs avec l'émission des photons X. Cette désexcitation s'accompagne de l'émission d'une série de rayonnements X

de l'élément. La totalité des photons émis par cette voie sont distribués dans un spectre discret caractérisé de chaque élément chimique. En EDS le rayonnement X représente le signal utile, le rayonnement de freinage correspondant en fond continu. L'analyse du signal utile permet l'identification de l'échantillon.

II.2.3.a. Principe

Lors du choc, certains atomes de l'échantillon perdent un électron et se trouvent alors dans un état excité. Lorsqu'un électron libre vient occuper la place vacante, il y a émission d'un photon X. Le système de détection des photons X est une diode Si(Li). Lorsqu'un photon X atteint le capteur, un certain nombre de paires électron-trou est créé proportionnellement à l'énergie du photon. Comme la diode est polarisée, cette charge est évacuée dans un préamplificateur qui permet d'estimer l'énergie incidente du photon suivant la charge mesurée. Un système de discrimination permet d'éviter le comptage de 2 photons simultanément. La sensibilité de cette mesure est limitée par le bruit thermique de la diode. Par ailleurs, pour éviter la contamination de la surface du capteur, la diode est constamment maintenue sous vide.

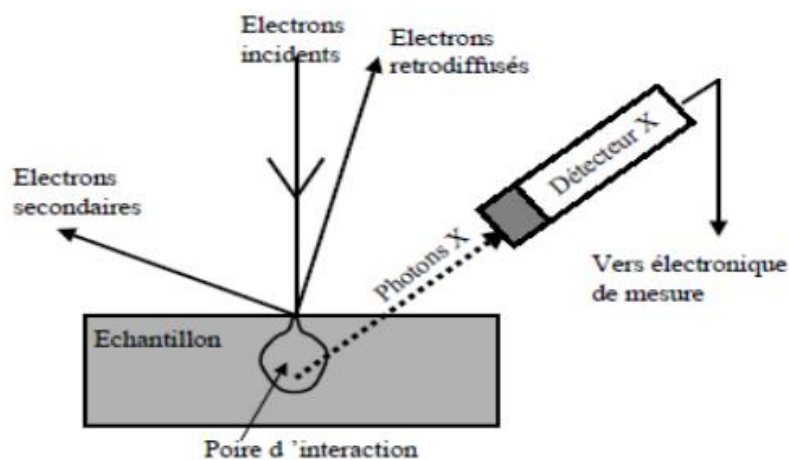


Figure II. 14 : Schéma équivalent à EDS.

II.2.4. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986. Cette méthode est devenue une référence pour étudier la topographie des surfaces des échantillons avec la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle atomique [191].

II.2.4.a. Principe

Cette technique a pour élément de base une pointe souple dont l'extrémité a un rayon de courbure de quelques nanomètres. Cette pointe montée sur un levier (cantilever) est en "contact" avec l'échantillon. Le balayage sur le plan (x,y) ainsi que le changement de la position z sont réalisés par un dispositif piézo-électrique qui contrôle la position de l'échantillon, ce qui lui permet de se déplacer dans les trois directions de l'espace x, y, z, le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique.

Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe.

Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un photodétecteur (voir la figure (II. 15)).

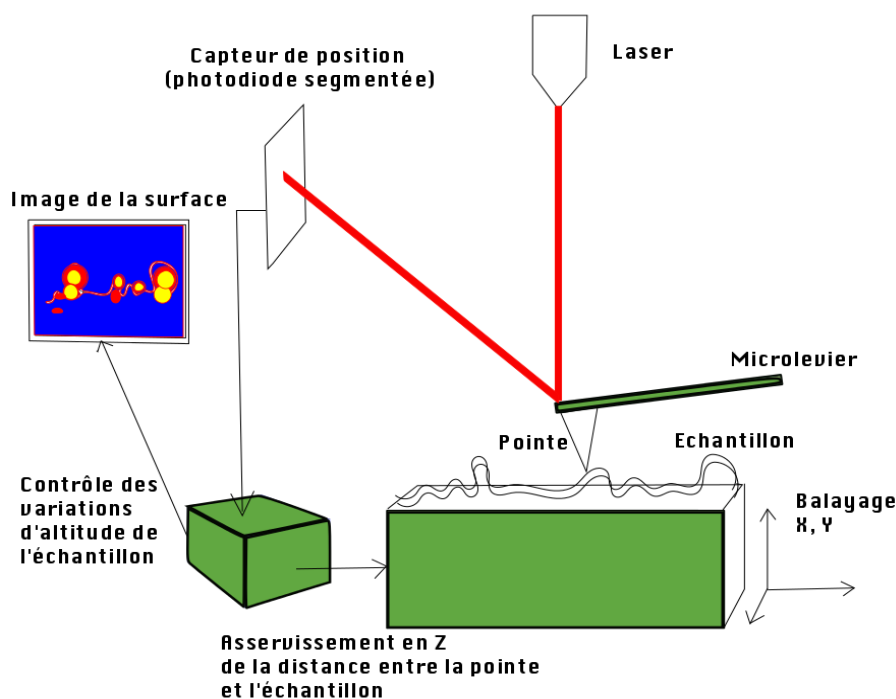


Figure II. 15 : Schéma d'un Microscope à Force Atomique (AFM).

Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des rugosités présentes à la surface du substrat. Lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode. Au final, le fichier des positions en z permet de

reconstruire la topographie et donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces. Il existe trois modes d'opération en AFM :

1. Mode contact :

En mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm). La pointe supportée par le microlevier est placée en contact avec la surface de l'échantillon. En contact deux modes d'imagerie sont possibles :

a. Le mode hauteur : ou mode à force constante, la déflexion de microlevier est maintenue constante. Les lignes d'équi-forces sont interprétées comme la topologie de l'échantillon : le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z.

b. Le mode force : ou mode à force constante : la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du microlevier est enregistré, ce mode donne aussi des informations topologiques.

2. Mode non-contact qui correspond à une oscillation de la pointe à la surface de l'échantillon sans jamais rentrer en contact avec celui-ci ;

3. Mode Tapping (ou contact intermittent) qui correspond à une oscillation de la pointe qui rentre en contact intermittent avec l'échantillon.

A partir de l'image topologique, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon. Pour cela, plusieurs paramètres sont utilisés :

- **Rugosité moyenne R_a** (Ecart moyen arithmétique) : Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation :

$$R_a = \frac{\sum_i z_i}{n} \quad (\text{II.3})$$

Rugosité moyenne quadratique RMS ou R_q : Moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesurer par rapport à la ligne moyenne :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2}{n}} \quad (\text{II.4})$$

La morphologie des surfaces des couches minces est contrôlée par un microscope à force atomique Digital Instrument Dimension 3100. Les conditions d'analyse AFM utilisées dans ce manuscrit sont : mode non contact (Tapping), pointe en silicium (constante de raideur 40 N/m et $k = 0.01 - 0.02 \Omega \text{ cm.}$) et une fréquence de résonance de l'ordre de 300 kHz.

II.3. Caractérisation optique

II.3.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II. 16), par lequel 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 proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction.

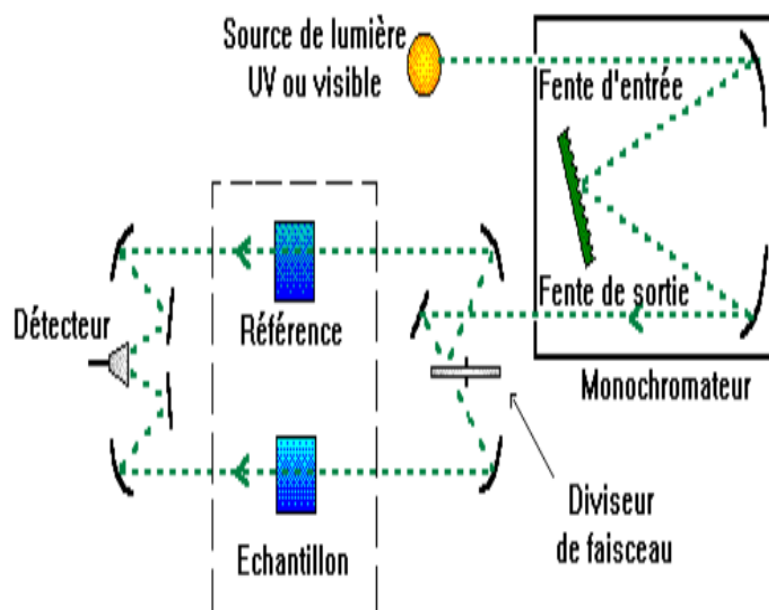


Figure II. 16 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeur optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction et le gap optique.

Nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [192] qui permet la détermination des constantes optiques à partir des données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceaux,

l'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 800 nm avec une résolution de 5 nm.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Sur la figure (II. 17), nous avons rapporté une allure typique d'un spectre obtenu dans l'un de nos films :

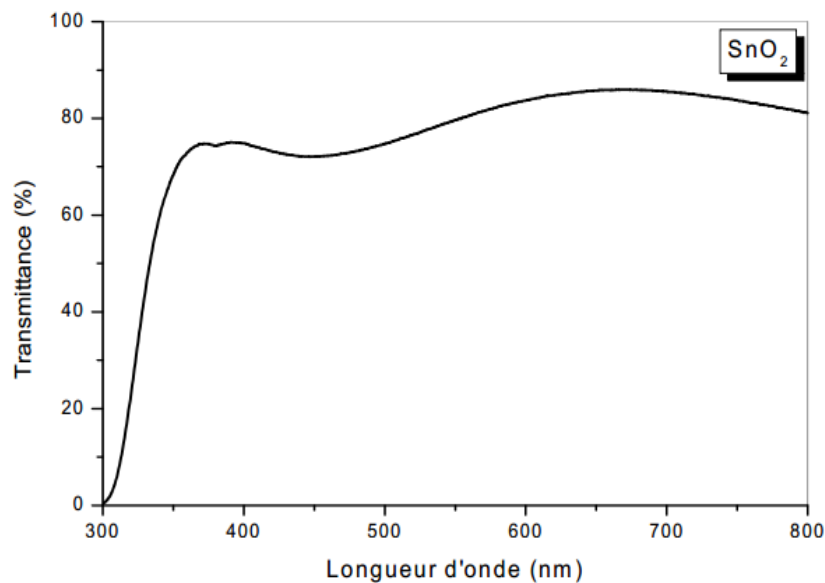


Figure II. 17 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince d'OTC déposée par spray ultrasonique.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'onde inférieure à 380 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film OTC due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

II.3.1.a. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [193]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II. 5})$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II. 6})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

II.3.1.b-Détermination de la largeur de la bande interdite

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

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

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $E = h\nu(\text{eV}) = 1240 / \lambda(\text{nm})$). Ensuite on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (Figure (II. 18)) :

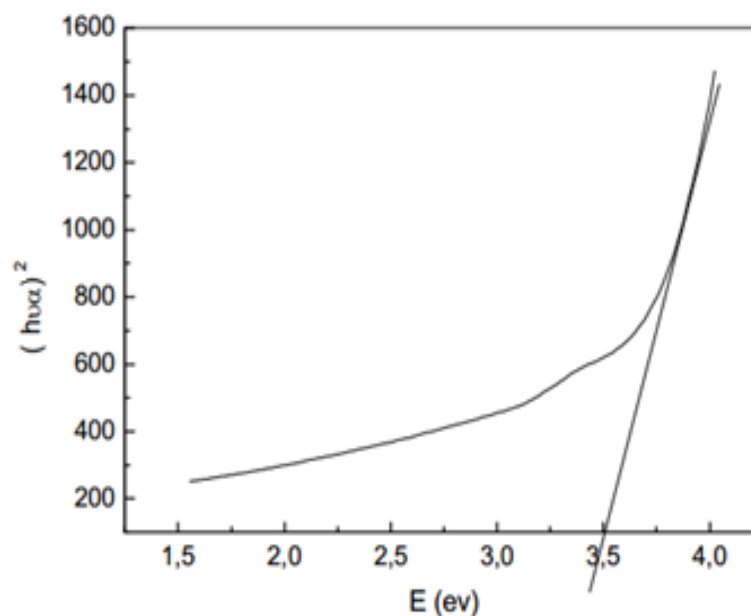


Figure II. 18 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la couche mince de ZnO.

La transmission optique et la réflectance sont mesurées à incidence normale dans la région spectrale UV-Vis (300 à 800 nm) avec le spectromètre Lambda 900 UV / VIS / NIR.

II.4. Caractérisation électrique

II.4.1. Mesures d'effet Hall.

L'effet Hall "classique" a été découvert par Edwin Herbert Hall en 1879. Les mesures par cet effet permettent de déterminer les propriétés électriques des échantillons massifs qui ont la forme de barreau. Cependant, il est difficile d'effectuer ces mesures pour les couches minces. De ce fait, L. J. Van der Pauw a trouvé une méthode qui permet d'effectuer les mesures de l'effet Hall sur les couches minces [194]. Le principe de cette méthode consiste à déterminer la résistivité électrique (ρ) et le coefficient de Hall (R_H). Un courant électrique (I) est injecté entre les contacts 1 et 2 de l'échantillon et une tension est mesurée entre les contacts 3 et 4, la résistance est $R_A = V_{34}/I_{12}$ (figure II.19). De l'autre côté de l'échantillon, on injecte un courant entre les contacts 2 et 3 et une tension entre 1 et 4 est mesurée, la résistance $R_B = V_{14}/I_{23}$ (figure II.19).

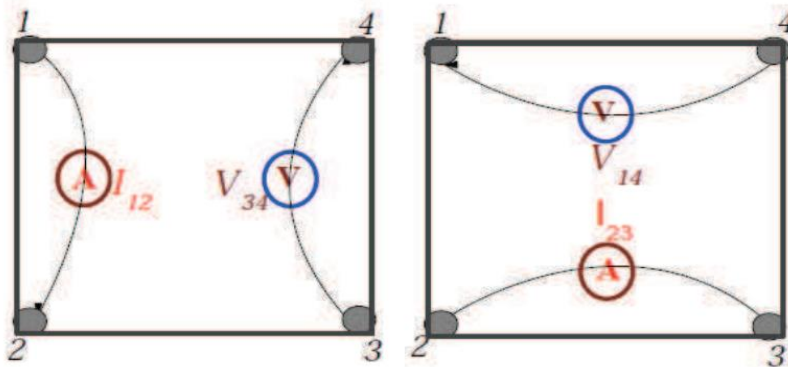


Figure II. 19 : Montage de mesure de la résistivité des couches minces par la méthode Van der Paw.

Van der Pauw a démontré en 1958 la relation suivante liant R_A et R_B pour un échantillon donné:

$$e^{\left(\frac{-\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_A\right)} + e^{\left(\frac{-\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_B\right)} = 1 \quad (\text{II.8})$$

Où d est l'épaisseur de la couche analysée.

La résolution de cette équation est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{R_A + R_B}{2} \cdot f(R_A/R_B) \quad (\text{II.9})$$

Où f est un facteur qui dépend du rapport R_A/R_B . Dans le cas d'un échantillon symétrique et isotrope, on a $R_A = R_B$ et la solution donne :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot R_A \quad (\text{II.9})$$

Pour la mesure de l'effet Hall, la méthode de Van der Pauw consiste à utiliser le montage de la figure (II.20). On envoie le courant I entre les contacts 1 et 3 et on mesure une première fois la tension entre les contacts 2 et 4. On répète la mesure en appliquant un champ magnétique B perpendiculaire (positif ou négatif) à la surface de l'échantillon.

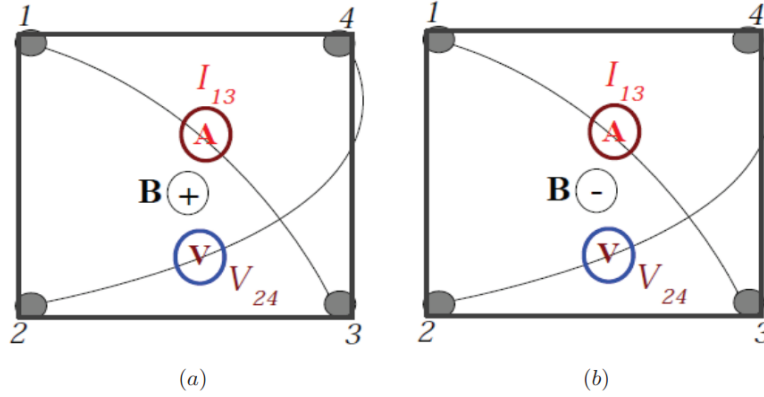


Figure II. 20 : Montage de la mesure de l'effet hall par la méthode Van der Pauw.

Les deux résistances $R = V_{24}/I_{13}$ (sans champ magnétique) et $R' = V_{24}'/I_{13}$ (avec champ magnétique) sont différentes. Van der Pauw a démontré que :

$$R_H = \frac{d}{B} (R - R') \quad (\text{II.10})$$

$$\rho = R_H \frac{S}{L} \quad (\text{II.11})$$

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e} \quad (\text{II.12})$$

$$\mu = \frac{1}{e^2 \cdot n \cdot R_H} \quad (\text{II.13})$$

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

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

Les propriétés électriques sont étudiées par un instrument à effet Hall ECOPIA dans la configuration de Van Der Pauw à la température ambiante dans l'air.

Dans ce deuxième chapitre, nous avons décrit les différentes méthodes expérimentales ayant permis l'élaboration et la caractérisation des nos couches minces. Les informations obtenues dans ce chapitre seront nécessaires pour interpréter les résultats expérimentaux du chapitre suivant et notamment les comparer avec la littérature.

Chapitre III : Résultats Et Discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter la partie expérimentale de ce travail, ensuite nous ferons une discussion des différents résultats obtenus.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les propriétés structurales, optiques et électriques de nos échantillons. Les outils nécessaires pour cette étude ont été présentés dans le chapitre II: la technique spray pour la synthèse et les différentes méthodes de caractérisation.

I. Elaboration des échantillons

I.1. Conditions de préparation

Les couches minces sont déposées sur des substrats en verre par la technique spray. Le tableau (III.1) présente les différents paramètres optimisés pour la préparation de nos échantillons.

Nous avons choisi la technique de dépôt spray pyrolyse pour les raisons suivantes : tout d'abord, elle est disponible au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de la Faculté des Sciences à Rabat/Maroc, et pour ses avantages présentés préalablement. Le paramètre le plus important dans la technique spray est la température du substrat. Vu son effet sur les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons, nous avons sélectionné pour notre étude une température de substrat de 350 °C en se basant sur les études antérieures réalisées au LPM [184]. La concentration, le volume de(s) précurseur(s) et le temps de dépôt sont des paramètres qui influent sur l'épaisseur. Le débit de la solution, la distance substrat-gicleur et le mouvement de ce dernier sont des paramètres influençant les propriétés de la couche. Leur contrôle permet d'éviter le refroidissement des échantillons et l'apparition d'un gradient de température lors du dépôt.

Paramètres de dépôt	Conditions de dépôt
Technique	Spray
Substrat	Verre
Température de dépôt	350 °C
Débit de la solution	0.5ml/min
Débit de l'air	2.5l/min
Distance substrat-gicleur	40 cm
Temps de dépôt	80 min

Tableau III. 1 : Paramètres optimisés pour la préparation de nos échantillons.

I.1.1. Etapes de préparation

I.1.1.a. Préparation des substrats

La couche mince étudiée est déposée sur des substrats de verre. Le choix du substrat dépend de l'application visé (dans ce cas l'application photovoltaïque), du coefficient de dilatation et des propriétés cristallographiques très proches de celles des matériaux qui vont être déposés.

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus au critère économique, à deux autres raisons :

Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.

Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$) ce qui peut causer des tensions entre les deux matériaux constituant l'échantillon.

I.1.1.b. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par la suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayure ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'obtenir un dépôt de couches minces propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ❖ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ❖ Nettoyage par méthanol pendant 5 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- ❖ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ❖ Séchage à l'aide d'un séchoir.

I.1.1.c. Préparation des solutions

c.1. Cas de ZnO dopé Cuivre (Cu)

Dans un premier temps, une solution homogène est préparée en dissolvant le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) (Pureté: 98%, marque : NEEDHAM MARKET SUFFOLK ENGLAND) d'une concentration de 0.05 mol/l dans un volume de 200 ml . La masse de ($ZnCl_2$) est calculée par la relation suivante :

$$m = n \cdot M \text{ avec } n = C \cdot V \quad (\text{III.1})$$

Où m , n , M , C et V sont respectivement la masse de ($ZnCl_2$), sa quantité de matière (mol), sa masse molaire (136.28 g/mol), sa concentration et le volume de solvant.

D'après la relation (III.1),

$$n = C \cdot V = 0.05 \times 0.2 = 0.01 \text{ mol}$$

$$m(ZnCl_2) = 0.01 \times 136.28 = 1.3628 \text{ g}$$

Dans un deuxième temps, une solution homogène est préparée en dissolvant le ($ZnCl_2$) et le chlorure de cuivre ($CuCl_2, 2H_2O$) (Pureté: 98%, marque : GEMHOLD) dans le même volume de solvant et en gardant la même masse et la même concentration de ($ZnCl_2$) utilisée dans le cas de ZnO non dopé. Différentes solutions sont préparées avec différents taux de Cu (dans la gamme de rapport molaire $x=0, 2, 5$ et 7%).

Pour calculer la masse de dopant ($CuCl_2, 2H_2O$), il faut déterminer tout d'abord sa concentration en utilisant le rapport molaire :

$$\frac{[Cu]}{[Zn]} = x\% \quad (\text{III.2})$$

$$[Cu]=x\%*[Zn]$$

Dans le cas de 2% Cu, la concentration molaire de Cu est : $[Cu]=0.02*[Zn]=0.02*0.05=0.001 \text{ mol/l}$. Enfin, la masse m ($CuCl_2, 2H_2O$), pour 2% Cu est déterminée en utilisant les deux relations (III.1, III.2). La masse de ($CuCl_2, 2H_2O$) de concentration 0.001 mol/l , de masse molaire $170,48 \text{ g/mol}$ et de quantité de la matière $n = 0.001 \times 0.2=0.0002 \text{ mol}$, est donnée par : $m(CuCl_2, 2H_2O) = 0.0002 \times 170,48 = 0.034096 \text{ g}$. Pour le reste des concentrations, la détermination de la masse de ($CuCl_2, 2H_2O$) se fait de la même façon que celle utilisée pour 2% Cu (voir tableau III.2). Une fois les masses de ($ZnCl_2$) et du dopant sont déterminées, une solution contenant les deux précurseurs est préparée.

ZnO : x %Cu	m (CuCl ₂ , 2H ₂ O) (g)
0	0
2	0.034096
5	0.085240
7	0.119336

Tableau III. 2 : Masses de chlorure de Cuivre pour les différentes concentrations.

Pour chaque essai, on suit les mêmes étapes de préparation de la solution et des substrats. Les paramètres optimisés de la technique spray citée ci-dessus (voir le tableau III.1) sont systématiquement utilisés.

c.2. Cas de SnO₂ dopé soufre (S)

Les couches minces de SnO₂ dopée S (Sn_{1-x}S_xO₂) sont déposées sur les substrats de verre à 350 °C. Une solution homogène est préparée en dissolvant le chlorure d'étain (SnCl₂, 2H₂O) (C=0.05 mol/l ; M=225.61 g/mol ; m=2.2561g) (Pureté: 99%, marque : Baofull), la thiourée (CH₄N₂S, 76.08 g/mol, Pureté: 99%, marque : MERCK) dans un volume de 200 ml l'eau distillée. Différentes solutions sont préparées avec différentes concentrations de soufre (S) (x=0 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 %) dont les masses sont calculées en utilisant les deux formules (III.1, III.2)

SnO ₂ : x % S	m (CH ₄ N ₂ S) (g)
0	0
3	0.02282
5	0.03804
7	0.05325
10	0.07608

Tableau III. 3 : Masses de (CH₄N₂S) utilisées pour la préparation des échantillons.

c.3. Cas de SnS

Les couches minces de Sn_xS_y sont déposées sur les substrats en verre à 350 °C. Une solution homogène est préparée en dissolvant le chlorure d'étain (SnCl₂, 2H₂O) de concentration 0.05 mol/l et la thiourée (CH₄N₂S) dans un volume de 200 ml d'eau distillée + on rajoute quelque goutte de HCl). Différentes synthèses sont effectuées avec différentes concentrations molaires (x= 0.05 M, y=0.00, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1 M). En utilisant la relation (III. 2), les différentes masses sont calculées et résumées dans le tableau (III. 4).

$\text{Sn}_x\text{S}_y : x ; y \text{ (M)}$	$m \text{ (CH}_4\text{N}_2\text{S) (g)}$
0.05 ; 0.00	0
0.05 ; 0.03	0.4564
0.05 ; 0.05	0.7608
0.05 ; 0.07	1.0651
0.05 ; 0.10	1.5216

Tableau III. 4 : Masses de Sn_xS_y utilisées pour la préparation des échantillons.

c.4. Cas de CdS

La couche mince de CdS est déposée sur des substrats en verre à 350 °C. Une solution homogène est préparée en dissolvant le chlorure de cadmium ($\text{CdCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}, 228.34 \text{ g/mol}$, Pureté: 99%, marque : General purpose reagent) de concentration 0.05 mol/l et la thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) de concentration 0.05 mol/l dans un volume de 200 ml d'eau distillée + on rajoute quelque goutte de *HCl*.

I.1.1.d. Dépôt des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. L'opération expérimentale se présente en plusieurs étapes :

On place le port substrat sur une plaque chauffante dont la température est contrôlée. Un thermocouple (type K) est utilisé pour mesurer la température à la surface du substrat. Pour éviter le choc thermique des substrats, le port substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température consigne de 350°C choisie pour les dépôts. Lorsque cette dernière est atteinte, on fixe le débit de la solution.

Des gouttelettes très fines de la solution sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant et les produits volatiles qui s'évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

En fin du processus de dépôt, effectué dans un temps fixe, on arrête le chauffage et on laisse les échantillons se refroidir lentement au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre. Ensuite, on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires.

II- Résultats et discussions

Dans cette partie, nous présentons les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces ($\text{ZnO}:\text{Cu}$, $\text{SnO}_2:\text{S}$, SnS , CdS) déposées par la technique spray. Plusieurs paramètres tels que la température de substrat, la concentration du dopant, le type de solution précurseurs ont été investi afin d'optimiser cette technique.

L'influence du dopant sur les propriétés structurales, et optiques des films seront présentées. 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 morphologie, ou pour étudier les propriétés optiques et électriques. Les méthodes de caractérisation employées ont été présentées dans le chapitre II.

II.1. Couches minces de ZnO dopée Cu (CZO)

II.1.1 Propriétés structurales

II.1.1.a. Diffraction des rayons X

Comme nous l'avons signalé précédemment, la diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Elle fournit des informations sur les structures, les phases secondaires, les orientations cristallines préférentielles (texture), les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites.

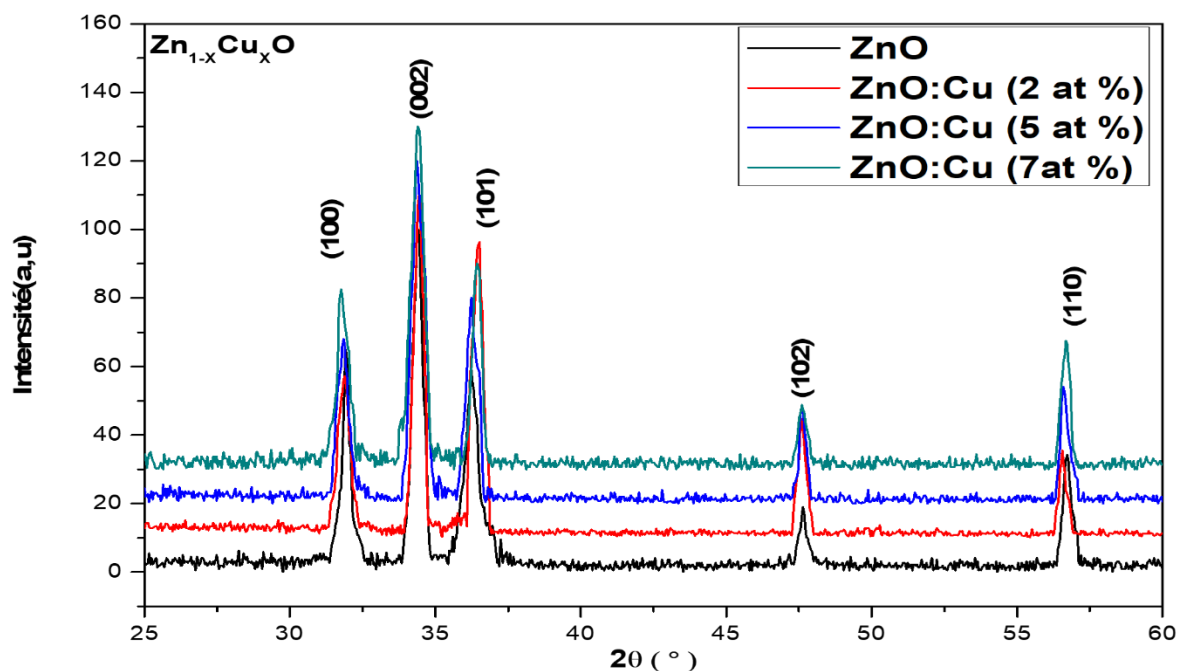


Figure III. 1 : Diagramme de DRX des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cu.

La figure (III.1) montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées à différentes concentrations de Cu. Les pics présents (100), (002), (101), (102) et (110) correspondent à la structure hexagonale de Wurtzite de ZnO (JCPDS 80-0075). Le pic à l'angle de Bragg de $\sim 34^\circ$, qui est attribué au plan de ZnO (002), il est observé de façon dominante pour tous les échantillons. On observe que l'intensité selon le plan (002) augmente évidemment avec l'augmentation des concentrations de Cu.

Afin d'étudier dans quelques détails ces orientations, une analyse des intensités de pic a été faite à partir du coefficient de texture TCs (hkl) [196].

$$TC(hkl) = \frac{I_i(hkl)/I_0(hkl)}{n^{-1} \sum_{i=1}^n I_i(hkl)/I_0(hkl)} \quad (III. 3)$$

Où $I(hkl)$ et $I_0(hkl)$ sont l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl) et l'intensité standard du plan (hkl) prises respectivement à partir des données JCPDS [carte n° 80-0075], n est le nombre des pics.

Selon les valeurs de TC, nous pouvons déterminer l'orientation préférentielle de la couche :

- Lorsque $0 < TC(hkl) < 1$: absence de l'orientation préférentielle de la couche suivant la direction (hkl).
- Lorsque $TC(hkl) = 1$: la couche est polycristalline avec absence d'orientation préférentielle.
- Lorsque $TC(hkl) > 1$: la couche est polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (hkl).

On observe à partir du tableau (III.5) que ZnO non dopé et dopés avec Cu ont des coefficients TC très différents pour les plans (100), (002) et (101). Par conséquent, les films ont une orientation préférentielle le long de la direction (002) et la quantité de dopant n'a pas changé l'orientation préférentielle dans les couches minces déposées.

La taille moyenne des cristallites est approximativement calculée par la formule de Scherrer [188] :

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta.\cos\theta} \quad (III. 4)$$

Où D est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm), β est la largeur à mi-hauteur du pic (002), et θ est l'angle de diffraction. Les pics (002) sont utilisés pour calculer la taille moyenne des cristallites. D'après le tableau (III. 5), on observe que la taille moyenne des cristallites D des films de $Zn_{1-x}Cu_xO$ diminue avec l'augmentation de la teneur en Cu, atteint une taille de cristallite moyenne minimale d'environ 20,2 nm pour $x = 5\%$ Cu.

L'exploitation des diagrammes de diffraction nous permet de calculer les paramètres de maille (c) et (a) à partir des distances inter-réticulaires des différentes familles de plans d_{hkl}

calculées au moyen de la relation de Bragg et à l'aide de la relation reliant les distances inter-réticulaires des plan (hkl) aux paramètres de la maille et le volume de réseau.

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} ; \quad c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{III. 5})$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III. 6})$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III. 7})$$

Où h, k et l sont les indices de Miller, les paramètres de maille $a = 3,235-3,249 \text{ \AA}$ et $c = 5,207-5,214 \text{ \AA}$ ne varient pas avec le pourcentage de cuivre dans la solution qui peut être attribuée à presque l'égalité de rayon ionique des ions Zn^{2+} (0,074 nm) et Cu^{2+} (0,073 nm) qui sont presque égaux [195] . La déformation des réseaux (ε) est calculée en utilisant la relation [197]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{III. 8})$$

Les valeurs des densités de dislocations (δ) sont calculées en utilisant la relation [198]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III. 9})$$

Les défauts de réseau comme la micro-désintégration et la densité de dislocation ont montré une tendance croissante avec une concentration de dopage augmentée jusqu'à 5% puis diminué pour une augmentation supplémentaire de la concentration de dopage. Les valeurs minimales de ε et δ , qui conduisent les porteurs à se déplacer librement dans le treillis. On observe généralement que la densité de déformation et de dislocation dans le film augmente à mesure que la taille des cristallites diminue. Nous pouvons conclure de l'analyse structurale que l'incorporation de Cu a peu d'impact sur les propriétés structurales. Les paramètres micro-structuraux tels que la taille moyenne des cristallites, les paramètres du réseau, les densités de dislocations et les déformations ont été calculés à partir des diagrammes de rayons X observés. L'épaisseur des films s'est révélée être dans la gamme nanométrique en utilisant un profilomètre à stylet et les valeurs sont données dans le tableau (III. 5).

Echantillons	Epaisseur (nm)	2θ	Tc(hkl)			D (nm)	Paramètre de maille (Å)		ε *10 ⁻²	δ ligne/ m ²
			(100)	(002)	(101)		a=b	c		
Undoped ZnO	638	34.42	0.830	1.742	0.426	21.886	3.235	5.207	0.158	3,608E+15
ZnO:Cu (2 at %)	455	34.4	0.614	1.765	0.620	20.791	3.239	5.210	0.166	3,996E+15
ZnO:Cu (5 at %)	416	34.36	0.661	1.872	0.465	20.282	3.245	5.216	0.170	4,195E+15
ZnO:Cu (7at %)	460	34.37	0.468	1.217	0.314	21.884	3.249	5.214	0.158	3,604E+15

Tableau III. 5 : Différents paramètres structuraux de ZnO dopé Cu.

II.1.1.b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par EDX

La morphologie et la composition chimique des films ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB équipé d'un système d'analyse EDX.

L'analyse par microscopie électronique à balayage nous permet d'avoir une idée sur la densité, la forme et la distribution des grains ainsi que sur la morphologie de surface. Les images correspondantes sont présentées dans les figures (III.2) :

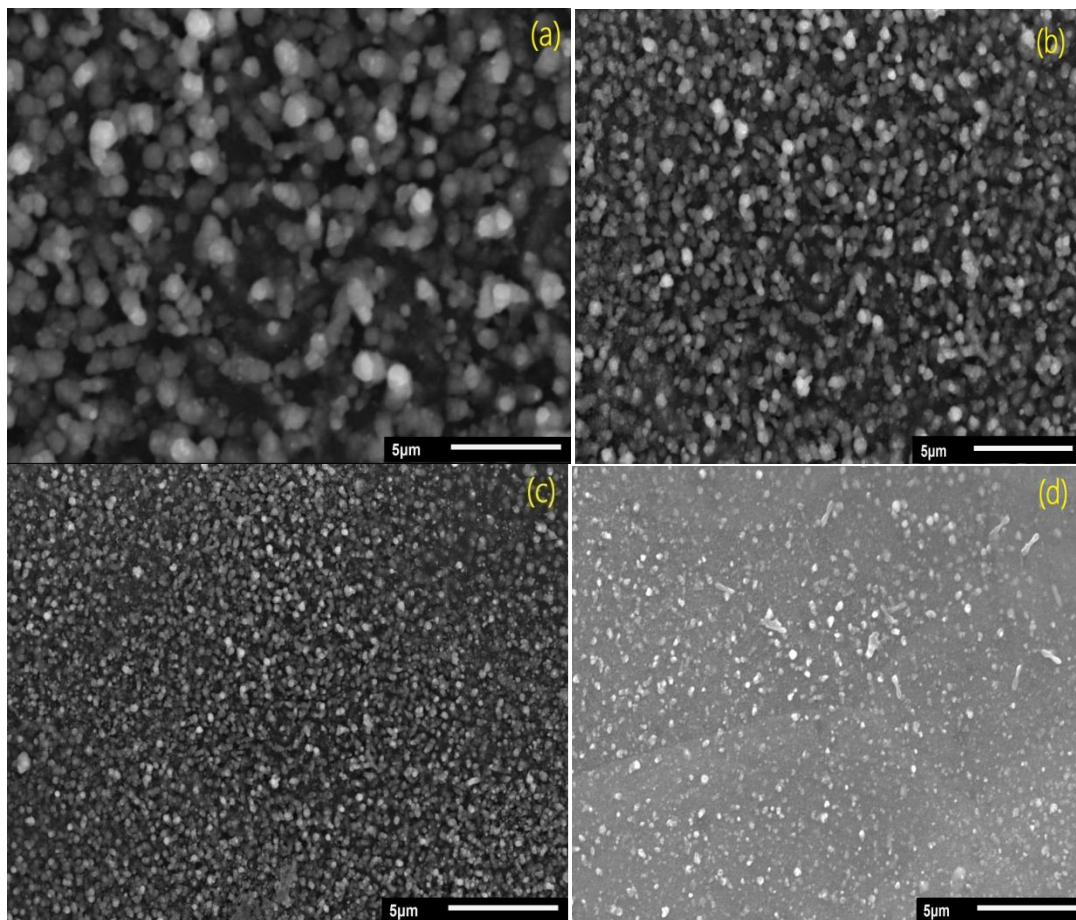


Figure III. 2 : Images MEB des couches minces de ZnO (a) , ZnO dopé 2% Cu (b), 5% Cu (c), 7% Cu (d) préparées par spray pyrolyse.

La figure (III. 2) montre la morphologie de surface $Zn_{1-x}Cu_xO$ films déposés à température de substrat de $350^{\circ}C$ avec différentes concentrations de dopage Cu(x) de 0%, 2%, 5% et 7%. On observe que la figure représente le film mince de ZnO non dopée, comprenant des grains uniformes, et croissance verticalement avec une épaisseur moyenne d'environ 638 nm (profilomètre). La concentration de dopage Cu est passée de 2% à 7%, les films caractérisés par des agrégats de différentes tailles et de formes irrégulières. L'examen de la surface des agrégats indique qu'ils sont composés de petites particules moins compactées. L'espace vide

ainsi créé à l'intérieur des gros agrégats est en accord avec l'existence de méso pores de taille relativement importante. Enfin les résultats ci-dessus indiquent que la modification de la morphologie de la surface est due à l'augmentation de concentration Cu de dopage (x), qui seront en outre influencer par les propriétés physiques des films.

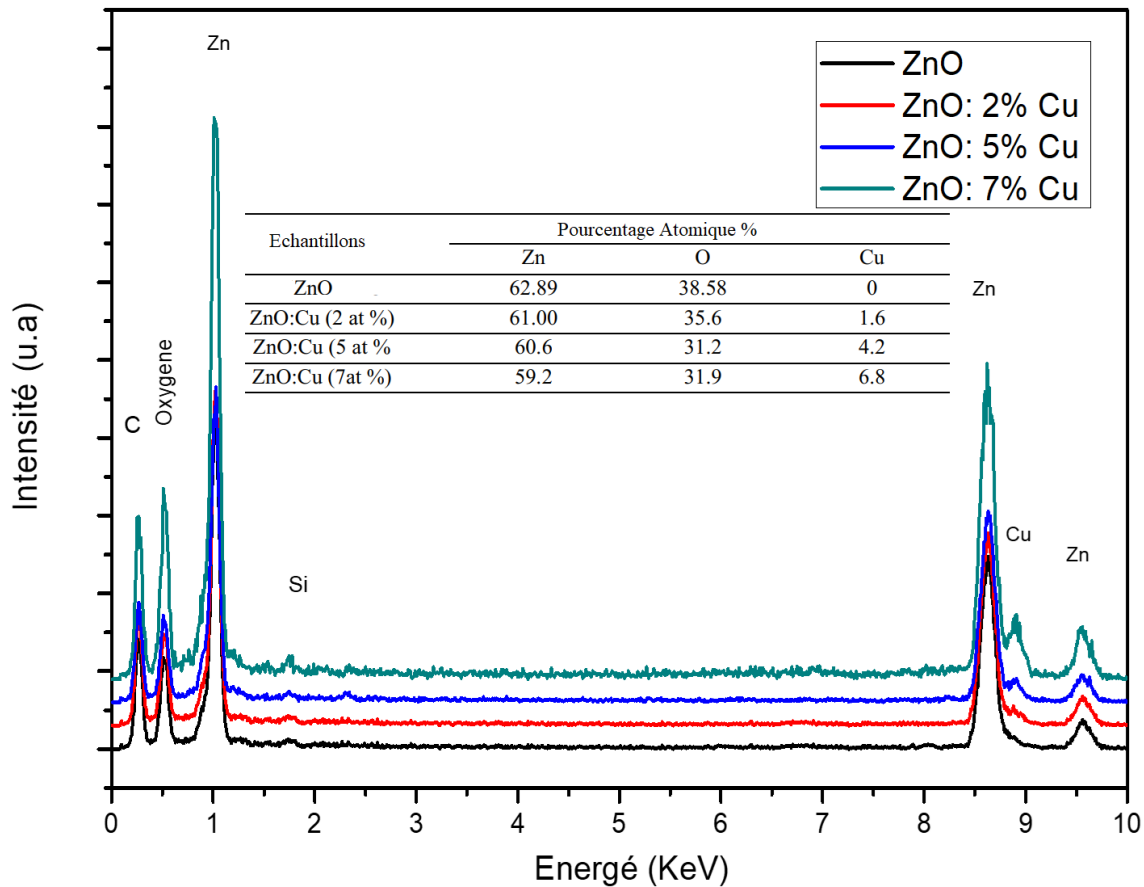


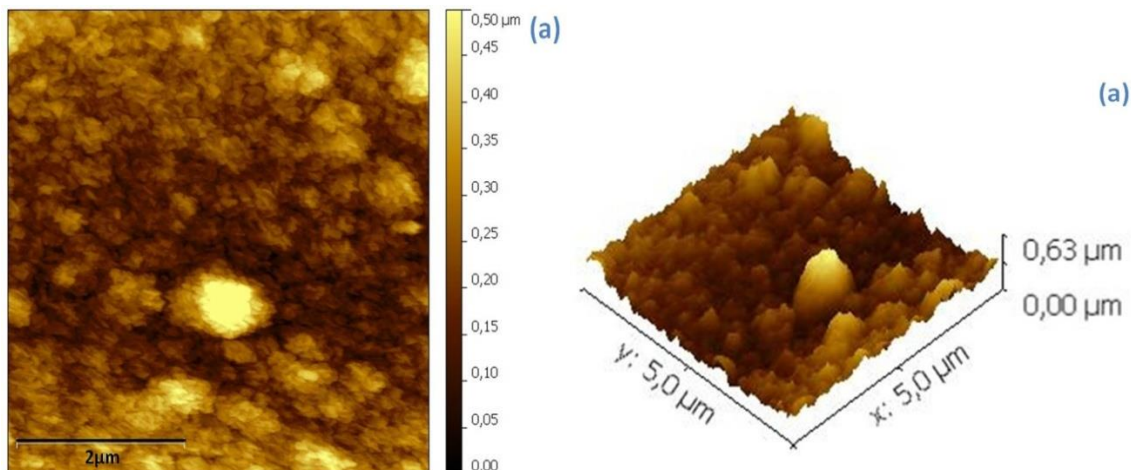
Figure III. 3: Spectre EDX de la couche ZnO: Cu.

Le résultat de la composition des films a été reporté sur la figure (III.3), Comme on peut voir dans le spectre EDX on retrouve les différents constituant des films en l'occurrence l'oxygène, le zinc et le cuivre dans le cas du dopage. Le silicium et le carbone sont issus du substrat de verre utilisé. La composition moyenne en pourcentage pondéral (atomique) de O, Zn et Cu, pris dans différentes zones de la surface analysée. Comme nous pouvons le constater, les valeurs en pourcentage de la concentration en Cu sont approximativement conservées après le dépôt. Ceci confirme que la technique de pulvérisation réactive en phase liquide permet d'avoir des couches avec le même rapport ionique que la solution de départ.

II.1.1.c. Microscope à force atomique (AFM)

Des micrographies bidimensionnelles et tridimensionnelles de couches minces de CZO déposées par spray pyrolyse sur des substrats de verre à 350 °C sont enregistrées en utilisant AFM et les micrographies résultantes sont présentées sur la figure (III. 4). Ces micrographies révèlent que la formation de microgranules granulaires avec forme sphérique et recouverte de grains de différentes tailles. L'analyse AFM révèle que le film déposé avec des taux de dopage plus faibles a des grains bien définis, cependant, une forte concentration de dopant (dopé 5% Cu) conduit à une surface plus uniforme et plus lisse.

Les valeurs de la rugosité quadratique moyenne (RMS) et de la rugosité moyenne (Ra) des couches en fonction de la concentration en Cu sont données dans le Tableau (III. 6) Nous observons que la couche de ZnO dopée par Cu avec 5 % a une faible valeur de rugosité, RMS qui est à d'environ 32 nm, inférieure à celle de la couche de ZnO non dopée, qui est d'environ 86 nm. Cette diminution de la rugosité de surface (RMS) avec une augmentation de la teneur en Cu dans les films CZO est due au fait que la taille moyenne des grains de ZnO: Cu diminue avec le dopage par le Cu. De plus, la topographie de surface des films indique que la croissance des grains est perpendiculaire à la surface du substrat [199]. D'autre part, l'augmentation de la valeur RMS pour l'échantillon dopé avec 7 % Cu peut être due à l'agglomération des cristallites.



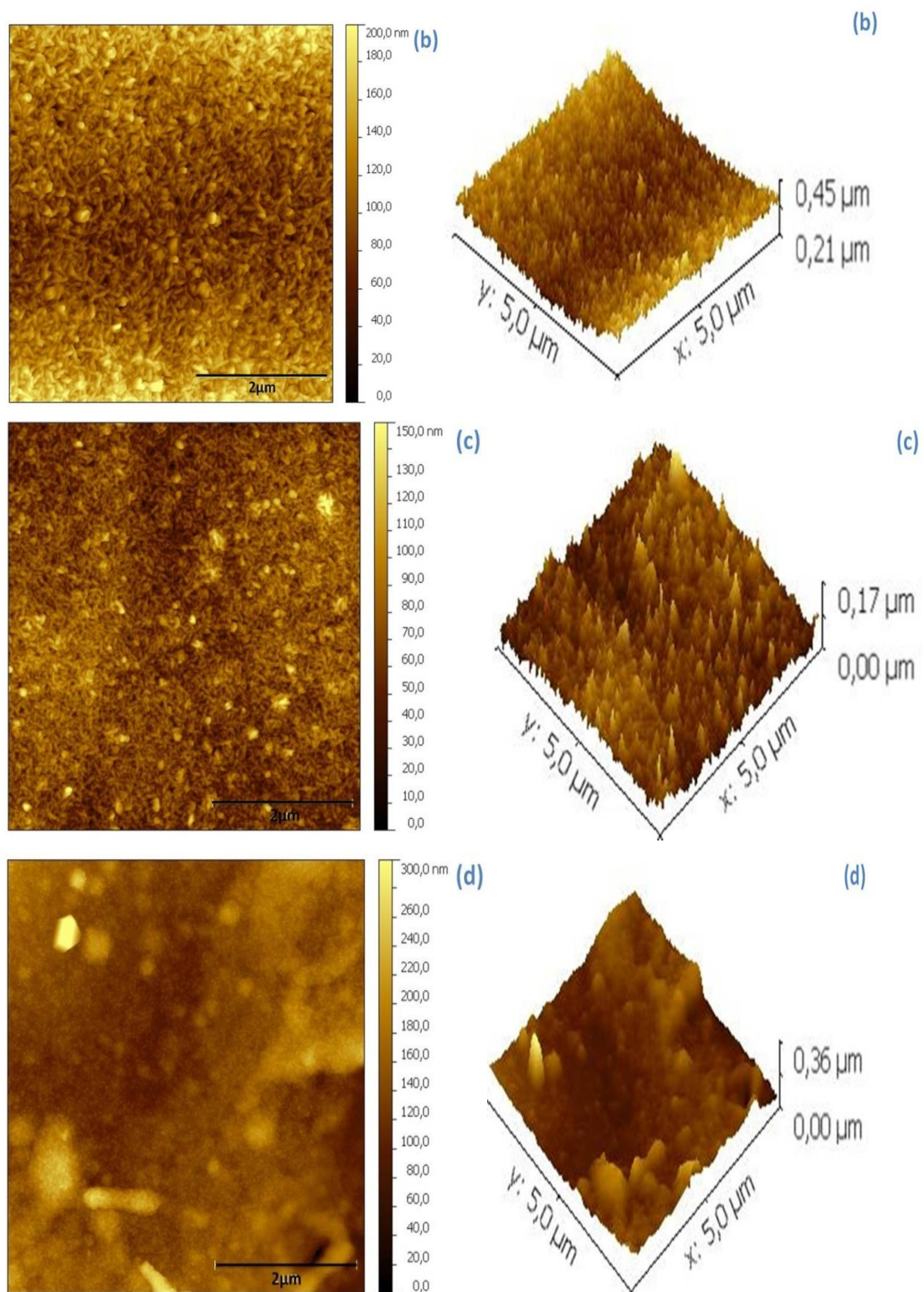


Figure III. 4 : Images AFM des couches minces d’CZO préparées par spray. (a) : ZnO non dopé, ZnO dopé avec (b) 2% Cu ; (c) 5 % Cu;(d) 7 % Cu.

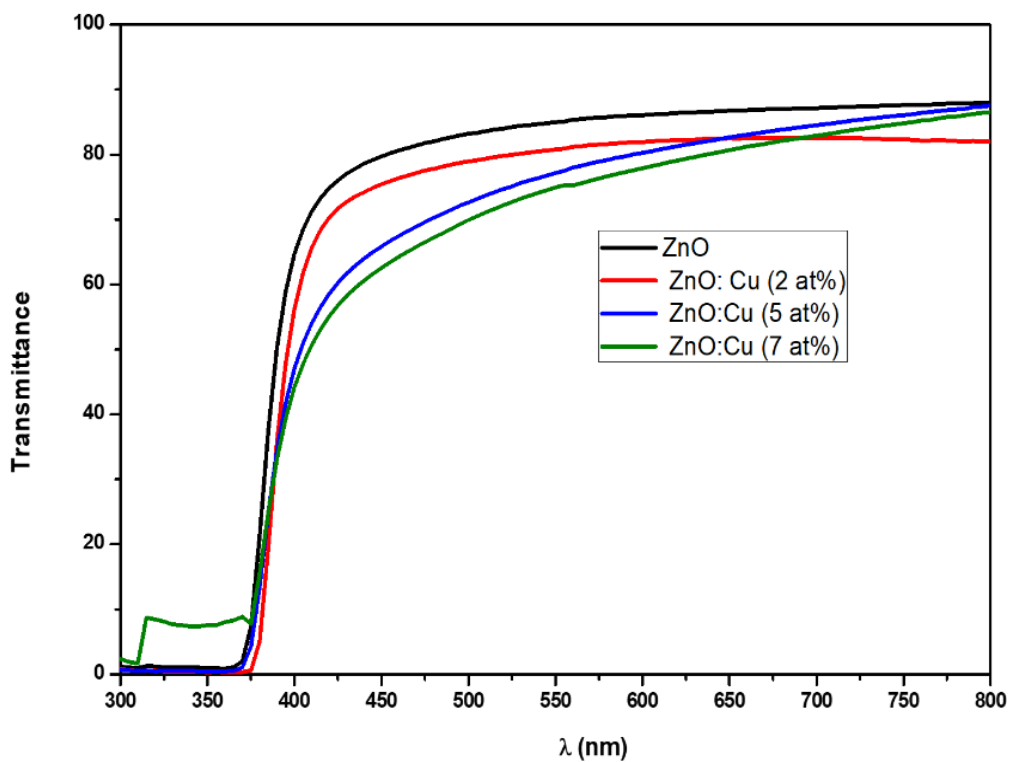
Echantillons	RMS (nm)	Ra (nm)
Undoped ZnO	86	68
ZnO:Cu (2 %)	75	50
ZnO:Cu (5 %)	32	27
ZnO:Cu (7 %)	82	69

Tableau III. 6 : Valeurs de la rugosité quadratique moyenne (RMS) et de la rugosité moyenne (Ra) des couches mince de CZO.

II.1.2. Propriétés optiques

II.1.2.a. Transmission et Réflectance

La figure (III.5) montre les spectres de transmission et de réflectance des couches minces de CZO pulvérisées dans la gamme de longueur d'onde 300-800 nm. On observe que la transmission est d'environ 80% pour l'échantillon ZnO non dopé et diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de dopage ce qui est peut-être expliqué par l'augmentation des joints de grains. Ces derniers augmentent la diffusion de la lumière qui conduira à une diminution de la transmission [200].



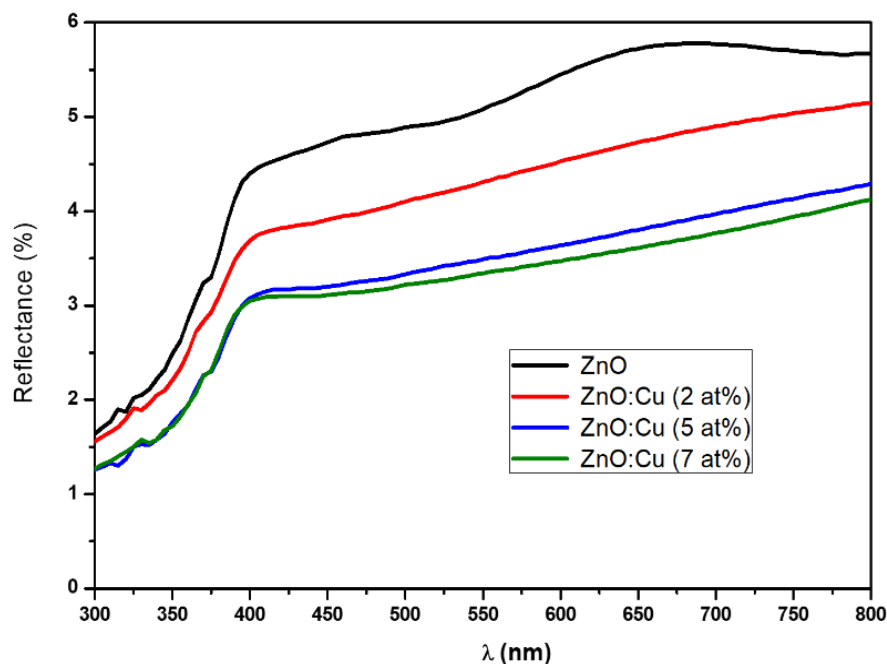


Figure III. 5 : Spectres de transmission et de réflectance pour les couches minces de CZO.

Dans cette gamme de longueur d'onde, l'absence des franges d'interférences est peut être due à la rugosité de la surface des films où le rayonnement subissent une diffusion au lieu d'une réflexion. D'autre part, la région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique inter-bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. Cependant, nous avons observé un décalage du seuil d'absorption vers les basses énergies avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est dû à l'augmentation de la concentration des dopants dans les matériaux [65].

II.1.2.b. Coefficient d'absorption optique (α)

Le coefficient d'absorption optique (α) est déduit des données de transmission optique en utilisant la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{III. 10})$$

Où T est la transmission optique et d est l'épaisseur du film.

La variation du coefficient d'absorption optique α avec l'énergie des photons $h\nu$ est représentée sur la figure (III.6). Pour cela entre des longueurs d'onde varient entre 380-390 nm, le coefficient d'absorption augmente avec la concentration en Cu jusqu'à 5% de la couche de ZnO. On observe que l'absorption la plus élevée est obtenue pour la couche déposée à 5%

Cu. Cependant, la diminution observée du coefficient d'absorption (7% Cu) peut être attribuée à la légère augmentation de la taille moyenne des cristallites.

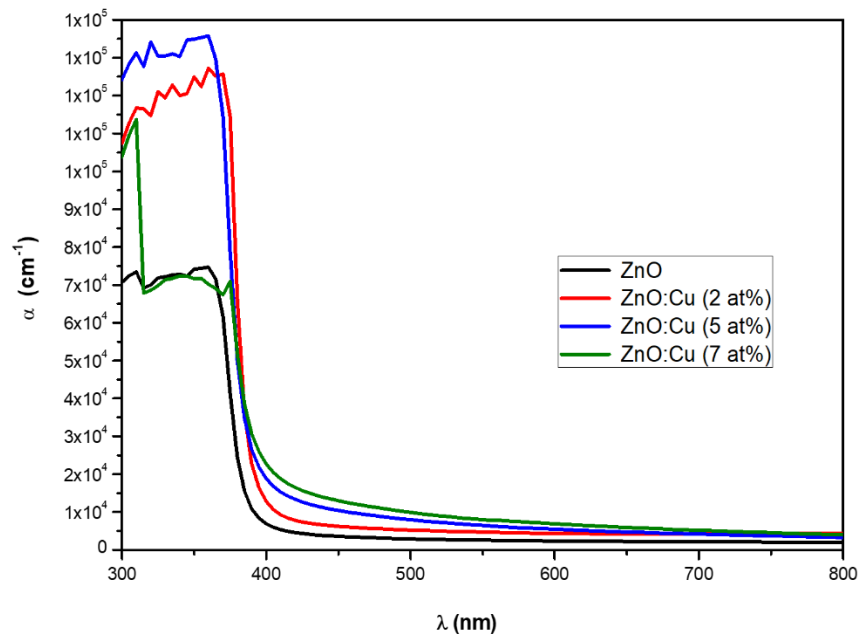


Figure III. 6 : Variation du coefficient d'absorption optique avec l'énergie des photons

II.1.2.c. Energie du gap (E_g).

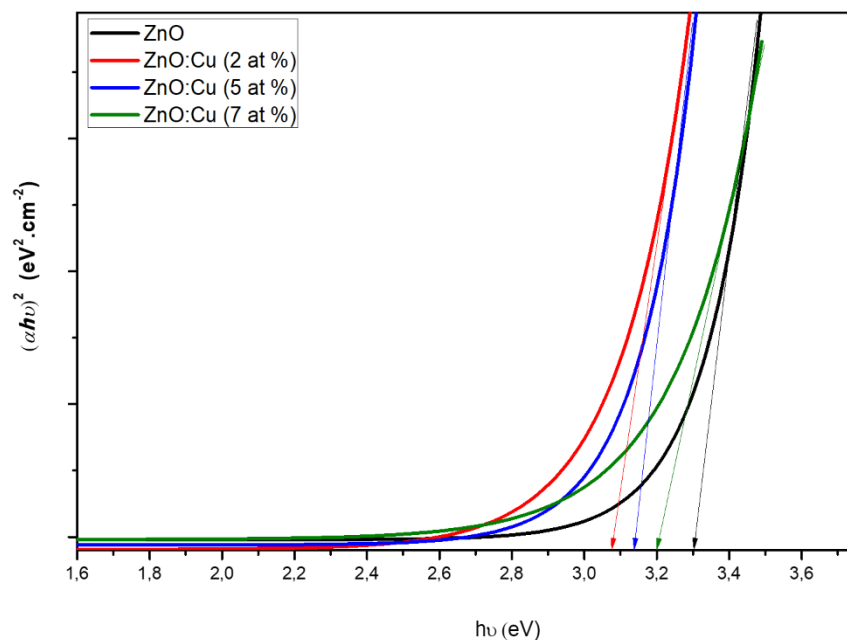


Figure III. 7 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de CZO.

A partir de la figure (III.7), les valeurs des écarts de bande sont déterminées en fonction des concentrations de Cu en extrapolant la partie droite de la variation $(\alpha hv)^2$ par rapport à (hv) à $(\alpha hv)^2 = 0$. Les valeurs obtenues allant de 0% à 7% sont: 3.3 eV (ZnO non dopé), 3.14 eV ($Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$), 3.07 eV ($Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$) et 3.20 eV ($Zn_{0.93}Cu_{0.07}O$). Les intervalles de bande sont diminués en raison de l'effet de rétrécissement de la bande lorsque la concentration de porteurs augmente. Ceci peut être expliqué par l'existence des défauts électroniques dans la bande interdite. Des transitions à des énergies de photon inférieur à celle du gap seront alors détectées [201]. De plus, les écarts de la bande d'énergie sont observés par Diouri et al. [202] et expliqué par les interactions d'échange de spin p-d entre les électrons de la bande et les électrons d localisés de l'ion de métal de transition substituant l'ion Cu^{2+} . La réduction de la bande interdite par le dopage Cu est également due au fort mélange p-d de O et Cu [203]. Ces résultats indiquent que les propriétés optiques des films ZnO sont affectées par le dopage avec le cuivre.

II.1.2.d. Indice de réfraction et coefficient d'extinction.

Le coefficient d'extinction est lié au coefficient d'absorption α comme [204]:

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

Où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

L'indice de réfraction est calculé à différente longueur d'onde en utilisant la relation [205]:

$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}} \quad (\text{III. 12})$$

Où, R est la réflectance optique.

Les valeurs de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) en fonction la longueur d'onde pour les films minces CZO sont détaillées sur la figure (III.8). L'effet du dopage par le Cu sur les films ZnO pulvérisés sur tous les paramètres optiques est important.

A partir de la figure (III.8) on observe que l'indice de réfraction augmente de 1,25 à 1,4 sur la gamme spectrale de 300-400 nm et continue d'augmenter lentement jusqu'à avoir 1,65 pour 800 nm de longueur d'onde incidente, mais diminue avec l'augmentation de la concentration de Cu. D'après la figure (III.8) il est clair que le coefficient d'extinction (k) diminue rapidement avec la longueur d'onde croissante de 390 nm à 800 nm. On trouve que les valeurs (k) varient

dans la gamme de $1,7 \cdot 10^{-3}$ - $3,9 \cdot 10^{-3}$. La faible valeur de coefficient d'extinction observée de ces films est une indication qualitative de la douceur de surface et de l'homogénéité des films.

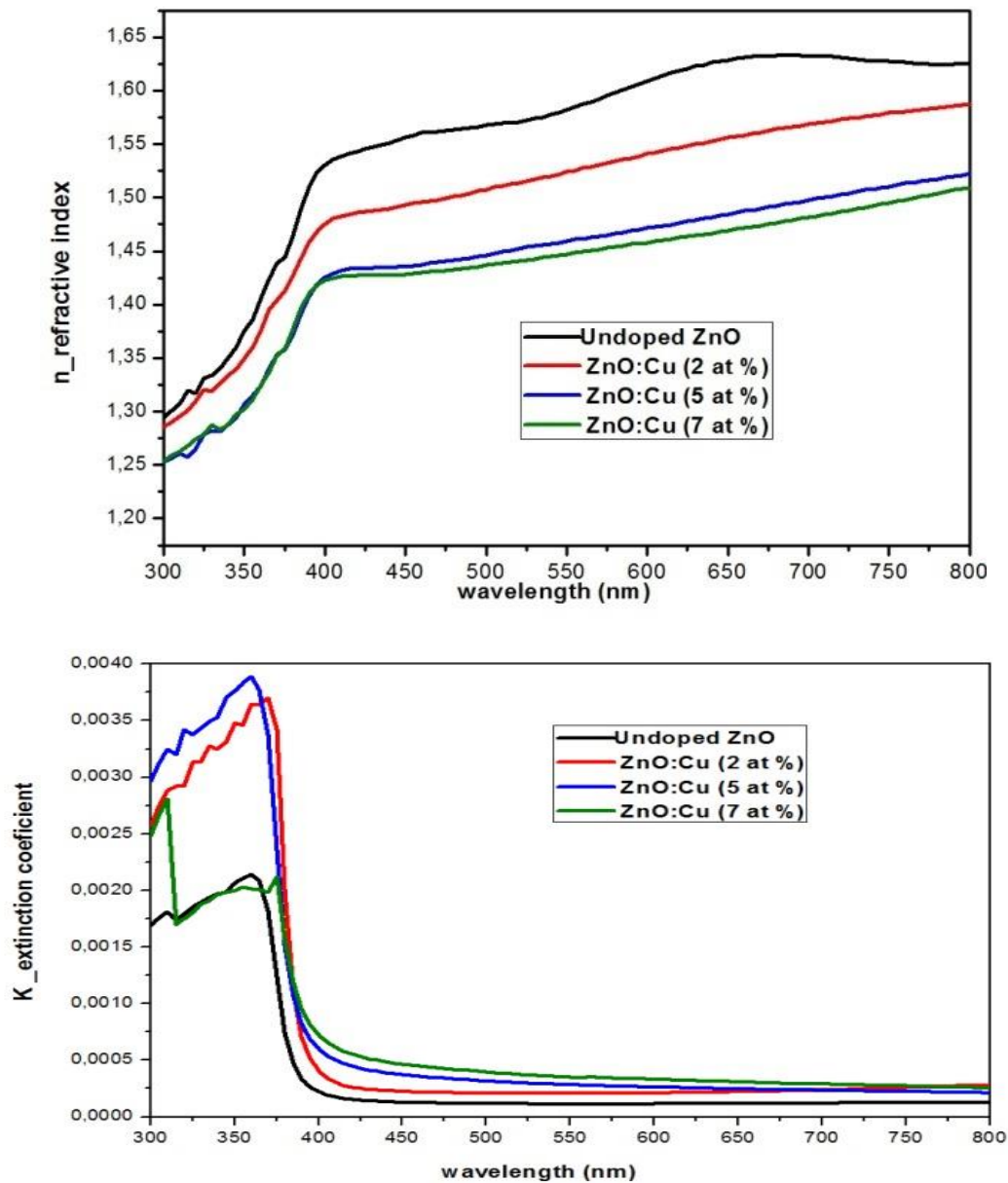


Figure III. 8 : Indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) des couches minces de CZO

II.1.3. Propriétés électriques

La concentration en porteurs n , la mobilité de Hall μ et la résistivité électrique ρ des couches minces de CZO sont mesurées par un système de mesure d'effet Hall (ECOPIA) à température ambiante pour les films déposés à diverses concentrations x telles que ($x = 0; 2; 5; 7$) et les résultats sont illustrées dans le tableau (III.7).

Echantillon	Résistivité ρ (Ωcm)	Mobilité μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Concentration (cm^{-3})	Type
ZnO :Cu (0 %)	9.41	9.23	8.03×10^{17}	n
ZnO :Cu (2%)	8.13	5.82	1.17×10^{18}	n
ZnO :Cu (5 %)	1.35×10^{-1}	10.31	7.44×10^{19}	n
ZnO :Cu (7 %)	17.5	9.37	3.78×10^{16}	n

Tableau III. 7 : Mesures électriques des couches minces de CZO.

Pour le ZnO non dopé, la valeur obtenue est comparée à celle obtenue par J. Laube et al. [206] après recuit de ZnO en atmosphère d'hydrogène à 150°C. Pour les films CZO, les porteurs proviennent de donneurs intrinsèques par défauts de réseau et/ou dopage extrinsèque. Le minimum de résistivité électrique mesuré est de $1,35 \times 10^{-1} \Omega\text{.cm}$, obtenu pour 5 % de Cu et pour 7 % il augmente jusqu'à 17,5 $\Omega\text{.cm}$. L'état de valence de Cu pourrait être supposé être +1 ou / et +2 dans les films CZO. Les rayons des ions Cu^+ , Cu^{2+} et Zn^{2+} étaient de 0,096, 0,073 et 0,074 nm, respectivement. Ainsi, le substituant Cu^+ , Cu^{2+} et l'interstitiel Cu^{2+} pourraient être les principales impuretés dans le film CZO. Le substituant Cu^+ et l'interstitiel Cu^{2+} affecteraient la concentration du Zn interstitiel, les lacunes d'oxygène et les lacunes de Zn [200, 206]. Comme le niveau de dopage augmente jusqu'à 5%, plus d'ions dopants occupent l'interstitiel de réseau, ce qui entraîne plus de porteurs de charge. Ce processus se poursuit tant que l'interstitiel de réseau est disponible. Cependant, après un certain niveau de dopage (Cu = 7%), les ions Cu ne peuvent pas occuper le réseau interstitiel. En conséquence, ils forment des défauts neutres et deviennent inefficaces en tant qu'impuretés dopantes. Tous les échantillons ont montré une conductivité de type n, indiquant que le cuivre agit comme une impureté de type donneur.

II.2. Couches minces de SnO_2 dopé Soufre

II.2.1 Propriétés structurales

II.2.1.a. Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été enregistrées pour l'analyse des paramètres structuraux tels que le coefficient de texture, la taille des cristallites, le paramètre de la maille, la déformation du réseau, la densité de dislocations et la structure cristalline. La figure (III.9)

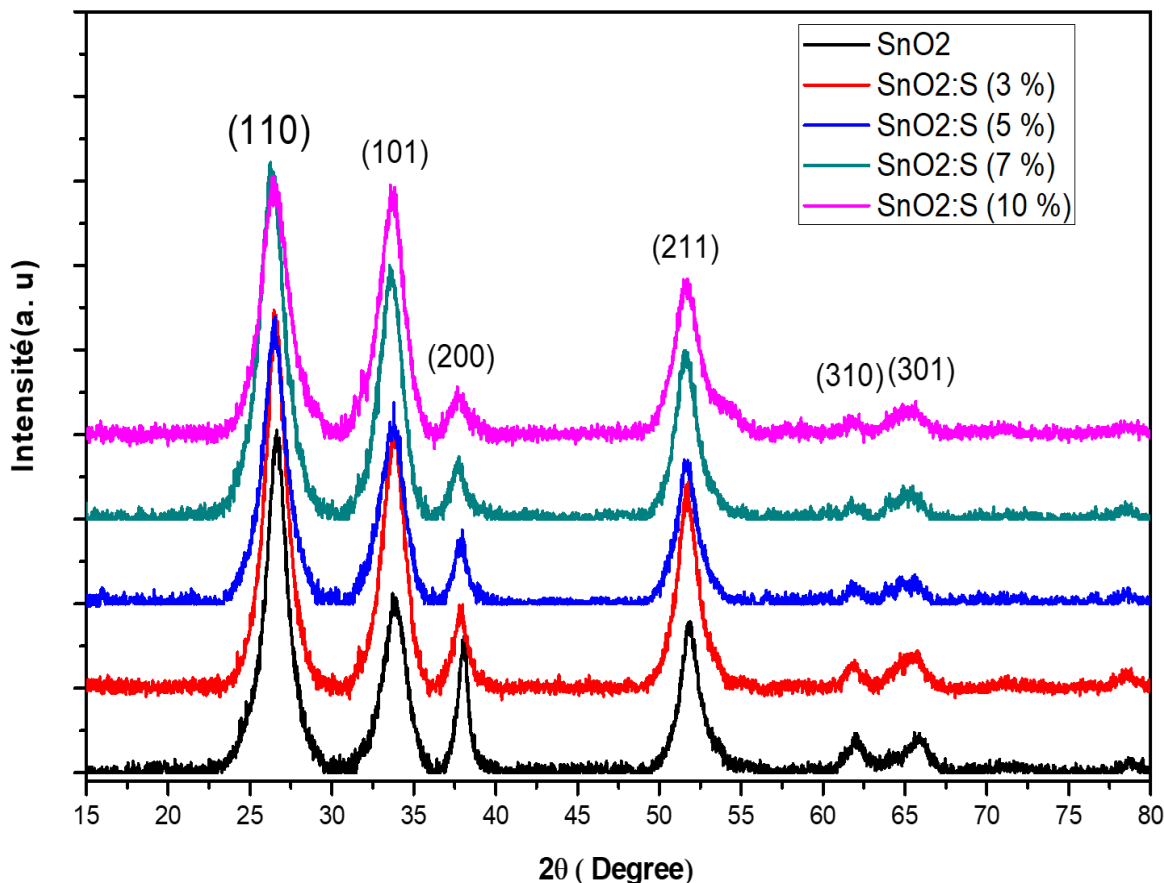


Figure III. 9: diffratogramme de diffraction des RX de la coche du SnO_2 dopée S par la technique spray pyrolyse.

présente les diffratogrammes de diffraction des rayons X de couches minces de SnO_2 non dopée et dopées par la soufre S avec différentes concentrations à une température de $T_s=350^\circ\text{C}$. Les spectres indiquent la présence de SnO_2 seulement et les pics associés à S ne peuvent pas être observés. Les pics dans les spectres ont été identifiés comme provenant des réflexions des plans (110), (101), (200), (211), (310) et (301) de polycristallin avec une structure tétragonale de l'oxyde d'étain (JCPDS 21-1250) [207]. Aucun pic des matériaux de départ ou des espèces résiduelles n'a été trouvé dans les spectres, confirmant la formation de phase appropriée des matériaux. Il était clair que S se substitue à O dans le réseau SnO_2 [208]. La taille moyenne D des cristallites de l'échantillon a été estimée à partir du plan (110) en utilisant la formule de Scherrer. Les résultats ont été énumérés dans le tableau (III.8). On peut voir que la taille moyenne des cristallites de SnO_2 augmente de 41,86 à 47,85 Å lorsque la concentration augmente de 0 à 5%, et diminue de 47,85 à 37,44 Å lorsque la concentration augmente de 5 à 10% [209].

Le coefficient de texture (TC) peut être utilisé pour identifier l'orientation préférée de la croissance cristalline. Les valeurs de TC pour les plans de réflexion principaux ont été calculées en utilisant la formule (III.3). Il a été observé à partir du tableau (III.8) que les films ont une orientation préférentielle le long de la direction (110) et la quantité de dopant n'a pas changé l'orientation préférentielle dans les films minces déposés.

Les paramètres de réseau "a" et "c" de la structure tétragonale ont été exprimés comme suit [210] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.13})$$

Où d est l'espacement réticulaire entre deux plans cristallographiques différents, et h, k et l sont les indices de Miller du plan de réflexion.

Le diagramme DRX ne présentait aucun changement dans les paramètres de maille avec une augmentation de la concentration de dopage S, suggérant que la solubilité de S dans SnO₂ était faible [211]. Il a été montré que les paramètres de maille des échantillons avec l'augmentation des quantités du dopant avec une moyenne de a = b = 4,74 Å et c = 3,74 Å.

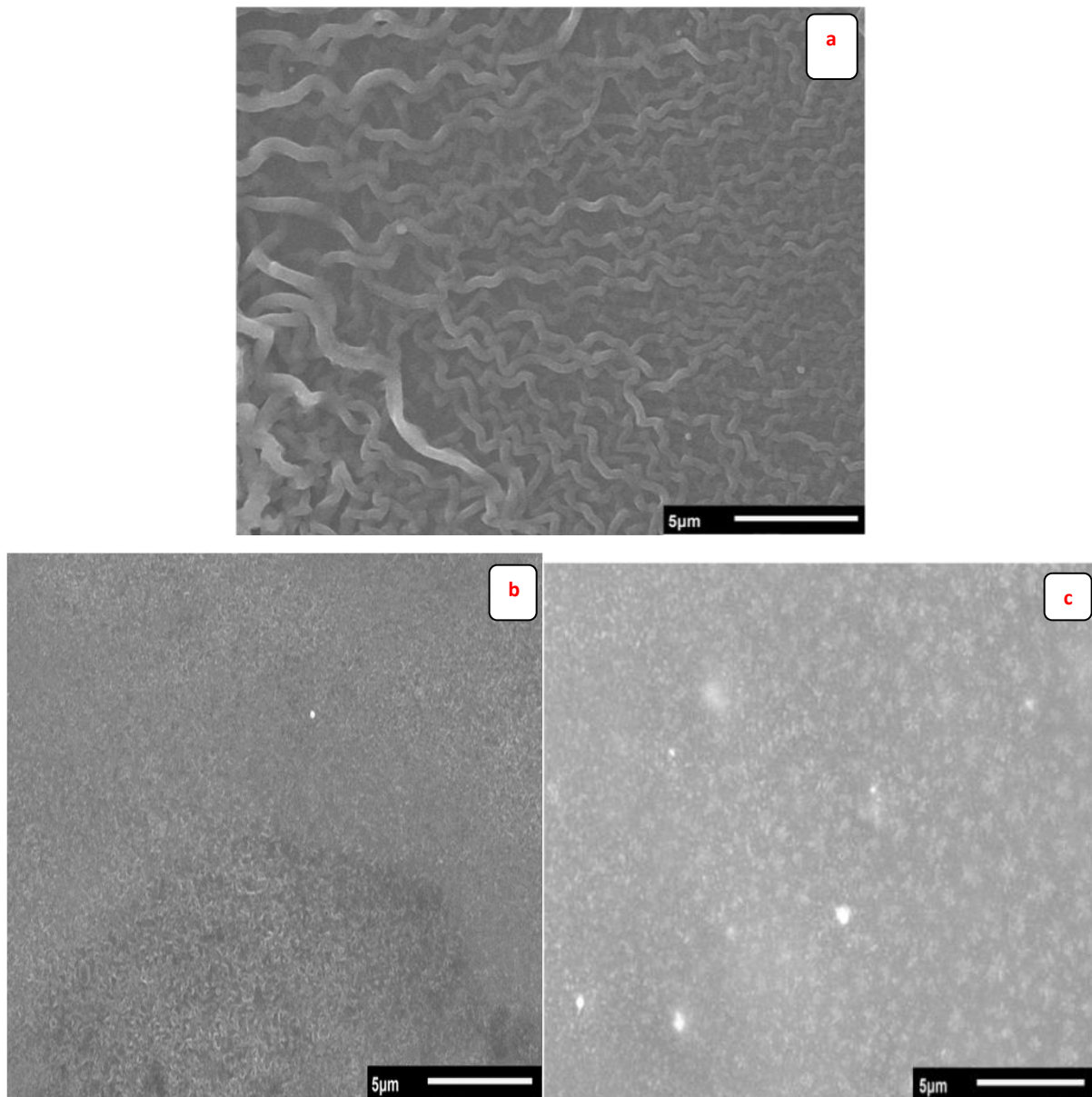
Pour étudier plus l'influence de la concentration de S sur les propriétés structurales des couches minces de SnO₂, nous avons calculé la densité de dislocations (δ) et la déformation (ε). La densité de dislocations et les valeurs de déformation se sont révélées être de l'ordre de (49,4-77,9)*10¹⁵ lignes/m², (0,62-0,92)*10⁻², respectivement, comme indiqué dans le tableau (III.8). On peut constater que la densité de dislocations et la déformation du SnO₂ dopé S sont diminuées avec l'augmentation de S jusqu'à 5% de dopant et sont beaucoup plus petites que celles du SnO₂. On suppose qu'une plus grande densité de dislocations signifie plus de défauts dans le SnO₂ dopé S, ce qui peut être favorable à la séparation des électrons et des trous photo-induits [207]. On observe généralement que la densité de déformation et de dislocation dans le film augmente à mesure que la taille des cristallites diminue.

Echantillons	Epaisseur (nm)	2θ	Tc(hkl)		D (Å)	Paramètre de maille (Å)		ε *10 ⁻²	δ *10 ¹⁵ line/ m ²
			(110)	(101)		a =b	c		
Undoped SnO ₂	538	26.61	1.01	0.66	41.86	4.734	3.746	0.82	62.6
SnO ₂ :S (3 at %)	455	26.56	1.14	1.00	46.12	4.732	3.753	0.75	51.5
SnO ₂ :S (5 at %)	466	26.50	1.13	0.93	47.85	4.753	3.760	0.62	49.4
SnO ₂ :S (7 at %)	460	26.33	1.23	1.10	38.30	4.783	3.770	0.90	74
SnO ₂ :S (10 at %)	508	26.51	1.10	1.02	37.44	4.755	3.765	0.92	77.9

Tableau III. 8 : Variation des paramètres structuraux des films minces SnO₂ dopé S.

II.2.1.b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par EDX

La figure (III.10) montre que la surface de la couche mince de SnO₂ non dopé est entièrement couverte par des grains de formes tétragonale de SnO₂ et distribués d'une façon presque uniforme sur toute la surface du substrat. Par contre, on remarque que la surface de la couche mince de SnO₂ dopé x % S est entièrement couverte par des grains en forme de tiges et des grains arrondis distribués sur toute la surface du substrat.



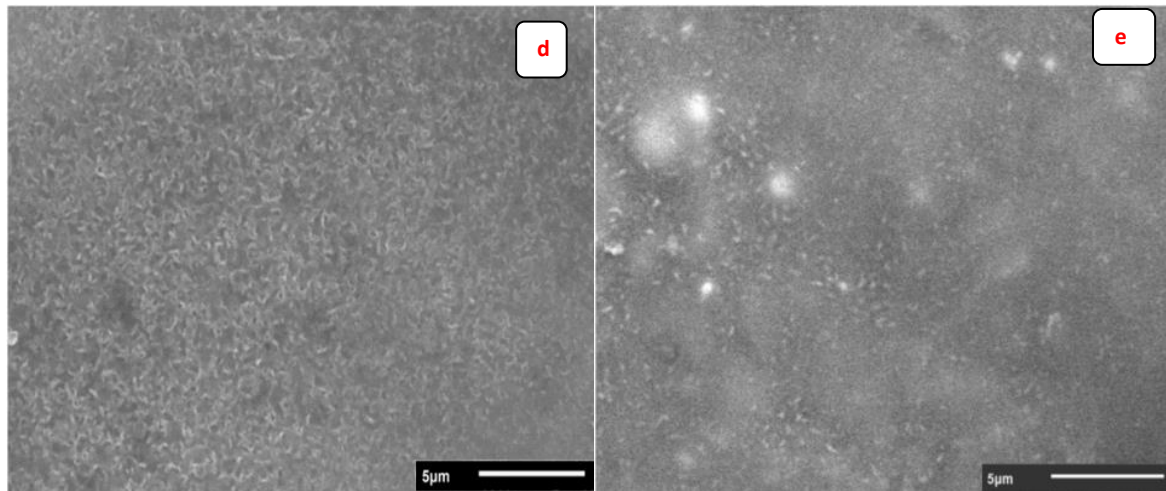
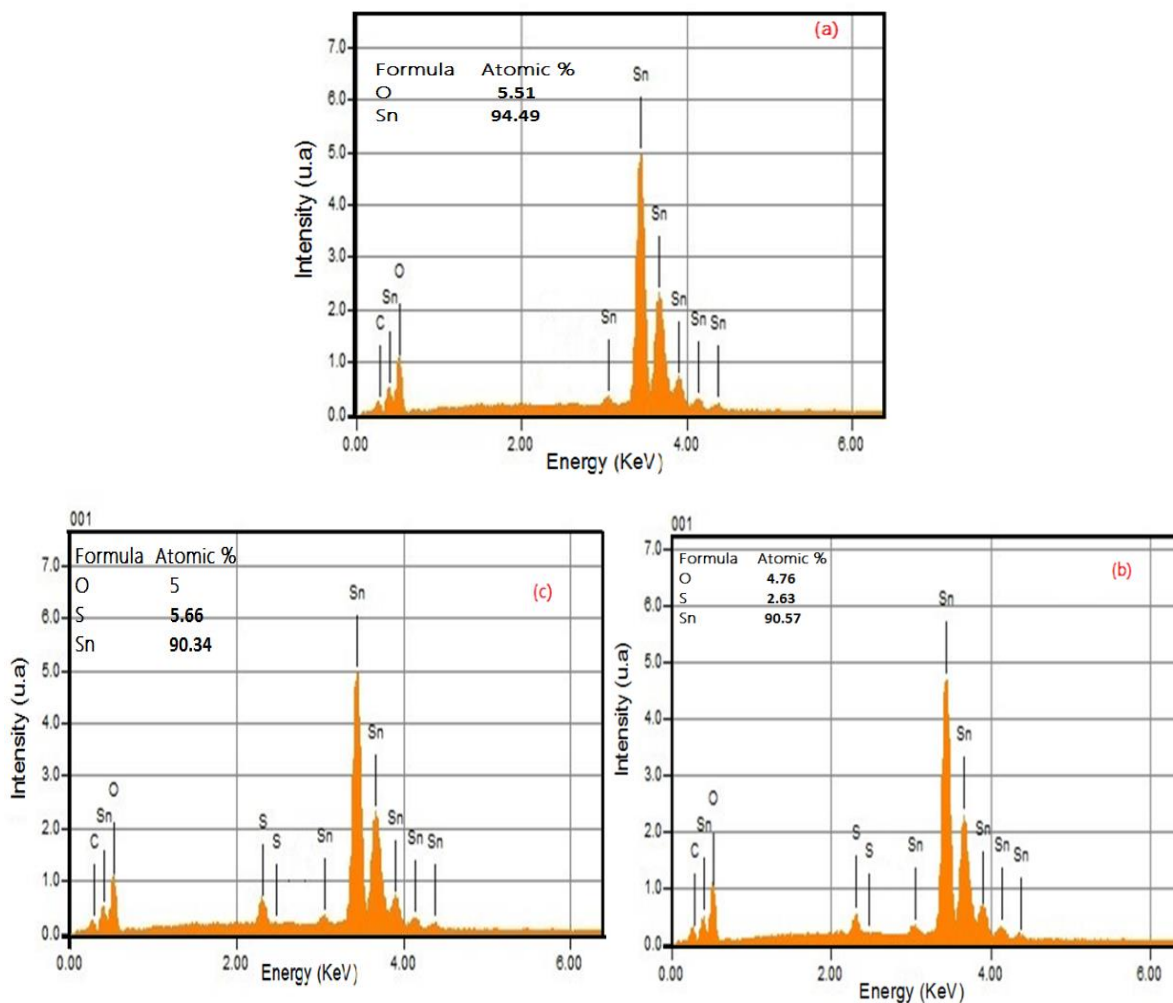


Figure III. 10 : Images MEB des couches minces de SnO₂ (a), SnO₂ dopé 3% S (b), 5% S (c), 7% S (d), 10 % S (e) préparées par spray pyrolyse.

Pour confirmer la composition des couches minces et la présence du dopant, l'analyse par Dispersion d'Énergie de Rayons X a été employée pour SnO₂ et pour SnO₂ dopé S (Figure III.11). Les pics associés aux éléments Sn, S, et O sont bien présents. Le pic associé élément C est due au support utilisé.



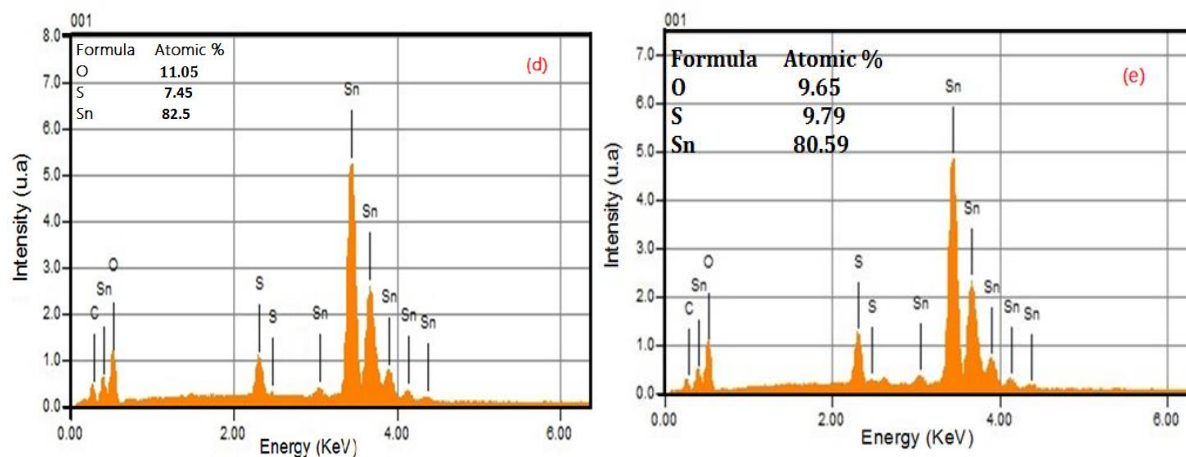


Figure III. 11: Spectres EDX des couches minces de SnO_2 (a), SnO_2 dopé 3% S (b), 5% S (c), 7% S (d), 10 % S (e) préparées par spray pyrolyse.

II.2.3. Propriétés optiques

II.2.3.a. Transmission

Le spectre de transmission optique des films SnO_2 dopés S dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 1000 nm est représenté sur la Figure (III.12).

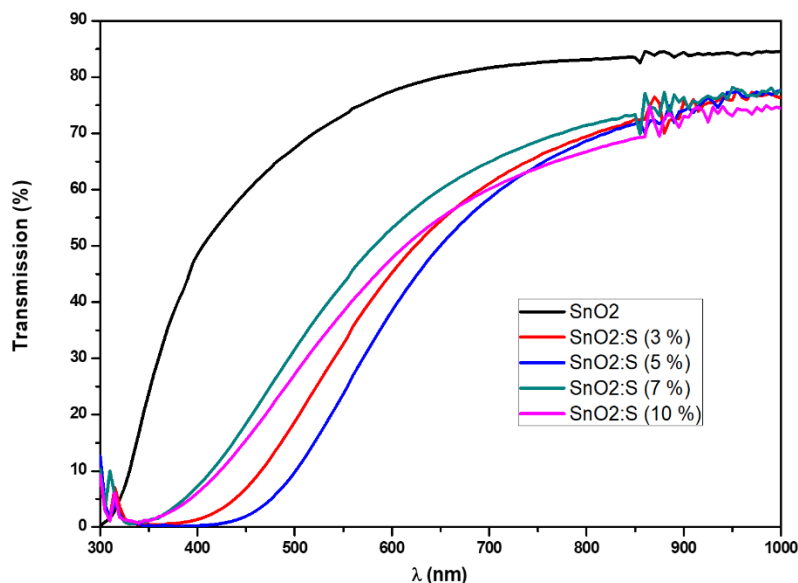


Figure III. 12 : Les spectres de transmission pour les couches minces de $\text{SnO}_2\text{:S}$

La transmission des films préparés diminue au fur et à mesure que les valeurs du dopant S augmentent de 0 à 5%, puis augmente lorsque les concentrations de S augmentent de 5 à 10%. Pour ces films, la transmittance moyenne était d'environ 70% à 85% dans la région visible. Les bords d'absorption nets dans la région de longueur d'onde ont augmenté de 300 nm à 450

nm des spectres, correspondant à la transition d'électrons de SnO_2 de la bande de valence à la bande de conduction [212].

II.2.1.b. Coefficient d'absorption optique (α)

Le coefficient d'absorption optique (α) est déduit des données de transmission optique en utilisant la formule(III. 10).

La variation du coefficient d'absorption optique α avec l'énergie des photons $h\nu$ est représentée sur la figure (III.13) pour les couches minces de SnO_2 non dopée et dopés. Il peut être observé à nouveau autour de 380-500 nm. En dessous de cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption augmente avec la concentration en S jusqu'à 5% de l'échantillon de SnO_2 . On observe que l'absorption la plus élevée est obtenue pour la couche déposée à 5% S

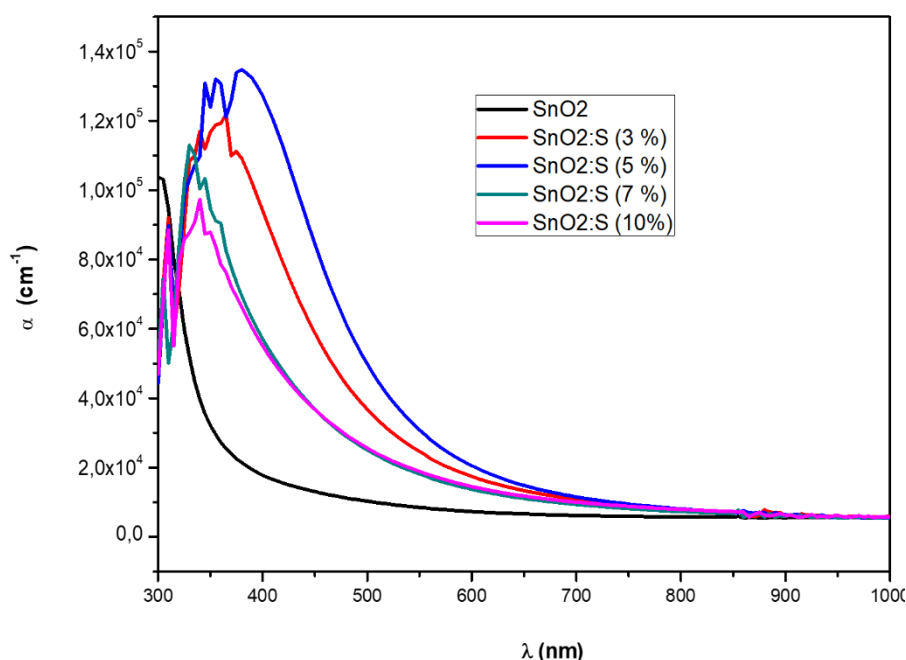


Figure III. 13: Le coefficient d'absorption optique.

II.2.3.c. Énergie du gap

La figure (III.14) présente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour tous les films. Les valeurs de bande interdite des films ont été obtenues dans la plage de 3,63-2,58 eV extrapolée par la formule d'estimation(II. 7). Le SnO_2 dopé (5% S) possède la plus faible valeur de bande interdite de 2,58 eV.

Le bord d'absorption du SnO_2 dopé S affiche un décalage vers le rouge, la bande passante correspondante passe de 3,63 eV (non dopé) à 2,58 eV (SnO_2 : 5% S) puis augmente à 3,4 eV

pour (10% S). L'échantillon de SnO₂ montre une faible absorption de la lumière visible ; tandis que les échantillons de SnO₂ dopés au soufre montrent une capacité de photoabsorption importante dans la région visible. On peut en déduire que le dopage S peut améliorer l'absorption de la lumière visible grâce à l'inclusion de S dans le réseau SnO₂. En outre, la vitesse de diffusion et le transfert de masse plus lents dans la réaction à l'état solide entraînent des défauts de structure cristalline, des imperfections, conduisant à la réduction de la cristallinité et au rétrécissement de la bande interdite de SnO₂. En outre, le décalage vers le rouge a été attribué au fait que le dopage S peut réduire la bande interdite du SnO₂ en mélangeant l'orbite O 2p avec les orbitales S 3p [213].

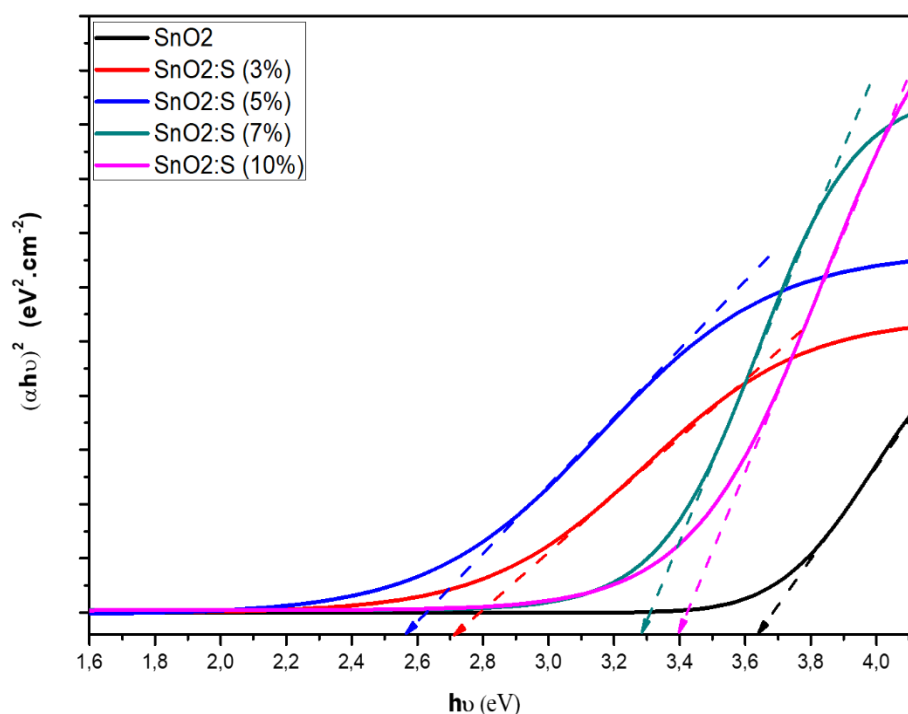


Figure III. 14 : Écart de bande d'énergie E_g de SnO₂ :S.

II.2.3.d. Coefficient d'extinction.

Le coefficient d'extinction était lié au coefficient d'absorption α par la formule (III. 11). Les valeurs du coefficient d'extinction (k) avec la longueur d'onde pour les couches minces de SnO₂:S ont été représentées sur la figure (III.15).

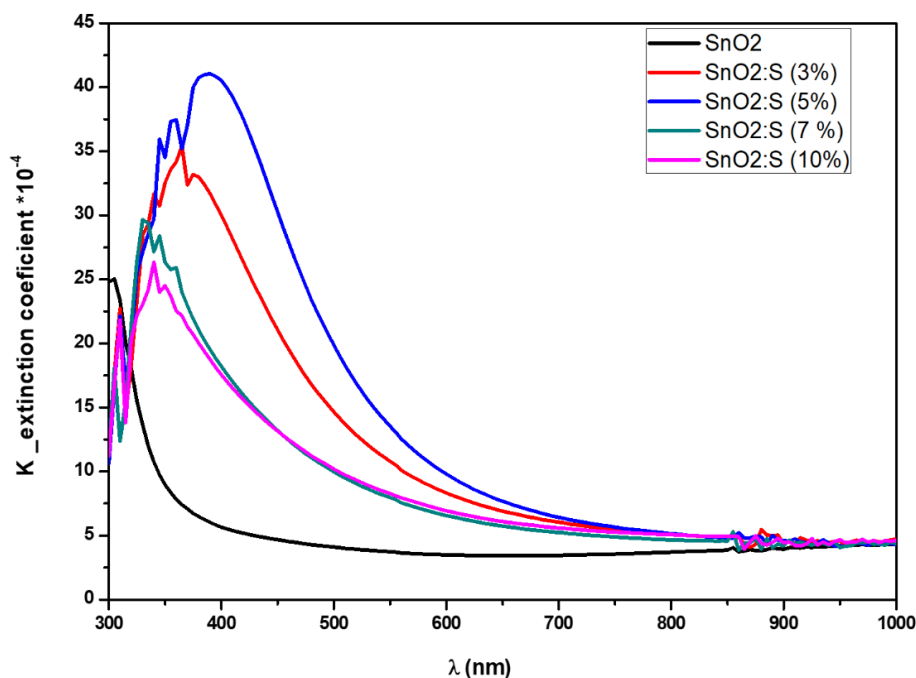


Figure III. 15 : Coefficient d'extinction (k) des couches minces de SnO₂:S

L'effet de la concentration de S sur les films de SnO₂ pulvérisés sur tous les paramètres optiques était important. Il a été observé que le coefficient d'extinction était augmenté de $1 \cdot 10^{-3}$ à $4 \cdot 10^{-3}$ sur la gamme spectrale de 300-500 nm puis diminuait lentement jusqu'à $5 \cdot 10^{-4}$ des autres longueurs d'onde incidentes. La faible valeur de coefficient d'extinction observée de ces films était une indication qualitative de la douceur de surface et de l'homogénéité des films.

II.2.4. Propriétés électriques

Le tableau (III.9) montre la variation des paramètres électriques en fonction de la concentration du soufre. Après l'incorporation de S²⁻ dans le réseau de SnO₂, la résistivité diminue. En fait, SnO₂ est un semi-conducteur de type n dans lequel les lacunes d'oxygène intrinsèques (V_o) ont été compensées par des électrons [214]. L'équilibre entre les lacunes d'oxygène et les électrons était responsable des caractéristiques semi-conductrices de SnO₂ [215]. Comme le rayon ionique de S²⁻ ($r = 1,82 \text{ \AA}$) était proche de celui de O²⁻ ($r = 1,32 \text{ \AA}$), il était facile de doper par S²⁻ dans le réseau cristallin de SnO₂ et d'occuper les positions de substitution [216]. Cela peut créer un grand nombre de lacunes d'oxygène et augmenter la conductivité électrique de SnO₂ [33]. La résistivité minimale de $6,34 \cdot 10^{-2} \text{ (\Omega.cm)}$ a été obtenue pour le film SnO₂ dopé 5% S. A partir des mesures à effet Hall, la concentration des porteurs majoritaire a été obtenue dans l'ordre de 10^{17} - 10^{19} cm^{-3} . Tous les échantillons ont

montré une conductivité de type n, indiquant que le soufre agit comme une impureté de type donneur.

Echantillons	Résistivité ρ ($\Omega.cm$)	Mobilité μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Concentration (cm^{-3})	Type
SnO ₂ non dopé	8.41×10^{-2}	9.23×10^{-1}	8.03×10^{19}	n
SnO ₂ : S (3 %)	9.13×10^{-2}	5.82×10^{-1}	1.17×10^{20}	n
SnO ₂ : S (5 %)	6.34×10^{-2}	1.79	5.48×10^{19}	n
SnO ₂ : S (7 %)	4.75×10^{-1}	3.17×10^{-1}	4.13×10^{19}	n
SnO ₂ : S (10 %)	1.75×10^1	2.03	1.74×10^{17}	n

Tableau III. 9 : Mesures électriques des couches minces de SnO₂:S.

II.3. Couches minces de SnS

II.3.1. Propriétés structurales

II.3.1.a. Diffraction des rayons X

L'effet de la concentration molaire sur les couches minces de Sn_xS_y pulvérisées sur des substrats en verre est clairement observé à partir des données de DRX. La figure (III.16) montre des diagrammes DRX de films déposés avec différentes concentrations molaires (x, y) Sn_xS_y à T_S = 350 ° C sur des substrats en verre. Pour Sn_xS_y (x = 0,05 M, y = 0,00M), les pics dans les spectres sont identifiés comme provenant des réflexions de (110), (101), (200), (211), (310) et (301) plans de polycristallin à structure tétragonale d'oxyde d'étain (JCPDS 41-1445) [217]. Pour Sn_xS_y (x = 0,05 M, y = 0,05 M), les pics issus de ces réflexions (021), (111), (002), (221) et (042) correspondent à la structure orthorhombique de SnS d'Herzenbergate (JCPDS 39- 0354)[218]. De plus, les pics de SnO₂ correspondant disparaissent et le composé est presque converti en SnS. D'après les observations ci-dessous, il est évident que la concentration molaire optimale pour la formation d'un film mince de SnS est y = 0,05 M à 350 ° C. Cependant, avec une concentration molaire croissante y > 0,05 M, cette composition de films devient un mélange de trois phases: SnO₂, SnS et SnS₂.

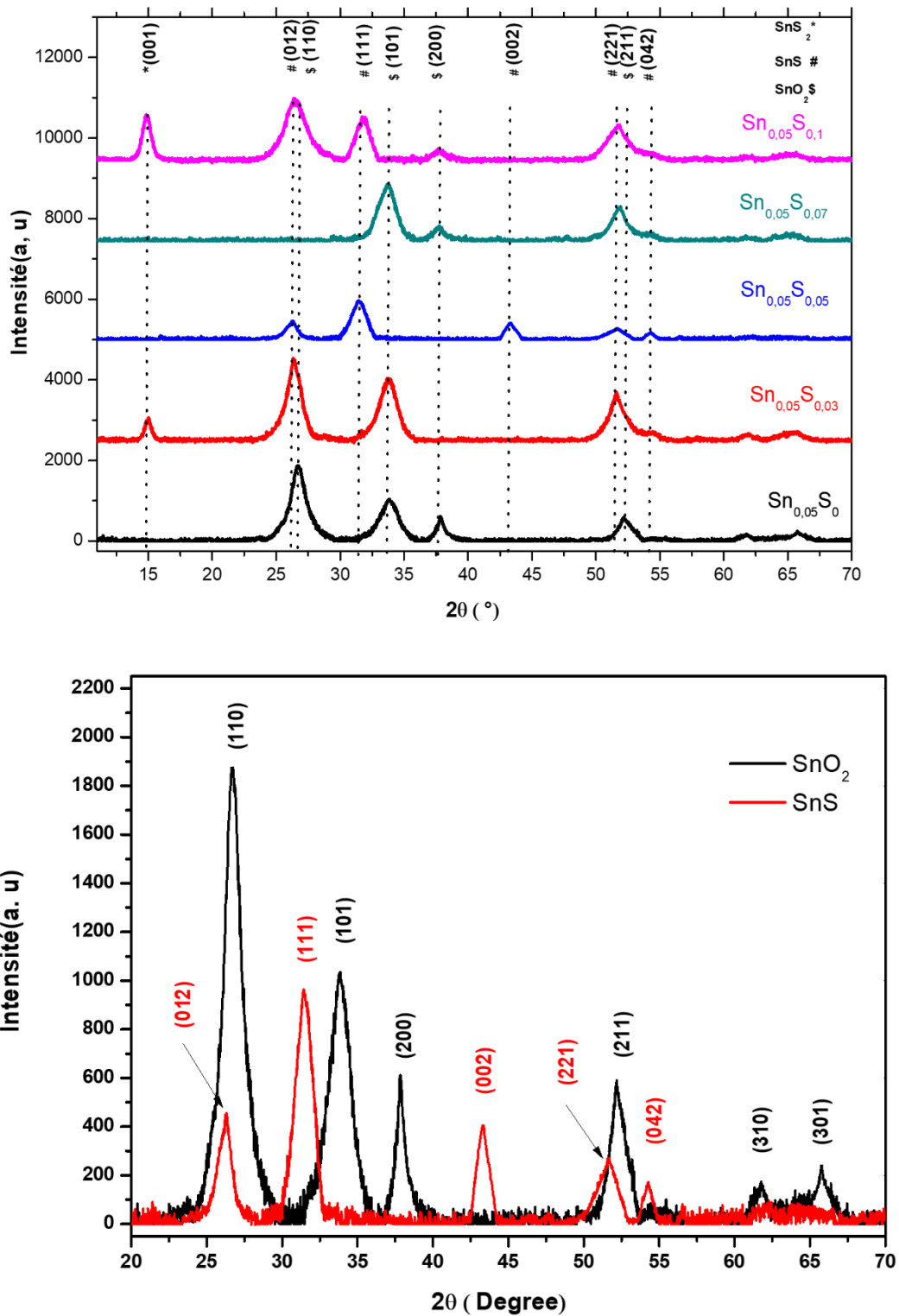


Figure III. 16 : Spectres de DRX des couches minces de Sn_xS_y .

La taille moyenne des cristallites de film SnS est calculée à partir du pic à $2\theta = 31,53^\circ$ en utilisant la formule de Debye Scherer. Elle est de $\sim 45,9 \text{ \AA}$.

Le coefficient de texture est déterminé afin de trouver l'orientation préférentielle des cristaux dans le matériau polycristallin. Ce facteur peut être calculé à partir des résultats de diffraction des rayons X en utilisant la formule(III.3). Les valeurs du coefficient de texture sont calculées pour les plans (012), (111) et (002) la couche mince de SnS. A partir des résultats des calculs de coefficients de texture, on observe que l'orientation préférentielle de film déposé est le long du plan (110).

Les paramètres de réseau, (a), (b) et (c), de structure orthorhombique sont estimés en utilisant la relation suivante [219]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{(III.14)}$$

Comme indiqué dans le tableau (III.11), la densité de dislocations et les valeurs de déformation se situent dans l'intervalle de $65,9 \times 10^{15}$ lignes/m², $0,75 \times 10^{-2}$ respectivement, en augmentant la concentration molaire S à 0,05M. Cependant, la densité de dislocations et les valeurs de déformation du film ont diminué, ce qui a réduit le mésappariement des films en déplaçant les atomes d'étain de l'intérieur du grain vers les joints de grains [220].

Samples	Epaisseur (nm)	2θ	Tc(hkl)					D (Å)	Paramètre de maille (Å)			ε *10 ⁻²	δ *10 ¹⁵ line/ m ²
			(110)	(101)	(012)	(111)	(002)		a	b	c		
SnO ₂	538	26.61	1.01	0.66	----	---	---	41.86	4.734	4.734	3.746	0.82	62.6
SnS	589	31.51	----	----	0.68	1.5	0.47	45.89	3.763	4.463	11.465	0.75	65.9

Tableau III. 10 : Différents paramètres structuraux de SnS et SnO₂

II.3.1.b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par EDX

Les images obtenues de SnO₂ et SnS par MEB sont regroupés dans la figure (III.17). Les images MEB donnent des informations sur la structure de surface. On peut voir que la surface du film SnO₂ et SnS est bien couverte, qui consiste principalement en de en agglomérats d'une certaine taille accompagnés de particules dispersées (whiskers), établissent une augmentation marquée dans la taille moyenne des particules. Le résultat de la composition des films a été reporté sur les figure (III.17), il est bien visible de ces spectres que les différents constituants de nos échantillons sont : l'oxygène, l'étain et Soufre. Le carbone est issu du substrat de verre utilisé.

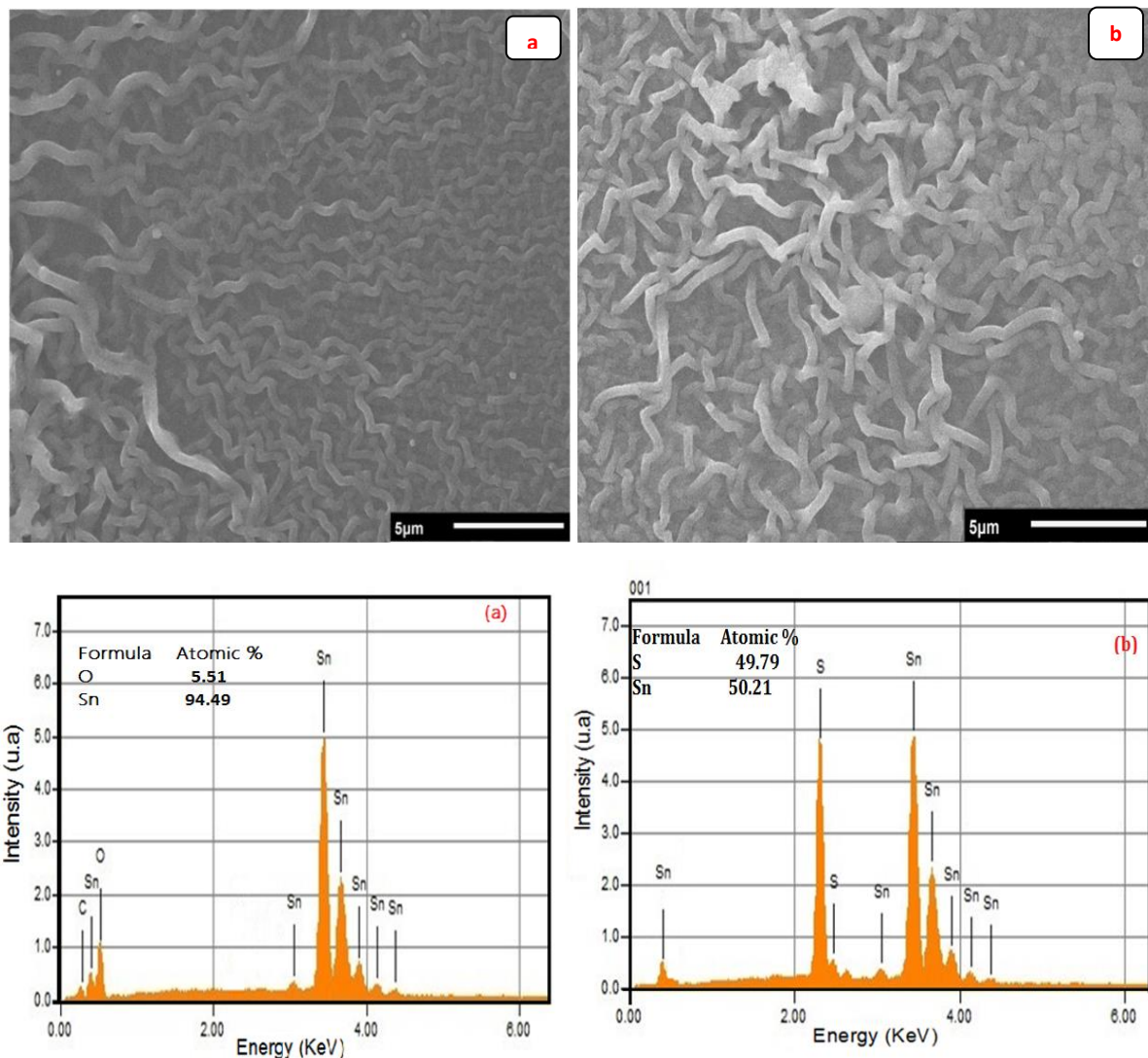


Figure III. 17 : Images MEB et EDX des couches minces de SnO₂ (a) et SnS (b).

II.3.2. Propriétés optiques

II.3.2.a. Transmission

Les spectres de transmittance des films minces SnO₂ et SnS pulvérisés sur des substrats en verre mesurés par le photospectromètre UV-vis dans la gamme de longueur d'onde 300-1200 nm sont représentés sur la figure (III.18). On trouve que dans le cas pur, la transmittance moyenne a été de l'ordre de 85% cependant cette valeur diminue jusqu'à avoir 60% dans le cas de SnS.

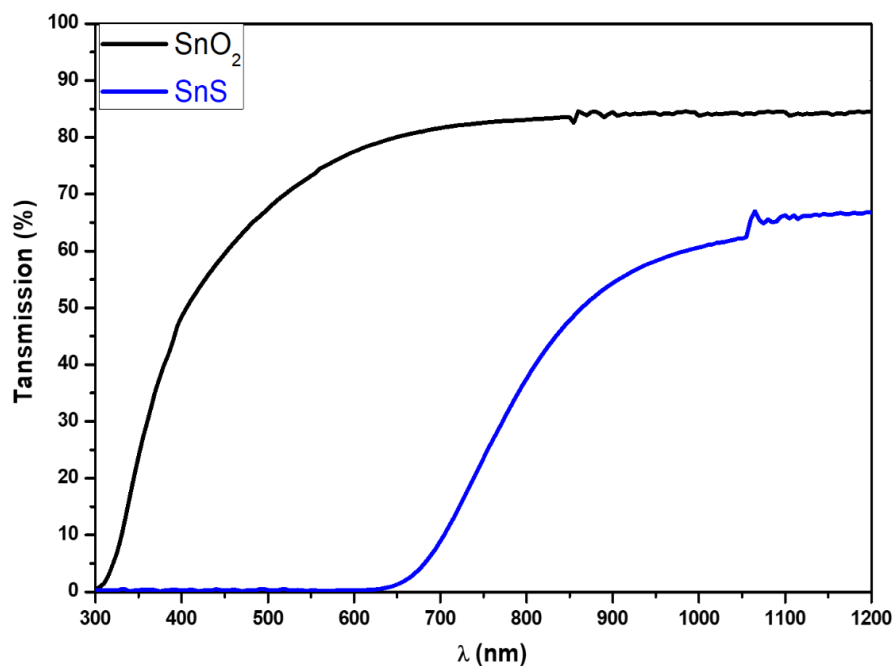


Figure III. 18 : Les spectres de transmission pour les couches minces de SnO₂ et SnS

II.3.2.b. Coefficient d'absorption optique (α)

Le coefficient d'absorption des films minces de SnO₂ et SnS pulvérisés en fonction de l'énergie des photons incidents est représenté sur la figure (III.19). On a trouvé que les échantillons étudiés présentaient un coefficient d'absorption optique α (λ) élevé d'environ 10^5 cm⁻¹. Le coefficient d'absorption du film augmente. Il conduit à de meilleures propriétés optiques et favorise l'absorption de la lumière dans le matériau plus épais [127].

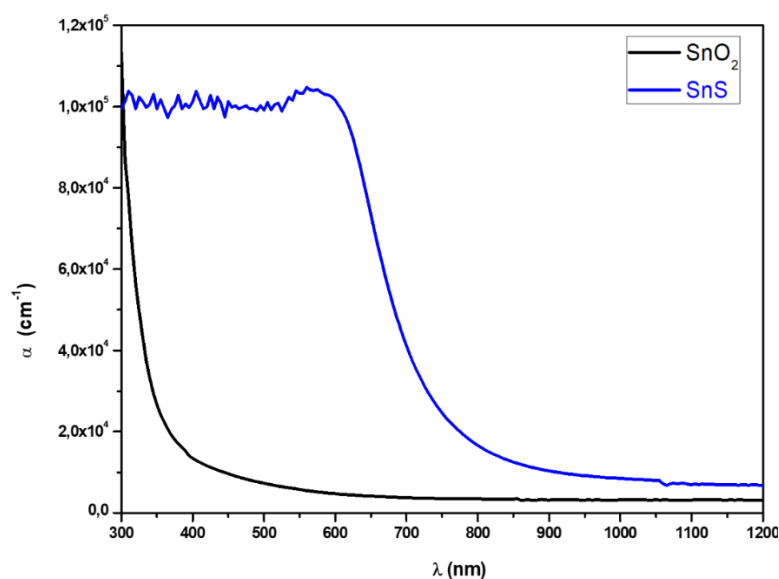


Figure III. 19 : Le coefficient d'absorption optique de SnO₂ et SnS.

II.3.2.c. Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction (k) est une quantification de la fraction de lumière perdue due à la diffusion et à l'absorption par unité de distance du milieu de pénétration. Elle est liée au coefficient d'absorption (α) et à la longueur d'onde de la lumière incidente (λ) en utilisant la relation (III. 11) citée auparavant. A partir de la figure (III.20), on observe que pour toutes les couches, le coefficient d'extinction augmente légèrement puis diminue fortement. Ce comportement est probablement dû à la fraction de lumière due à la diffusion et à la diminution de l'absorbance, et augmente progressivement vers une longueur d'onde plus élevée. Ceci implique que la valeur de (k) tend vers zéro [221]

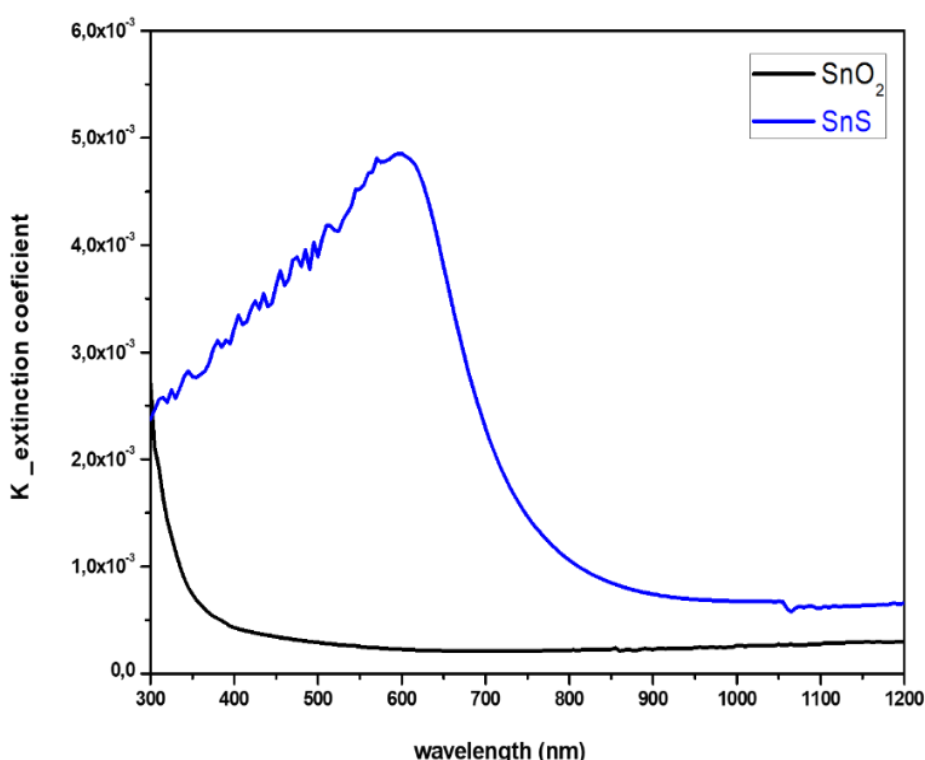


Figure III. 20 : Le coefficient d'extinction (k) des couches minces de SnO₂ et SnS.

II.3.2.d. Energie du gap

La bande interdite optique des films est déterminée à partir de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ et est représentée sur la figure (III.21). La courbe est linéaire et indique une transition optique directe. La bande interdite est diminuée de 3,60 eV (SnO₂) à 1,8 eV (SnS). La bande passante optique de SnS est en bon accord avec les résultats de M. Patel, et al. [220]. La bande interdite diminue en raison de l'effet de rétrécissement de la bande avec l'augmentation de la concentration de porteurs [222] et aussi la grandissement de la taille des cristallites de film révélée par RDX [223].

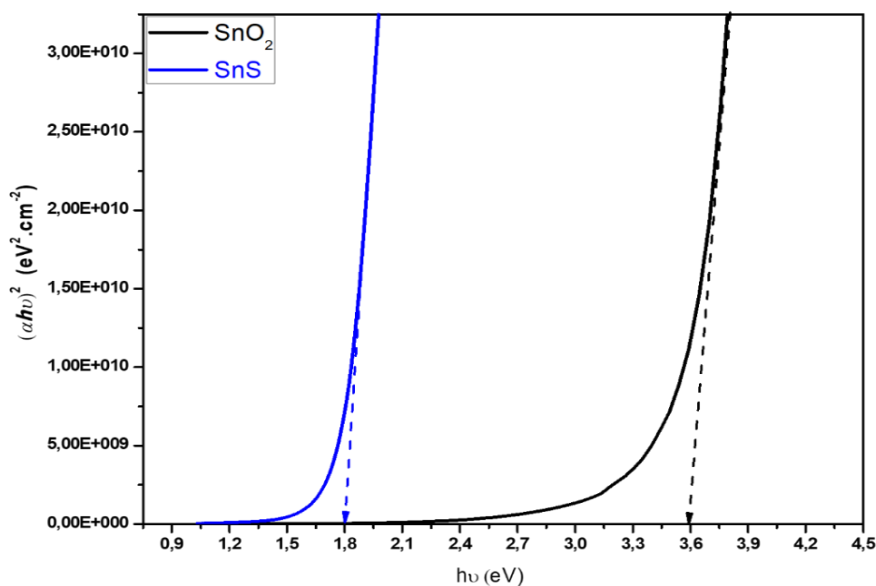


Figure III. 21 : la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de Sn_xS_y .

II.3.3. Les propriétés électriques

La concentration en porteurs (n), la mobilité de Hall (μ) et la résistivité électrique (ρ) des couches minces SnO_2 et SnS sont mesurées par un système de mesure de Hall à température ambiante pour les films déposés. Les résultats sont donnés dans le tableau (III.12).

Echantillons	Résistivité ρ ($\Omega.cm$)	Mobilité μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Concentration (cm^{-3})	type
SnO_2	8.41×10^{-2}	9.23×10^{-1}	8.03×10^{19}	n
SnS	2.75×10^{-2}	6.03	3.94×10^{19}	p

Tableau III. 11 : Mesures électriques des couches minces de SnO_2 et SnS .

Les films SnS sur les substrats en verre présentaient une conductivité de type p due à la présence de lacunes Sn dans les films SnS , qui seraient à l'origine des niveaux d'accepteur et donc de la conductivité de type p des films [224]. La résistivité mesurée (ρ) des films SnS à température ambiante est de $2,75 \times 10^{-2}$ ($\Omega.cm$). Cette observation est tout à fait similaire et en outre soutenue par une très forte concentration de porteurs de $3,94 \times 10^{19} cm^{-3}$ pour les films de SnS à $350^\circ C$. La réduction de la résistivité peut être attribuée à la densification des cristallites

causée par la connectivité inter grains [220]. Le film est considéré comme ayant des propriétés électriques plus favorables pour l'application photovoltaïque.

II.4. Comparaison entre MS (M= Cd, Sn)

II.4.1 Propriétés structurales

II.4.1.a. Diffraction des rayons X

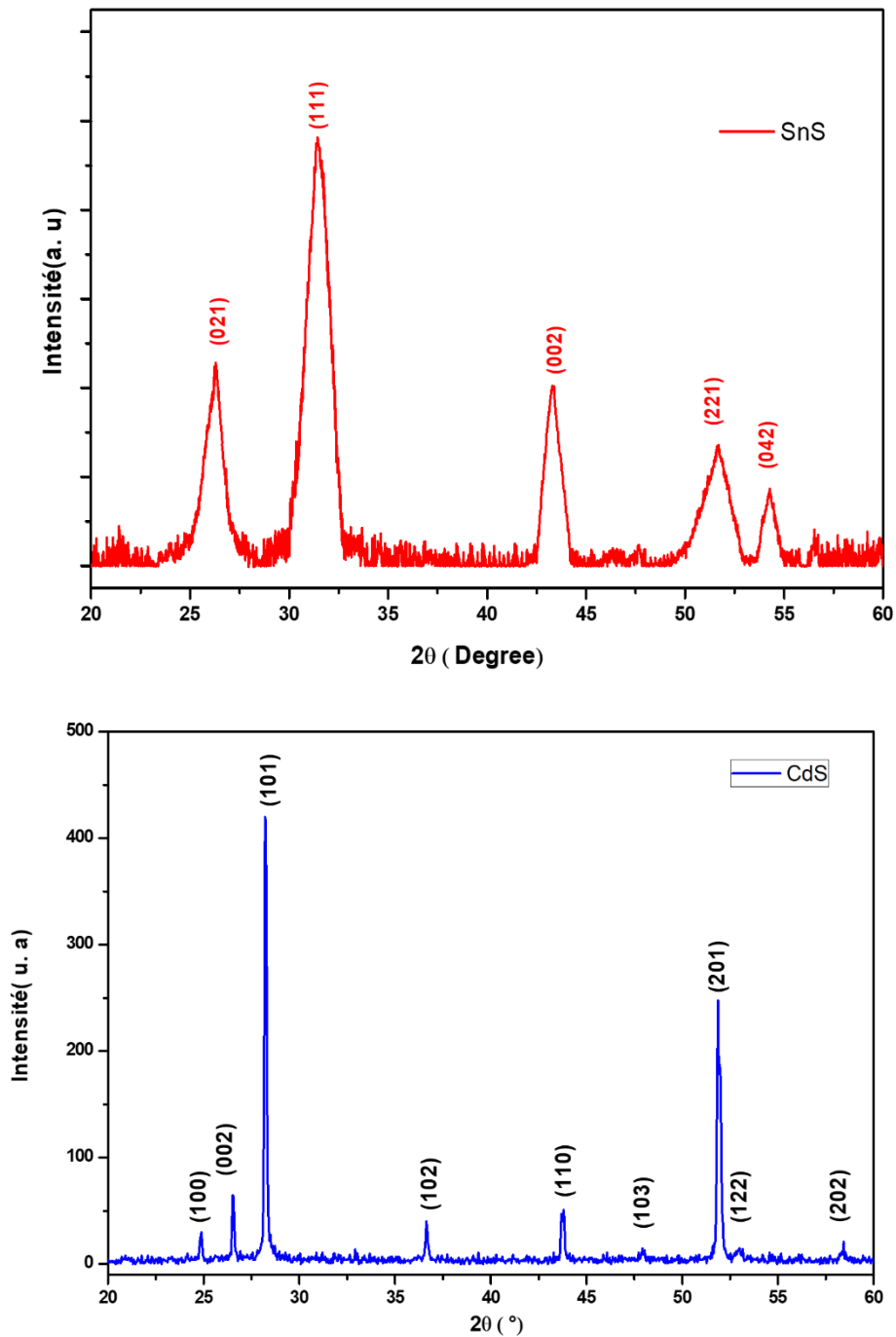


Figure III. 22: Spectres de DRX des couches minces de CdS et SnS.

Les diagrammes DRX des couches minces CdS et SnS sont présentés sur la Figure (III.22). La couche de CdS est de nature polycristalline avec les plans de diffraction de (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (202) qui correspondent à la structure hexagonale purement wurtzite (JCPDS n °: 41-1049) [225]. L'échantillon SnS présentait des pics principaux provenant de ces réflexions (021), (111), (002), (221) et (042) correspond à la structure orthorhombique Herzenbergate de SnS (JCPDS 39-0354) [218].

La taille moyenne des cristallites (D) des couches minces des motifs DRX a été évaluée par l'équation de Scherer (III. 4). Les valeurs estimées étaient égales à 0.85 nm et 4,59 nm pour CdS et SnS respectivement.

L'orientation préférée des films minces peut être comprise en calculant le coefficient de texture (TC) des plans de diffraction, en utilisant la formule(III. 3). La valeur de TC (101) est de 2,57 pour l'échantillon de CdS, indiquant une orientation préférée. Les valeurs du coefficient de texture sont calculées pour les plans (012), (111) et (002) des couches minces de SnS, qui sont respectivement de 0,68, 1,5 et 0,47. A partir des résultats des calculs de coefficients de texture, on observe que l'orientation préférentielle des films déposés est le long de (110) plan ayant des paramètres de réseau $a = 3,776 \text{ \AA}$, $b = 4,463 \text{ \AA}$, $c = 11,465 \text{ \AA}$, à $\theta = 31,53^\circ$. De nombreuses propriétés des polycristaux dépendent de manière sensible de la distribution de l'orientation des grains.

Les paramètres de réseau sont obtenus à partir des positions des pics (100) et (002). Les paramètres de réseau calculés du film mince de CdS sont $a = 4,13 \text{ \AA}$ et $c = 6,76 \text{ \AA}$. Cela indique que les films déposés par pyrolyse sont soumis à des contraintes de traction le long du plan (002) parallèle à la surface du substrat [226].

La densité de dislocation (δ), définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume du cristal, a été obtenue en utilisant la relation (III. 9) et la micro-déformation (ϵ) est estimée en utilisant la relation (III. 8): La densité de dislocation et les valeurs de déformation se situent entre $65,9 * 10^{15} \text{ lignes /m}^2$, $0,75*10^{-2}$ pour SnS et $1,36*10^{13} \text{ lignes/m}^2$, $75*10^{-2}$ pour CdS respectivement.

II.4.1.b. Analyse par MEB et par EDX

La figure (III.23-a) montre l'image de CdS qui a de petits grains de forme vermiculaire avec une distribution presque uniforme. À côté de la surface lisse sans vide et défauts, une structure très compacte et dense avec la meilleure connexion émerge parce que de gros grains de forme

incertaine sont formés par la coalescence de petits grains, entraînant la croissance des grains [154].

On constate d'après la figure (III.23-b) que l'échantillon de SnS déposé qui consiste principalement en de en agglomérats d'une certaine taille accompagnés de particules dispersées (whiskers).

L'analyse élémentaire des films CdS et SnS étudiés par EDX est illustrée à la Figure (III.23). L'analyse EDX a confirmé la présence des éléments Sn, S et Cd.

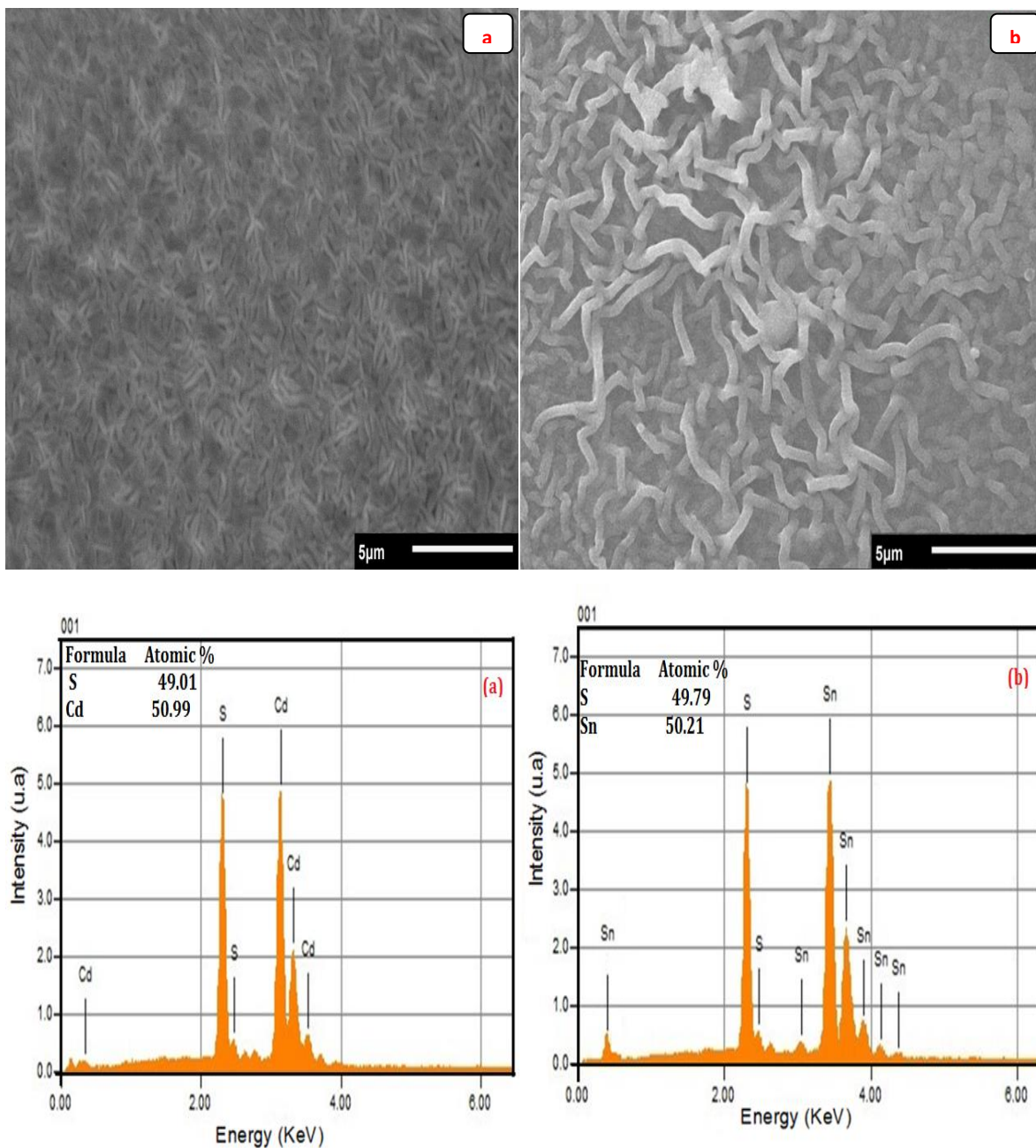


Figure III. 23 : Images MEB et EDX des couches minces de CdS (a) et SnS (b).

II.4.2. Propriétés optiques.

II.4.2.a. Transmission

Pour étudier les propriétés optiques des couches minces CdS et SnS, les spectres de transmission sont obtenus dans la plage de 300 à 1200 nm. La figure (III.24) révèle une transmission entre 70 et 80 % pour les échantillons de CdS dans le domaine visible, tant dis que les spectres de transmission de SnS se situent entre 65 et 70 %. Il a été constaté que dans la gamme de longueur d'onde supérieure à 500 nm, les couches minces de CdS et de SnS présentaient une transmittance optique très élevée. Les couches minces ont une transmission élevée dans les échantillons CdS par rapport à l'échantillon SnS. L'augmentation rapide de la transmission est le résultat de la large bande interdite du CdS [227]. La transmittance minimale est attribuée à la dégradation de la qualité cristalline des couches minces ainsi qu'à une diffusion élevée et à une absorption élevée due à la structure plus défectueuse. Un facteur de transmission optique élevé dans la région visible et une faible résistivité électrique sont quelques-unes des caractéristiques clés de la couche de fenêtre idéale d'une cellule solaire à hétérojonction.

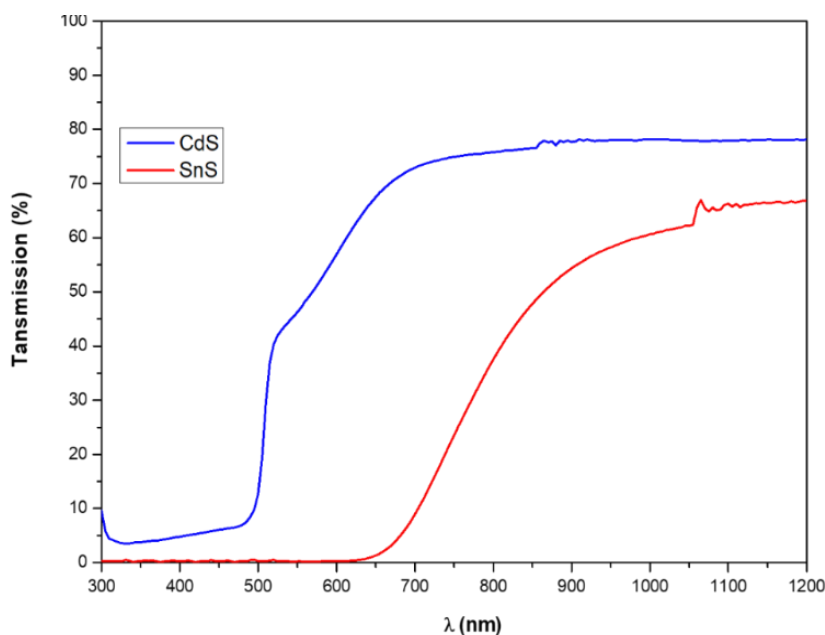


Figure III. 24 : Les spectres de transmission pour les couches minces de CdS et SnS .

II.4.2.b. Coefficient d'absorption optique (α)

Le coefficient d'absorption est déterminé à l'aide de la relation (III. 10). La figure (III.25) indique la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

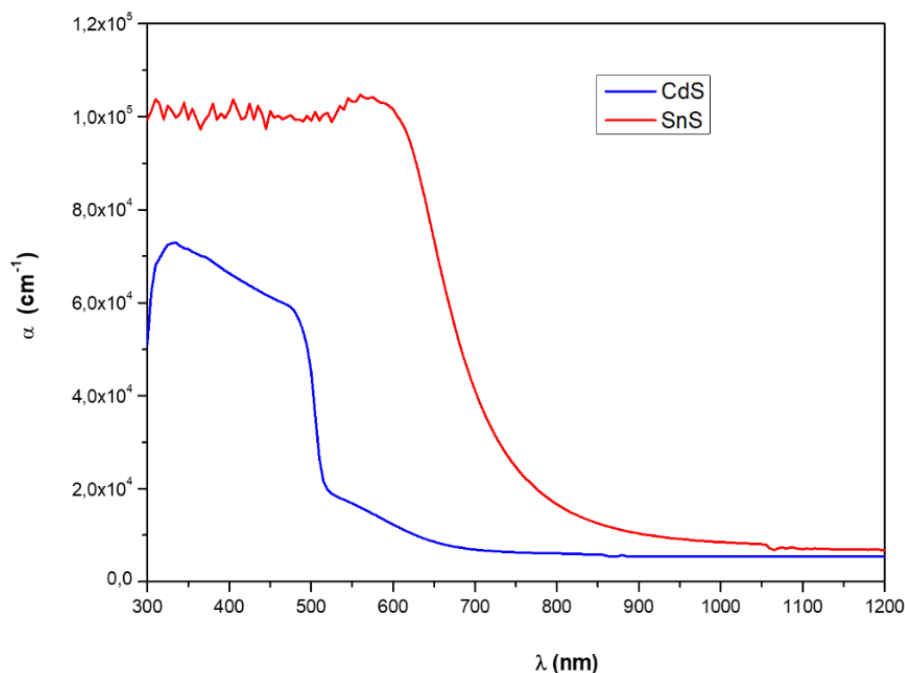


Figure III. 25 : Le coefficient d'absorption optique de CdS et SnS.

Nous observons un décalage progressif de la limite d'absorption vers des longueurs d'ondes les plus longues comprises entre 350 et 600 nm. Il a été observé que les films ont des pics à 600 nm à 330 nm, ce qui indique que le coefficient d'absorption s'est déplacé vers le bleu. On a également constaté que le coefficient d'absorption maximal pour les couches minces de SnS était proche de $10^5/\text{cm}$. Ce décalage de l'absorption vers le bleu peut être attribué à l'absorbance excitonique aux faibles dimensions grâce au confinement quantique par rapport à ses homologues en vrac [227]. La valeur du coefficient d'absorption est calculée pour la couche mince de CdS supérieures à $10^4/\text{cm}$, cela signifie qu'ils ont un déficit énergétique direct.

II.4.2.c. Bande interdite d'énergie (E_g)

Les valeurs de bande interdite d'énergie des couches minces déposées ont été trouvées en examinant les données optiques de l'énergie des photons $h\nu$ et de l'absorbance optique optical en utilisant la relation de formule de Taucs (II. 7).

La linéarité du graphique indique que tous les films ont une transition de bande directe. La bande interdite optique a été trouvée en extrapolant le segment de droite de l'axe $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ à $(h\nu)$ à $\alpha = 0$. Les valeurs de l'intervalle de bande d'énergie des couches minces ont également été trouvées à partir de la transmission comme de la longueur d'onde dans la figure (III.26) pour les échantillons CdS et SnS..

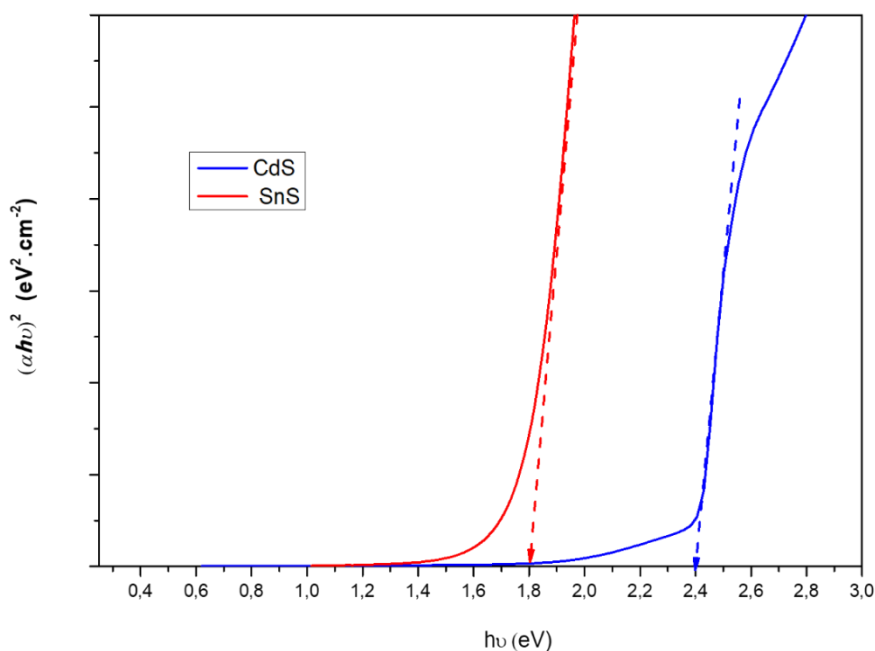


Figure III. 26: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de CdS et SnS.

Il montre que les valeurs de bande interdite des échantillons CdS se situent dans la plage de 2,4 eV et que, dans les échantillons, SnS était de 1,8 eV. La bande interdite optique du CdS se révèle être de 2,4 eV, ce qui indique que le film mince CdS affiche un décalage vers le rouge. Un grand nombre de défauts tels que des lacunes, des interstices, des dislocations, des déformations, etc. peuvent être introduits lors de la préparation de films minces. Ces défauts peuvent agir comme des centres de piégeage et affecter l'absorption optique. Par conséquent, une diminution de la bande interdite optique peut être principalement associée à une réduction de bande induite par un défaut due à la création d'états d'énergie localisés près des bords de la bande [228].

II.4.3. Propriétés électriques.

La résistivité, la mobilité, la concentration en porteurs et le coefficient de Hall des couches minces CdS et SnS optimales à $T = 350$ °C ont été étudiés et caractérisés avec la configuration de Van der Pauw dans le système de mesure à effet Hall. La résistivité électrique ρ a été trouvée de l'ordre de $3 \Omega \cdot \text{cm}$ pour CdS et de $2.75 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$ pour SnS. L'échantillon est de type n pour CdS et de type p pour SnS. La résistivité électrique de SnS mesurée par la méthode de Van der Pauw a été trouvée, ce qui est comparable à la valeur rapportée [229]. Test de sonde chaude a confirmé la conductivité de type p des couches minces déposées. Il est

largement admis que les lacunes en étain ionisé sont responsables de la conductivité de type p dans les films minces SnS. La mobilité et la concentration de porteurs estimées par des mesures à effet Hall se sont révélées être respectivement de 6,03 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et $3,94 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La valeur de la mobilité estimée dans la présente étude est considérablement inférieure à celle des principaux matériaux photovoltaïques tels que Si, CdTe, etc...

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons optimisé les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO :Cu , SnO₂ :S, SnS et CdS. Tous les échantillons ont été déposés sur des substrats en verre par la technique "spray pyrolyse" à une température de 350 °C. L'analyse des propriétés de ces échantillons a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations décrites dans le chapitre II.

L'effet du dopage au cuivre sur les propriétés des films de ZnO déposés par la technique de spray pyrolyse est étudié. Les résultats de DRX ont indiqué que les films sont de nature polycristalline avec une orientation préférée le long du plan (002) et présentent une structure cristalline hexagonale. En raison du dopage au cuivre, la taille des cristallites a diminué de 21,8 nm à 20,2 nm. La valeur de transmission de film dans la région visible est supérieure à 80% et la valeur de bande interdite optique est réduite de 3,3 eV à 3,07 eV en augmentant la concentration de dopage. Les études optiques et électriques ont clairement indiqué la présence de Cu dans ZnO. Ainsi, la diminution de la bande interdite optique et la variation de la résistivité électrique pourraient être directement attribuées à l'effet de l'incorporation des ions Cu dans le réseau ZnO. À 5% de dopage Cu, le film a la plus faible résistivité de $1,35 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.

Les films minces de SnO₂ non dopé et dopés à S ont été déposés avec succès sur un substrat de verre par la technique spray pyrolyse. Les résultats de DRX ont confirmé une structure tétragonale en oxyde d'étain. L'incorporation de S n'a pas modifié la structure tétragonale de SnO₂. La transmittance optique pour les échantillons était inférieure à 80%. La bande interdite s'est avérée diminuer à 5% de dopage et une faible résistivité de $6,34 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$ a été trouvé.

La technique spray pyrolyse est l'une des voies les plus abordables de fabrication d'une couche absorbante SnS écologique pour l'application de cellules solaires. Dans la présente étude, les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces SnS pulvérisés sont étudiées. La phase SnS cristalline améliorée a pu être obtenue à $M_{\text{Sn}} = 0,05 \text{ M}$ et $M_{\text{S}} = 0,05 \text{ M}$ déposée sur un substrat de verre à 350 °C. Le film mince SnS pulvérisés pourraient devenir plus dégénérés et moins résistifs. Il est donc recommandé d'optimiser les conditions de

concentration molaire du SnS déposé par pulvérisation afin d'obtenir des propriétés optoélectroniques supérieures. La concentration de la solution de précurseur Sn et S pendant la pulvérisation joue un rôle essentiel et devrait être considérée comme optimisée pour obtenir le SnS de type p en plus des conditions d'optimisation. Et aussi La bande interdite optique directe estimée et le coefficient d'absorption conviennent à une absorption efficace des rayonnements solaires.

Il est observé dans le film mince de CdS, qui décale le bord de la bande vers la région de longueur d'onde inférieure. Réduire la résistivité électrique et améliorer la transparence des couches minces de CdS, ce qui en fait de lui un matériau de fenêtre privilégié pour les applications photovoltaïques.

Ces résultats constituent des performances intéressantes pour des échantillons fabriqués par une technique très simple et pourront être utilisés dans divers dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques.

Références

- [1] V. Foncrose, Thèse " Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par impression d'encre", Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier) (2015).
- [2] R. Gordon, MRS Bull 8 (2000) 52.
- [3] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranf, N. Ataf et M.S. Aida, Revue " Nature &Technologie ", 06 (2012) 25-27.
- [4] M. Messaoudi, Thèse "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS" ,Universite Des Freres Mentouri-Constantine Faculte Des Sciences Exactes Algerienne, (2016).
- [5] J. Labbé, Thèse "l'hydrogene electrolytique comme moyen de stockage d'électricite pour systemes photovoltaïques isoles", Ecole des Mines de Paris France, (2006).
- [6] M. Taguchi, M. Tanhaka, E. Maruyama, S. Kiyama, H. Sakata, Y. Yoshime, A. Terakawa, Proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference-Orlando, IEEE, New York, (2005), 866.
- [7] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, A. Duda, T.A.Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany (2001) 995.
- [8] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20 (2012) 12.
- [9] S. S. Hegedus, A. Luque, "in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", edited by A. Luque and S. Hegedus, John Wiley & Sons, Ltd, (2005) 21.
- [10] Technologies Solarbuzz.
- [11] A. E. Hajj, Thèse "Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques", Université de Limoges Faculte des Sciences et Techniques de Limoges, N° 41-2013.
- [12] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J. V. Manca, Solar Energy Materials and Solar Cells 90, 2150 (2006).
- [13] P. Peumans, S. R. Forrest, Applied Physics Letters 79, 126 (2001).
- [14] M. Grätzel, Nature, 414 338 (2001).
- [15] (<http://www.nrel.gov>).
- [16] A. Roger, Messenger Jerry, Ventre. Ullal, h., et Al, proc, photovoltaic systemsengineering / second edition . 29th ieee pv spec. conf., 472-47 (2002).
- [17] M. Buffiere, Thèse "Synthèse et caractérisation de couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ pour application au sein des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ ", Université de Nantes Faculte des Sciences et des Techniques

- (2011) .
- [18] D. Abdelkader, Thèse "Elaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS Pour les applications cellules solaire" ,Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf –Oran Faculté des Sciences, (2011).
- [19] S. Kale, U.S. Jahav and C.D. Lokhande , *Ind.J.of Pure & Appl . Phys.*, 34, 324 (1996).
- [20] N. Sato, M. Ichimura, E. Araia, Y. Yamazaki, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 85, (2005), 153.
- [21] S. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V.V. Lazenka, K. Bente, "Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications" *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5807–5810.
- [22] K. Bädeker, *Annalen Der Physik* 22 (1907) 749.
- [23] J. T. Littleton, US Patent 2118795 (1938).
- [24] J. M. Mochel, US Patent 2564706, (1946).
- [25] H. A. McMaster, US Patent 2429420, (1947).
- [26] W. Lytle, and A.E. Junge, US Patent 2566346, (1951).
- [27] M. J. Zunick, U.S. Patent 2516663, (1950).
- [28] J. Mochel, U.S. Patent 2564707, (1951).
- [29] E. Scharowsky, *Physik* 135, 318 (1953).
- [30] K. Wasa, S. Hayakawa, and T. Hada, *Japanese Journal of Applied Physics* 10 (1971) 1732.
- [31] R. J. Cava, J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. J. Krajewski, W. F. Peck, J. H. Marshall, and D. H. Rapkine, *Applied Physics Letters*, 64 (1994) 2071.
- [32] J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, and D. H. Rapkine, *Applied Physics Letters*, 67 (1995) 2246 .
- [33] D. D. Edwards, T. O. Mason, F. Goutenoire, and K. R. Poeppelmeier, *Applied Physics Letters* 70, 1706 (1997).
- [34] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, *MRS Bulletin* 25, 45 (2000).
- [35] A. N. Banerjee, and K. K. Chattopadhyay, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 50, 52 (2005).
- [36] V. K. Kapur, *Photovoltaics for the 21st Century: Proceedings of the International Symposium*, P. 274-288: *Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research*, (The Electrochemical Society, 1999).
- [37] R. Gordon, *MRS Bull* 8 (2000) 52.
- [38] K. Maknys, *Analysis of ITO thin layers and interfaces in heterojunction solar cells structures by AFM, SCM and SSRM methods*, *Thin Solid Films* 511 (2006) 98-102.
- [39] D. Vaufrey, Thèse "Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO /semiconducteurs organiques", Ecole centrale de Lyon France, (2003).
- [40] K. Daoudi, Thèse "Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus

- par voie Sol-Gel", Université Claude Bernard-Lyon (2002).
- [41] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins, *J Mater Sci Lett* 11, 263 (1992).
- [42] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007) 1380-1389.
- [43] C. Kiliç, and A. Zunger, *Physical Review Letters*, 88 (2002) 955011-955014.
- [44] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* 60, R123 (1986).
- [45] Y.-M. Sung, D.-W. Han, *Vacuum* 83, 161 (2008).
- [46] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 92 (2009).
- [47] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, and N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 7267 (2011).
- [48] Z. Pan, X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hu, and Z. Wei, *Superlattices and Microstructures* 54, 107 (2013)..
- [49] H.-C. Wu, Y.-C. Peng, and C.-C. Chen, *Optical Materials* 35, 509 (2013).
- [50] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, J. H. Kim, and K. Y. Rajpure, *Journal of Alloys and Compounds* 505, 416 (2010).
- [51] R. Parra, L. A. Ramajo, M. S. Góes, J. A. Varela, and M. S. Castro, *Materials Research Bulletin* 43, 3202 (2008).
- [52] M. Jiang, X. Liu, *Applied Surface Science* 255, 3175 (2008).
- [53] J. Xu, S. Shi, X. Zhang, Y. Wang, M. Zhu, and L. Li, *Materials Science in Semiconductor Processing*.
- [54] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63, 0752051-0752057, (2001).
- [55] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 86, 1-3 (2005).
- [56] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 31–34 (2004).
- [57] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J.Tate, and A.W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 265-270 (2001).
- [58] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, 389, 939–942 (1997).
- [59] M. Batzill, U.Diebold, *Progress in Surface Science*, 79, 47–154 (2005).
- [60] P. K. Biswas, A. De, N. C. Pramanik, P. K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S.Korder, *Materials Letters*, 57, 2326 (2003).
- [61] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B.Chrisey, *Thin Solid Films*, 798, 377–378 (2000).
- [62] D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, 302, 204-213 (1997).
- [63] T. M. Hammad, J. K. Salem, R. G. Harrison, R. Hempelmann, N. K. Hejazy, Optical and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 2846 (2013).
- [64] M. B. Rahmani, S. H. Keshmiri, M. Shafiei, K. Latham, W. Wlodarski, J. du Plessis, and K. Kalantar

- Zadeh, Transition fromn-top-Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO₂ Sensing, *Sensor Letters*, 7 (2009) 1.
- [65] P. S. Shewale, V.B. Patil, S.W. Shin, J.H. Kim, M.D. Uplanea, H₂S gas sensing properties of nanocrystalline Cu-doped ZnO thin films prepared by advanced spray pyrolysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186 (2013) 226.
- [66] L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, L. K. Onoa, B. RoldanCuenya, al. ,Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO onedimensional structures for miniaturized sensor applicationswith faster response, *Sensors and Actuators A: Physical*, 189 (2013) 399.
- [67] A. Jagannatha Reddy, Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 5349.
- [68] M. Ashokkumar, S. Muthukumar, Effect of Ni doping on electrical, photoluminescence and magnetic behavior of Cu doped ZnO nanoparticles, *Journal of Luminescence*, 162 (2015) 97.
- [69] S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma, Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties, *Physica B: Condensed Matter*, 407 (2012) 1223.
- [70] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 627.
- [71] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phy.*, 31.
- [72] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte- Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [73] Z. L. WANG, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 3553–3567.
- [74] L. Cui, G. G. Wang, H. Y. Zhang, R. Sun, X. P. Kuang, J. C. Han, *Ceramics International*, 39 (2013) 3261.
- [75] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, A. Dinia, *Journal of Applied Physics*, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, A. Dinia, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 033708..
- [76] I. Chaki, thèse "Contribution à l'étude des oxydes transparents conducteurs pour la conversion photovoltaïque: cas des films minces d'oxyde de zinc dopés et co-dopés aux terres rares, Faculté des Sciences de Rabat 2016.
- [77] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin soild films*, 366 (2000) 107.
- [78] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se *Solid State Commun.*, 103 (1997) 459.
- [79] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.*, 75 (1999).
- [80] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, 16 (1999) 146.
- [81] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh. Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni, M. Ashok, *Journal of Alloys and compounds*, 485 (2009) 413.
- [82] Seong Jun Kang, Yang Hee Joung, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7330.
- [83] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, *Physica B*, 25 (2007) 401-402 .
- [84] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-Haotsai, *Journal of Alloys and compounds*, 495 (2010) 126.

- [85] W. S. Hu, Z. G. Liu, S. N. Zhu, Q. Q. Xu and D. Feng, Z. M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997) 953.
- [86] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019–15024.
- [87] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, *Physica B*, 405 (2010) 2226.
- [88] M. Wu, S. Yu, G. Chen, L. He, L. Yang, W. Zhang, *Applied Surface Science*, 324 (2015) 791.
- [89] H. S. Kang, B. D. Ahn, J. H. Kim, G. H. Kim, S. H. Lim, H. W. Chang, S. Y. Lee, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 202108.
- [90] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R. C. C. Monteiro, P. Vilarinho, *Surface and Coatings Technology*, 659 (2004) 180–181.
- [91] J. Zang, C.M. Li, X.Q. Cui, J.X. Wang, X.W. Sun, H. Dong, C.Q. Sun. *Electroanalysis*, 19 (2007) 1008–1014.
- [92] Y.L. Zhai, S.Y. Zhai, G.F. Chen, K. Zhang, Q.L. Yue, L. Wang, J.F. Liu, J.B. Jia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 656 (2011) 198–205.
- [93] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.*, 54 (1992) 35.
- [94] A. Moustaghfir, Thèse "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", l'Université Blaise Pascal (2006).
- [95] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617-620.
- [96] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.* 13 (1999) 239-247.
- [97] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films*, 473 (2005) 49-53.
- [98] Y. S. Liu, C.I. Hsieh, Y. J. Wu, Y. S. Wei, P. M. Lee and C. Y. Liu, "Transparent p-type AlN:SnO₂ and p-AlN:SnO₂/n-SnO₂:In₂O₃ p-njunction fabrication", *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 1221077.
- [99] B. Zhang, Y. Tian, J. Zhang and W. Cai, "Change in the electrical conductivity of SnO₂ crystal from n-type to p-type conductivity", *Adv.Mater.* 4 (2010) 1158.
- [100] P.D. Borges, L.M.R. Scolfaro, H.W.L. Alves, "DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO₂", *Theor. Chem.Acc.* 126 (2010) 39.
- [101] K.G. Godinho, A. Walsh, G.W. Watson, "Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂", *J. Phys. Chem. C*, 113,439, (2009).
- [102] Y. Cheng, R. Yang, J.-P. Zheng, Z.L. Wang, P. Xiong, "Characterizing individual SnO₂ nanobelt field-effect transistors and their intrinsic responses to hydrogen and ambient gases", *Mater. Chem. Phys.* 137, 372, (2012).
- [103] R. Dolbec, M.A. El Khakani, A.M. Serventi, M. Trudeau, R.G. SaintJacques, "Microstructure and physical properties of nanostructured tin oxide thin films grown by means of pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, 419, 230-236 (2002).
- [104] M.D. McCluskey, M.C. Tarun, S.T. Teklemichael, "Hydrogen in oxide semiconductors", *J. Mater. Res.*, 27, 2190-2198 (2012).
- [105] M. Mindong Zheng, "Effect of annealing temperature on the crystalline structure, growth behaviour and

- properties of SnO₂:Sb thin films prepared by radiofrequency (RF)-magnetron sputtering”, *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 371-378 (2016).
- [106] A.L. Dawar, J.C. Joshi, “Semiconducting transparent thin films: their properties and applications”, *J. Mater. Sci.* 19,1 (1984).
- [107] Ç. Kılıç, A. Zunger, “Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂”, *Phys. Rev. Lett.* 88, 9550,(2002).
- [108] A.K. Singh, A.J. Janotti, M. Scheffler, C.G. Vande Walle, “Sources of electrical conductivity in SnO₂”, *Phys. Rev. Lett.*, 101, 055502 (2008).
- [109] Ian Y.Y. Bu, “Sol-gel deposition of fluorine-doped tin oxide glasses for dye sensitized solar cells”, *Ceram. Int.* 40, 417-422,(2014).
- [110] G. Korotcenkov, B.K. Cho, “Thin films SnO₂-based sensors: film thickness influences”, *Sens. Actuators B* , 142, 321-330, (2002).
- [111] R. B. Vasiliev, M. N. Rumyantseva, S. E. podguzova, Effect of interdiffusion on electrical and gas sensor properties of CuO/SnO₂ heterostructure. *Materials Science and Engineering B*, 57, 241-246 (1999).
- [112] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc’h, J. Amouroux "Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition" *Journal of Vacuum Science and Technology, A* 16, 2240, (1998).
- [113] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura "Preparation of SnO₂ thin films by plasma assisted metalorganic chemical vapor deposition " *Japanese Journal of Applied Physics*, 35 (1996) 722.
- [114] K. Lagha-menouer, Thèse " Etude et réalisation d’une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD", *Ministere De L’enseignement Superieur Et De La Recherche Scientifique universite Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou* (2011).
- [115] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249, 183–196, (2005).
- [116] J. Garnier, Thèse "Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", *Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers*, (2009).
- [117] D. Nikbin, *Developpement and Fonctionalisation of thin Antimony doped Tin IV Oxyde Layers for DNA Biochips Applications*, (2003).
- [118] P.M.Gorley, V.V.K.Khomyak, S.V.Bilichuk, I.G.Orletsky, P.P.Horley, V.O. Grechko, *Materials Science and Engineering B*, 118 (2005) 160-163.
- [119] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 2252–2258.
- [120] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva, Jr, I. Pepe and A. Ferreira da Silva, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 5361-5364.
- [121] I.H. Kim, J.H. Ko , D. Kim , K.S. Lee , T.S. Lee , J.-h. Jeong , B. Cheong , Y.-J. Baik , W.M. Kim, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2475–2480.
- [122] E. Elangovan, et al/ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 6 (2004)197-203.

- [123] M. M. Messaoudi, M.S. Aida, N. Attaf, T. Bezzi, J. Bougdira, G. Medjahdi, "Deposition of tin(II) sulfide thin films by ultrasonic spray pyrolysis: Evidence of sulfur exo-diffusion", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 17, 38–42, (2014).
- [124] S. Polivtseva, I. Oja Acik, A. Katerski, A. Mere, V. Mikli, M. Krunk, "Spray pyrolysis deposition of Sn_xS_y thin films", *Energy Procedia*, 60, 156 – 165, (2014).
- [125] K. S. Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, T. Mahalingam, "Effect of indium incorporation on properties of SnS thin films prepared by spray pyrolysis", *Optik*, 125, 3996–4000, (2014).
- [126] K. Santhosh Kumar, A. Gowri Manohari, S. Dhanapandian, T. Mahalingam, "Physical properties of spray pyrolyzed Ag-doped SnS thin films for opto-electronic applications", *Materials Letters*, 131, 167–170, (2014).
- [127] M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, "Molar optimization of spray pyrolyzed SnS thin films for photoelectrochemical applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 458–463, (2015).
- [128] K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, T. Mahalingam, "Effect of indium incorporation on properties of SnS thin films prepared by spray pyrolysis", *Optik*, 125, 3996–4000, (2014).
- [129] M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, "Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films", *Optical Materials*, 35, 1693–1699, (2013).
- [130] H.-Y. Hen, J. Fei, J. Lu, "Optical and electrical properties of pure and Sn⁴⁺-doped n-SnS films deposited by chemical bath deposition", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 24, 90–95, (2014).
- [131] T. H. Sajeesh, "Engineering Structural and Opto-Electronic Properties of SnS Films Deposited using Chemical Spray Pyrolysis Technique by Controlling pH of the Precursor Solution", *Energy Procedia*, 15, 325–332, (2012).
- [132] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD)", *Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine*, (2009).
- [133] T. Chattopadhyay, A. Werner, H. G. von Schnering, *Revue Phys. Appl.*, 19 (1984) 807-813.
- [134] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. *Thin Solid Films*, 480 (2005) 452–456.
- [135] C. Gao, H. Shen, L. Sun, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6750-6755.
- [136] Eric C. Greyson, Jeremy E. Barton, and Teri W. Odom, "Tetrahedral Zinc Blende TinSulfide Nano and Microcrystals" *Small*, 2, (2006), 368 – 371.
- [137] J. A. Zusieta, Zuckerman, J. J. *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 251-475.
- [138] <http://www.udppc.asso.fr/national/index.php/aic-2011/411-chalcogenes-presentation>.
- [139] M. Parenteau, C. Carlone, *Phys. Rev. B*, 41 (1990), 5227.
- [140] M. Messaoudi, thèse "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS" Université Des Freres Mentouri-Constantine Faculte Des Sciences Exactes, (2016).
- [141] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Materials Chemistry and Physics*. 3896 (1999) 474-482

- [142] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok kumar, K.Kesavan, A. Amalarani, *Journal of American Science*, 6 (2010) 22-26,
- [143] C. Gao, H. Shen, L. Sun, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6750-6755.
- [144] S. Cheng, G. Conibeer, Elsevier, *Thin Solid Films*, 28887 (2011) 5.
- [145] P. LU, H. Jia, Y. Yang, S. Cheng, *Semiconductor Photonics and Technology*, 1007 (2010) 04-0132-05.
- [146] P.P. Hankare, A.V. Jadhav, P.A. Chate, K.C. Rathod, P.A. Chavan, S.A. Ingole, *Journal of Alloys and Compounds* 463 (2008) 581–584..
- [147] A. Akkari, Thèse "Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces desulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques", Université Montpellier II, (2011).
- [148] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Solid-State Electronics* 49 (2005) 902–906.
- [149] B. B. Singh, J. Singh, J. Kaur, R.K. Moudgil, S.K. Tripathi, Investigations of the drift mobility of carriers and density of states in nanocrystalline CdS thin films, *Physica B*, 490 (2016) 49–56.
- [150] A. Khere, Factors affecting the electro-optical and structural characteristics of nano crystalline Cu doped (Cd–Zn)S films. *J. Phys. Chem. Solids*, 73 (2012) 839.
- [151] A.S. Ibraheam, Y. Al-Douri, A.H. Azman, Characterization and analysis of wheat-like CdS nanostructures under temperature effect for solar cells application, *Optik*, 127 (2016) 8907–8915.
- [152] K.P. Chopra, S.R. Das, *Thin Films Solar Cells*, Plenum, New York, (1979).
- [153] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf, M.S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, *Optik* 127 (2016) 8423–8430..
- [154] S. S. Yilmaz, Y. Atasoy, M. Tomakin, E. Bacaksiz, Comparative studies of CdS, CdS:Al, CdS:Na and CdS:(AlNa) thin films prepared by spray pyrolysis, *Superlattices Microstruct.* 88 (2015) 299-307.
- [155] M. Peker, D. Peker, M. Selami Kılıc-kaya, Structural and optical properties of Cd_{1-x}Sn_xS semiconductor films produced by the ultrasonic spray pyrolysis method, *Physica B* 405 (2010) 4831–4837.
- [156] A.V. Feitosa, M.A.R. Miranda, J.M. Sasaki, M.A. Ara ujo-Silva, A new route for preparing CdS thin films by chemical bath deposition using EDTA as ligand, *Braz. J. Phys.* 34 (2004) 656–685.
- [157] R. R. Zia, Madeeha Riaz, Quratul ain, Safia Anjum Study the effect of thiourea concentration on optical and structural properties of CdS-nanocrystalline thin films prepared by CBD technique, *Optik*, 127 (2016) 5407–5412.
- [158] G.C. Puente, O. Vigil, M.O. Lopez, A.M. Acevedo, J. Vidal, M.L.A. Aguilera, New window materials used as heterojunction partners on CdTe solar cells, *Thin Solid Films*, 378 (2000) 361–362.
- [159] A.Kergommeaux, Thèse "Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application cellule solaire", Grenoble: Université de Grenoble, (2013).
- [160] M. Ristić, S. Popović, S. Musić, Formation and properties of Cd(OH)₂ and CdO particles, *Mater. Lett.* 58(2004) 2494-2499.
- [161] T. Gungor, H. Tolunay., *J. Non-Cryst. Solids.* 282 (2001) 197-202.
- [162] H.L. Lima, O.P. Moreno, L.M. Espinosa M. Oca, R.L. Morales, O.Z.Ángel, Transition analyses of CdS

- (semiconductor) a CdCO_3 (dielectric) in thinfilms bychemical bath deposition (CBD), *Superficies y Vacio*, 21 (2008) 21-26.
- [163] A. Akkari, Thèse "synthèse et caractérisation physico-chimique de couches minces de sulfured'étain en vue de leur utilisation dans des dipositifs photovoltaïques", Montpellier: Université Montpellier II, (2011).
- [164] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1688-1693.
- [165] M. Dhanam, R. Balasundraprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan, M.D.Kannan, *Phys.Status Solide*. (a) 191 (2002) 149.
- [166] O. Vigil-Galan, A. Morales-Acevedo, F. Cruz-Gandarilla, M.G. JimenezEscamilla, J.Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, J. Sastre-Hernandez, E. Sanchez-Meza, M.L.Ramon-Garcia. *Thin Solid Films*, 515 , 6085–6088, (2007).
- [167] T. Minemoto, J. Julayhi. *Curr. Appl. Phys.*, 13, 103–106, (2013).
- [168] M.A.Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K.Ramanathan. *Thin Solid Films*, 403- , 204–211, (2002).
- [169] J. M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.* 144, (1997) 4081.
- [170] C. Guillen, Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemicalbath deposition parameters, *Thin Solid Films*, 37- 42, (1998).
- [171] T. Zai, X. Fang, L. Li, *One-dimensional CdS nanostructures: synthesis, properties, and applications*, RSC Publishing, 168–187, (2010).
- [172] K. Kamli, Thèse "Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfured'étain par spray ultrasonique : Effet dessources d'étain", Université Mohamed Khider-Biskra (2013).
- [173] C. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocher, *J. Vapor Deposition; Wiley*, New York, (1967).
- [174] Rong-Fu Xiao, Lun Chiu Ng, Chao Jiang, Z. Yang, George K.L. Wong, Preparation of silicon oxynitride (SiO_xN_y) thin films by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 260 (1995) 10-13.
- [175] R. Fiedler, Total evaporation measurements: experience with multi-collector instruments and a thermal ionization quadrupole mass spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 146 (1995) 91-97.
- [176] B. Window, Recent advances in sputter deposition, *Surface and Coatings Technology*, 71, (1995) 93-97.
- [177] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148, 485 (1995).
- [178] T. Suntola, *Thin Solid Films* 1, 216, 84 (1992).
- [179] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 994 (1979).
- [180] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1- 3, 294(1994).
- [181] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 140, 3555 (2003).
- [182] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, 201, 97, (1991).
- [183] I. Saadeddin, Thèse "Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO_2 and In_2O_3 : ceramics and thin films", Université de Bordeaux I, (2007).

- [184] A. Douayar, Thèse "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)", Université Mohammed V de Rabat (2013).
- [185] J. Garnier, Thèse "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [186] A. Fouchet, Croissance Et Caractérisations De Films Minces De ZnO Et ZnO Dopé Cobalt Préparés. Université De Caen / Basse-Normandie (2006).
- [187] J. Jacques Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5, 4, 1655-1660,.
- [188] P. Scherrer, Gottinger Nachrichten Gesell. 2 (1918) 98.
- [189] C. M. Lampert, Sol. Energy Mater, 6-11, (1981).
- [190] Techniques Analytiques en Sciences de la Terre Quelques techniques de la Minéralogie, Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée, M1 Biogéométrie, Université de Paris-Saclay en Sciences de la Terre Quelques techniques de la Minéralogie.
- [191] B. Fares, «Caractérisation par spectrométrie de masse des ions secondaires des zones actives du CMOS ultime : étude de la rugosité en fond de cratère et de ses conséquences sur la vitesse d'érosion et sur la résolution en profondeur, L.I.N.S.A. De Lyon France, (2004).
- [192] A. Moustaghfir, Thèse "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", Université Blaise Pascal, (2004).
- [193] R. Swanepoel, J. Phys. E 16, 1214, (1983).
- [194] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [195] L. J. Van der Pauw, Phillips Research Report 13 (1958) 1.
- [196] A. Hadri, M. Taibi, M. Iloghmarti, C. Nassiri, T. Slimani Tlemçani, A. Mzerd, Development of transparent conductive indium and fluorine co-doped ZnO thin films: Effect of F concentration and post-annealing temperature, Thin Solid Films, 601 (2016) 7.
- [197] N.E. Sung, S.W. Kang, H.J. Shin, H.K. Lee, I.J. Lee, Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering, Thin Solid Films, 547 (2013) 285.
- [198] S. Muthukumar, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, Optical Materials, 34 (2012) 1946.
- [199] A. Hadri, C. Nassiri, F. Z. Chafi, M. Iloghmarti, A. Mzerd, Effect of Acetic Acid Adding on Structural, Optical and Electrical Properties of Sprayed ZnO Thin Films, Energy and Environment Focus, 4 (2015) 12.
- [200] N.E. Sung, S.W. Kang, H.J. Shin, H.K. Lee, I.J. Lee, Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering, Thin Solid Films, 547 (2013) 285.
- [201] X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, Z. Wang, Structural and PL properties of Cu doped ZnO films, Journal

- of Luminescence, 128 (2008) 297.
- [202] N.E. Sung, S.W. Kang, H.J. Shin, H.K Lee, I.J. Lee, Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering, *Thin Solid Films*, 547, (2013) 285.
- [203] J. Diouri, J.P. Lascaray, M. El Amrani, Effect of the magnetic order on the optical-absorption edge in Cd_{1-x}MnxTe, *Physical Review B*, , 31 (1985) 7995.
- [204] M. Ferhat, A. Zaoui, R. Ahuja, Magnetism and band gap narrowing in Cu-doped ZnO, *Applied Physics Letters*, ,94 (2009) 142502.
- [205] M.A. Majeed Khana, S. Kumar, M. Alhoshan, A.S. AlDwayyan, Spray pyrolysed Cu₂ZnSnS₄ absorbing layer: A potential candidate for photovoltaic applications, *Optics & Laser Technology*, 49 (2013) 196.
- [206] A. Hadri, B. Fares, A. Amari, M. Taibi, A. Mzerd, Transparent conducting Al and In codoped thin film deposited by spray pyrolysis, *Romanian Journal of Materials*, , 46 (2016) 63.
- [207] J. Laube, D. Nübling, H. Beh, S. Gutsch, D. Hiller, M. Zacharias, Resistivity of atomic layer deposition grown ZnO: The influence of deposition temperature and postannealing, *Thin Solid Films*, 603 (2016) 377.
- [208] Lin Ma, Limei Xu, Xuyao Xu, Xiaoping Zhou and Lingling Zhang, "One-Pot Hydrothermal Synthesis of Sulfur-Doped SnO₂ Nanoparticles and their Enhanced Photocatalytic Properties", *NANO: Brief Reports and Reviews*, 11, 1650035, 2016.
- [209] F. Moharrami, et al. "Study of structural, electrical, optical, thermoelectric and photoconductive properties of S and Al co-doped SnO₂ semiconductor thin films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 520, 6503–6509, 2012.
- [210] C.S. Barrett, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press,.
- [211] M. Mindong Zheng, et al. "Effect of annealing temperature on the crystalline structure, growth behaviour and properties of SnO₂:Sb thin films prepared by radiofrequency (RF)-magnetron sputtering", *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 371-378, (2016).
- [212] V. Muramba, et al. "Structural and Optical Characterization of Tin Oxide Codoped with Aluminum and Sulphur", *American Journal of Materials Science* , 5, 23-30, (2015).
- [213] Z.-B. He, S.-Y. Liu, H.-Y. Yang, Z.-Y. Min, X. Nie, "Sulfur Doped Tin Oxide Nanoparticles: Solid State Synthesis and Performance for visible-Light Driven Photocatalytic Degradation of Paraquat", *Chinese J. Inorg. Chem*, 31, 31, (2015).
- [214] A. Nouri, A. Fakhri, "Synthesis, Characterization and photocatalytic applications of N-, S-, and C-doped SnO₂ nanoparticles under ultraviolet (UV) light illumination", *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 138, 563-8, (2015).
- [215] S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, (2000).
- [216] E.R. Leite, A.M. Nascimento, P.R. Bueno, E. Longo, "The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂ based varistor", *J. Mater. Sci.- Mater. El* , 10, 321–327, (1999).
- [217] G. Zhang, and M. Liu, "Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69, 144-152, (2000).

- [218] C. Nassiri, et al. "Structural, Optical and Electrical Properties of Fe Doped SnO₂ Prepared by Spray Pyrolysis", *Journal of materials and Environmental Sciences JMES* , 8, 420-425, (2017).
- [219] A. R. Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, P.K. Nair, "Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by chemical deposition", *Solid State Sciences*, 30, 26–35, (2014).
- [220] M. Kul, Electrodeposited SnS film for photovoltaic applications, *Vacuum* , 107, 213–218, (2014).
- [221] M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, "Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films", *Optical Materials* , 35, 1693–1699, (2013).
- [222] S. Gedi, et al. "Comprehensive optical studies on SnS layers synthesized by chemical bath deposition", *Optical Materials*, 42, 468–475, (2015).
- [223] K. Santhosh-Kumar, et al. "Effect of indium incorporation on properties of SnS thin films prepared by spray pyrolysis", *Optik*, 125 , 3996–4000, (2014).
- [224] T.H. Sajeesh, et al. "Role of pH of precursor solution in taming the material properties of spray pyrolysed SnS thin films" , *Applied Surface Science*, 258 , 6870–6875, (2012).
- [225] H. H.-Y. He, J. Fei, J. Lu, "Optical and electrical properties of pure and Sn⁴⁺-doped n-SnS films deposited by chemical bath deposition", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 24, 90–95, 2014.
- [226] S. S. Yilmaz, Y. Atasoy, M. Tomakin , E. Bacaksız , Comparative studies of CdS, CdS:Al, CdS:Na and CdS:(Al:Na) thin films prepared by spray pyrolysis, *Superlattices Microstruct.* 88 (2015) 299-307.
- [227] B. B. Singh, J. Singh , J. Kaur, R.K. Moudgil , S.K. Tripathi, Investigations of the drift mobility of carriers and density of states in nanocrystalline CdS thin films, *Physica B* 490 (2016) 49–56.
- [228] R. R. Zia, Madeeha Riaz, Quratul ain, Safia Anjum Study the effect of thiourea concentration on optical and structural properties of CdS-nanocrystalline thin films prepared by CBD technique, *Optik* 127 (2016) 5407–5412 .
- [229] S. Chandramohan, T. Strache, S.N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som, Influence of implantation induced Ni-doping on structural, optical, and morphological properties of nanocrystalline CdS thin films , *Mater. Sci. Eng. B*, 171 (2010) 16.
- [230] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, V. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.T.Ramakrishna Reddy, Influence of substrate temperature on surface structure and electrical resistivity of the evaporated tin sulphide films, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1673.
- [232] A.Moustaghfir, Thèse "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", Université Blaise Pascal, (2004).
- [233] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, *Thin Solid Films* 411(2002) 60–64.
- [234] M.A. Kastner, *Physics Today* 24 (1993) 46–51.
- [235] K. Zine Ali, "Elaborations Et Caracterisations De Couches Minces D'oxyde De Titane (TiO₂) Obtenues Par La Methode Sol-Gel" Thèse de magister, Université Houari Boumediene Alger, (2003).
- [236] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, *Superlattices and Microstructures*, 44 (2008) 127–135.
- [237] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533–536.

- [238] Y. Igasaki, and H. Saito, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2190–2195.
- [239] <https://www.materialsproject.org/materials/mp-2231/>.
- [240] A.S. Ibraheam, Y. Al-Douri, A.H. Azman , Characterization and analysis of wheat-like CdS nanostructures under temperature effect for solar cells application, *Optik*, 127 (2016) 8907–8915.
- [241] T. Minemoto, J. Julayhi. *Curr. Appl. Phys.*, 13, 103–106, (2013).
- [242] M. Babikier, D. Wang, J. Wang, Q. Li, J. Sun, Y. Yan, Q. Yu and S. Jiao, "Cu-doped ZnO nanorod arrays: the effects of copper precursor and concentration", *Nanoscale Res. Lett.* 9, 199, (2014).

LISTE DES TRAVAUX

A. Publications internationales dans des revues indexées

1. I. Chaki, **A. El hat**, T. Ajjarmouni, A. Mzerd, A. Belayachi, Z. Sekkat and M. Abd-Lefdil, Physical properties of Gd doped ZnO thin films grown on glass substrate by spray pyrolysis doi:10.1109/IRSEC.2015.7455054.
2. A. Hadri, M. Taibi, **A. El hat**, A Mzerd, Transparent and conductive Al/F and In co-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, Journal of Physics: Conference Series 689 (2016) 012024.
3. Nassiri, C., Hadri, A., Chafi, F.Z., **El Hat, A.**, Hassanain, N., Rouchdi, M., Fares, B., Mzerd, A. , Structural, optical and electrical properties of Fe doped SnO₂ prepared by spray pyrolysis, Journal of Materials and Environmental Science Volume 8, Issue 2, 2017, Pages 420-425.
4. **A. El hat**, A. Hadri, C. Nassiri, F.Z. Chafi, B.Fares, N. Hassanain, L. Laanab, A. Mzerd , Effect of Cu on the physical properties of ZnO synthesized by spray pyrolysis technique, Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials Volume 47, Issue 1, 2017, Pages 71-77.
5. **A. El hat**, M. Rouchdi, A. Hadri, C. Nassiri, F.Z. Chafi, B.Fares, N. Hassanain, L. Laanab, H. Labrim, A. Mzerd. Effects of Sulfur concentration on structural, optical and electrical properties of Tin Oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique. Proceedings of 2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 201618 July 2017, Article number 7983875, Pages 195-200.
6. Rouchdi, M. ,Salmani, E. **El hat, A.**, Nassiri, C., Hassanain, N., Mzerd, A., Synthesis and magnetic properties of Mg doped SnO₂ thin films: experimental and Ab-initio study, Optical and Quantum Electronics Volume 49, Issue 4, 1 April 2017, Article number 150.
7. Rouchdi, M., Salmani, E., **El Hat, A.**, Hassanain, N., Mzerd, A., Synthesis and magnetic properties of Ni-doped ZnO thin films: Experimental and AB initio study , Surface Review and Letters Volume 24, Issue 6, 1 August 2017, Article number 1750085.
8. Hadri, A., **El Hat, A.**, Sekkati, M., Mzerd, A., Investigation of Structural, Optical, and Electrical Properties of In-Doped SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis , Physica

Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics Volume 14, Issue 10, October 2017, Article number 1700189.

9. A.EL Hat, R.Essajai, O.Aziz, A.Mortadi, M.Rouchdi, A. Mzerd, and M. Qjani. Dynamic properties of a one-dimensional charge density wave compound in the presence of uncondensed-carriers: Insights from numerical experiences. Results in Physics 16 (2020) 102900. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102900>.

10. Rida Essajai, Oussama Aziz, Abdhadi Mortadi, **Abderrahim El hat**, Ahmed Mzerd², Najem Hassanain and Mbarek Qjani ,Numerical experiments on the dynamics of two-dimension charge-density-waves (CDW's) compound in the presence of the weak interchain interaction effect. Phys Scr, <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab509d>.

11. A. EL HAT, R.Essajai, A. Mzerd, Structural, optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films deposited by spray pyrolysis technique. Materials Research Innovations (accepté)

B. Articles soumis

1) **A. EL Hat**, I. Chaki, R. Essajai, C. Nassiri, O.Aziz, H.Shaili, A.Hadri, W.Battal, N.Hassanain, A. Mzerd, Structural, optical and electrical properties of (Yb-Er) co-doping ZnO thin films: Insight from spray pyrolysis technique.

2) **A. EL Hat**, I. Chaki, R. Essajai, C.Nassiri, O.Aziz, H.Shaili, A.Hadri, W.Battal, N.Hassanain, A. Mzerd, Structural and optical properties of (Li-TR(Nd, Er) co-doping sprayed ZnO thin films

3) **A. EL Hat**, I. Chaki, R. Essajai, C.Nassiri, O.Aziz, H.Shaili, A.Hadri, W.Battal, N.Hassanain, A. Mzerd, Growth and characterization of (Tb,Yb) co-doping sprayed ZnO thin films.

4) **A. El hat**, A. Hadri, C. Nassiri, F.Z. Chafi, B.Fares, N. Hassanain, L. Laanab, A. Mzerd, XS (X=Sn,Cd) thin films deposited by spray pyrolysis technique.

5) **A. El hat**, A. Hadri, C. Nassiri, F.Z. Chafi, B. Fares, N. Hassanain, A. Mzerd, DFT Study of Structural and optical Properties of XS (X=Sn, Cd) for Solar Cell Applications.

C. Conférences, Congrès Internationales et Formation

Intitulé de la formation	Type	Participation	Date	Lieu
E-MRS Spring Meeting 2018	Congrès	Poster	Juin, 18-22	Strasbourg, France
Gestion de la Qualité	Formation	–	Mars – juin 2017	FSR, Rabat-Maroc
IMSEGEC'17	Conférence	Poster	10-12 mai	Ifran-maroc
Outils de rédaction et de communication scientifique	Formation	–	27 avril 2017	ENCG-Tanger
IRSEC'16	Conférence	Poster	14-17 novembre	Marrakech-maroc
Doctoriales FSR 2016	Conférence		09,10 et 11 Mars 2016	FSR, Rabat-Maroc
Colloque sur le système national d'information d'eau (NWIS'14)	Formation		02,03 et 04 décembre 2014	FSR, Rabat-Maroc
Comment rédiger une problématique, une communication et un poster Scientifique	Formation		07 Février 2015 de 9h à 12h	FSR Rabat-Maroc
Les doctorales 2015 de la FSR	Conférence	Orale	19, 20 et 21 Février 2015	FSR Rabat-Maroc
IWTIE'15	Conférence		27 Mai 2015	ENSIAS-RABAT
La psychologie une science aux carrefours de la science et de la culture	Formation		05 Mars 2015 de 14h à 18h	IMIST, Rabat-Maroc
Les doctorales 2016 de	Conférence	Orale	09 Mars	FSR Rabat-

LISTE DES TRAVAUX

la FSR			2016	Maroc
Séminaire international sur le comportement des usagers de la route	Conférence		16 et 17 Février 2015	FSR Rabat- Maroc
Les méthodes d'interrogation des bases de données scientifiques (Science Direct, Scopus et MVSL)	Formation		18 Mars 2015	IMIST, Rabat- Maroc
Formation pour l'accès à la base de données Science Direct	Formation		30 Mars 2015	IMIST, Rabat- Maroc
DEMESYS Conférence	Conférence	Poster	01 et 02 Avril 2015	Fondation MAScIR, Rabat- Maroc
Crystallography for the next generation: the legacy of IYCR	Conférence	Poster	Du 22 à 24 Avril 2015	Académie Hassan II des sciences et technologies, Rabat-Maroc
Formation sur l'apport de la nouvelle loi de dépôt des brevets	Formation		24 Avril 2015 de 15h à 17h30	FSR Rabat- Maroc
Management des organisations	Formation		Du 29 Avril au 12 Juin 2015	FSR, Rabat- Maroc
EUROSUNMED WORKSHOP GRID CODE FOR RENEWABLE ENERGY	Conférence	WORKSHOP	02 Juin 2015	EMI, Rabat- Maroc
Cours général de propriété intellectuelle	Formation		Du 15 Mars au 2 Mai 2015	Cours à distance

Outils de recherche et d'accès à la documentation scientifique	Formation		14 Février 2015 de 9 à 12h	FSR, Rabat-Maroc
Entrepreneuriat	Formation		Du 23 Février au 12 Mai 2016	FSR, Rabat-Maroc
Rédaction Scientifique et Publication Electronique	Formation		05 Mars 2015 de 9 à 12h	FSR, Rabat-Maroc
Enjeux et perspectives de la COP22	Conférence		26 Avril 2016	Ecole Mohammadia d'Ingénieurs
Scientific research Methodology	Formation		Du 31 Mars au 3 juin 2016	FSR, Rabat-Maroc
Après la COP21, comment amplifier la lutte contre le changement climatique	Conférence		14 mars 2016	FSR, Rabat-Maroc
Journée sur l'Emploi	Formation		02 Avril 2015	FSR, Rabat-Maroc

D. Activités d'enseignement et encadrement de la recherche

Concernant l'aspect pédagogique, je suis engagé au sein du département de physique à la faculté des Sciences de Rabat, en tant que doctorant contractuel depuis octobre 2016 jusqu'à 2019.

- ✓ **J'ai effectué toutes les tâches qui m'ont été attribuées** : séances de travaux dirigés, travaux pratiques, surveillances et corrections.
- ✓ **Co-encadrement** de doctorants, étudiants en Master ainsi que Projets de fin d'étude en Licence.

E. Thèmes de Recherche

Mes activités de recherche s'articulent autour des thèmes suivants :

- ✓ Études et caractérisations des couches minces de semi-conducteurs non dopés, dopés et co-dopés par la méthode spray pyrolyse en vue de leurs utilisations pour différentes applications.
- ✓ Etude par simulation numérique de la dynamique des ondes de densité de charge
- ✓ Etude théorique par la méthode ab-initio de la mécanique quantique dans le cadre de la DFT dans l'approximation gradient généralisé de la densité.