

Élaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) Préparés par la Technique SILAR (Successive Ionique Layer Adsorption and Reaction)

A. Djelloul*, M. Adnane, Y. Lerbah, T. Sahraoui, S. Hamzaoui

Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB, BP : 1505 El MNaouer, Oran, Algérie.

*Auteur correspondant. Tel.: + 213 779 649601; fax: + 213 458 98888.

Résumé. Le sulfure de zinc appartient au groupe II-VI des matériaux composés semi-conducteurs. Le ZnS est un matériau semi-conducteur très important avec un grand gap optique (>3.5 eV), dont une grande utilité dans les dispositifs en couches minces ; dont une grande utilité dans les dispositifs en couches minces, comme les dispositifs photoluminescents et diodes électroluminescentes. En outre, le ZnS est un matériau important dans les diodes émettrices en petite longueur d'onde et dans les cellules solaires à base des couches mince en hétérojonctions comme couche tampon. Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élaboration des couches minces d'un semi-conducteur du type II-VI : le sulfure de Zinc (ZnS), et à l'étude de ses propriétés optiques, électriques, structurales et morphologique qui ont été préparées par la technique SILAR (Successif ionique Layer Adsorption and Reaction). Notre objectif est de donner une étude compréhensive sur l'effet du nombre de cycles sur les propriétés physiques de couches minces de ZnS. Dans la première partie de ce travail nous avons mis au point les techniques de dépôt ; la deuxième partie, est relative à l'élaboration d'une série de films avec différentes conditions de déposition en vue d'une optimisation du procédé dans le but d'obtenir de films avec de bonnes propriétés optoélectroniques pour être appliqués éventuellement en photovoltaïque. Nous avons ensuite effectués des analyses d'échantillons élaborés par différentes techniques de caractérisation : DRX, MEB, EDAX, mesures électriques et optiques, enfin la caractérisation $I_e(V)$ de l'hétérojonction [(SnO₂ : F)/ZnS], [(ZnO : Al)/ZnS], [ZnS/CIS].

Mots-clés. ZnS, Couche tampon, SILAR, CBD, Hétérojonctions.

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, des efforts considérables ont été accomplis dans le domaine de nouveaux matériaux synthétisés à bas coût pour être intégrés dans les cellules solaires à base de couches absorbantes CIS: $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$, et GICS: $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$. On peut citer à titre d'exemple les couches tampons telles que : CdS , Ag_2S , Cu_xS et ZnS .

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élaboration d'une couche tampon ZnS , qui ont été préparées par deux techniques :

- le bain chimique CBD
- le SILAR (Abderrahmane, 2008 ; Fathy et al., 2004).

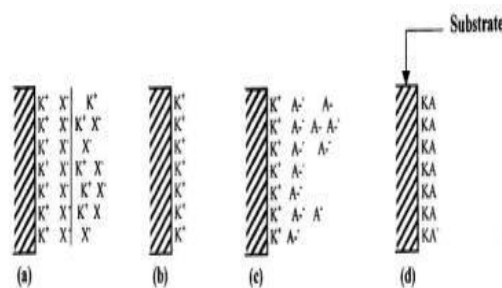
Le Sulfure de Zinc appartient au groupe II-VI des matériaux composés semi-conducteurs avec un grand gap optique (>3.5 eV). En outre, le ZnS est un matériau important dans les diodes émettrices en petite longueur d'onde et dans les cellules solaires à base des couches mince en hétérojonctions comme couche tampon (Keenan et al., 1971).

DÉMARCHES EXPÉRIMENTALES

Présentation de la technique SILAR

La technique SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) comme son nom indique est basé sur l'adsorption et la réaction des ions de la solution précurseur pour former une couche mince. Dans ce processus, le substrat est immergé premièrement dans une solution contenant des cations (exemple : Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} ...), rincé, puis immergé dans une solution contenant les anions (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} ...), et rinçait une deuxième fois (Fig. 1). Ce cycle nous donne théoriquement une monocouche, on répète ce cycle plusieurs fois afin d'atteindre l'épaisseur du film désirée.

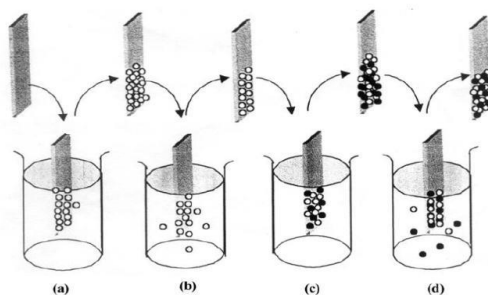
L'étape de rinçage est importante pour empêcher la précipitation homogène (homogeneous precipitation) dans la solution, et pour empêcher la formation des clusters du semi-conducteur et non pas une couche mince.



(a) adsorption de K^+X^- et la formation de la double couche électrique, (b) rinçage (I) enlève l'excès de K^+ et X^- non absorbés, (c) réaction de A^- avec le cation K^+ préadsorbé pour former KA et (d) rinçage (II) pour enlever l'excès des espèces non réagi et former le solide KA à la surface du substrat (Abderrahmane, 2008).

Fig. 1. Schéma de processus de SILAR.

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de surface entre les ions et la surface du substrat et il est dû aux forces d'attraction qui existe entre les ions et la surface. Ces forces de nature de Van Der Waals, forces électrostatiques et forces d'attraction chimique. Le phénomène d'adsorption dépend de la température de la solution, nature du substrat, la concentration, la surface (area) du substrat. Le phénomène de réaction de l'anion avec le cation pré-adsorbé forme une monocouche du matériau (c'est un ion insoluble dans l'eau : ZnS , ou composé ionique covalent (ion covalent compound)).



(a) adsorption des cations Zn^{2+} contenus dans la solution cationique, (b) rinçage, (c) réaction des cations pré-adsorbés avec les anions S^{2-} contenu dans la solution anionique, (d) rinçage.

Fig. 2. Les étapes de la technique SILAR pour l'exemple du ZnS.

Automatisation de la technique SILAR

L'automatisation de cette technique consiste à réaliser un mécanisme mécanique ; ces mécanismes sont commandés par PC à l'aide d'une interface électronique et deux moteurs pas à pas, le temps d'adsorption, de rinçage et de réaction sont contrôlés ainsi que le nombre de cycles.

Élaboration des couches minces de ZnS par SILAR

Nous avons utilisé « Glass microscope slide 75×25×1 mm » comme substrat. Les substrats de verre faut qu'ils soient bien nettoyés afin d'assurer la formation et l'adhérence de notre couche mince sur le substrat. Le tableau 1 représente les paramètres de déposition d'une couche mince de ZnS de différents nombres de cycles sur substrat de verre.

Tableau.1. Paramètres de Déposition d'une Couche Mince de ZnS.

Solution cationique	Solution anionique	T (C°)	Ads. (S)	Rin. (S)	Rea. (S)	Nbr. des cycles
0,1M	0,1M					50
$Zn(CH_3COO)_2$	$SC(NH_2)_2$	20	40	60	40	100
$2H_2O+5ml$	$+0.2ml$					150
NH_4OH	$NaOH$					

$^{\circ}C = \text{température}$, $s = \text{second}$; $M = \text{mole}$, $ml = \text{millilitre}$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Croissance des films

Les films de ZnS : la variation de l'épaisseur en fonction de l'augmentation des nombres cycles, présente un comportement linéaire cependant les grandes épaisseurs présentent une légère diminution (Fig.3).

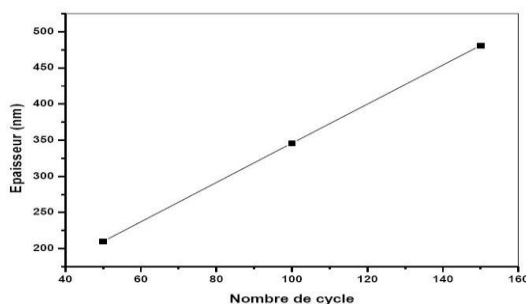


Fig. 3. Variation de l'épaisseur (nm) des films élaborés en fonction des nombres cycles.

Propriétés Optiques

Dans la figure 4, nous avons représenté la transmission en fonction du nombre de cycles pour les films de ZnS. Ces courbes ont montré que le film préparé pendant 100 cycles admet la meilleure transmission (94%) dans le visible et celui préparé pendant 150 cycles admet la plus faible (48%). L'aspect des couches est blanc.

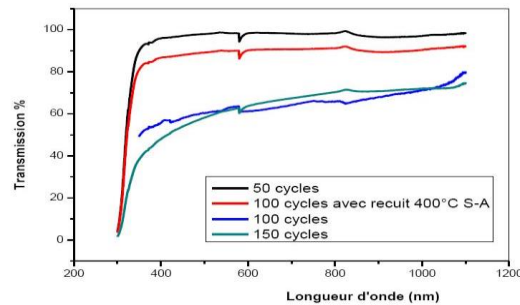


Fig. 4. Transmission des films de ZnS (50, 100, 100 avec recuit à 400° S-A, 150 cycle), en fonction de la longueur d'onde.

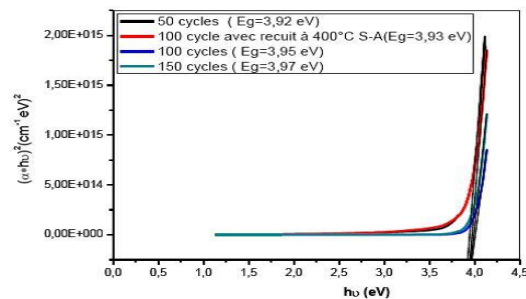


Fig. 5. Détermination du gap optique à partir du graphe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour le nombre des cycles (50, 100 avec recuit à 400 C° S-A, 100, 150).

Diffraction par rayons X

L'analyse structurale des films de ZnS déposés par SILAR montre la formation des couches amorphe et polycristalline de structure hexagonale wurtzite (Fig.6).

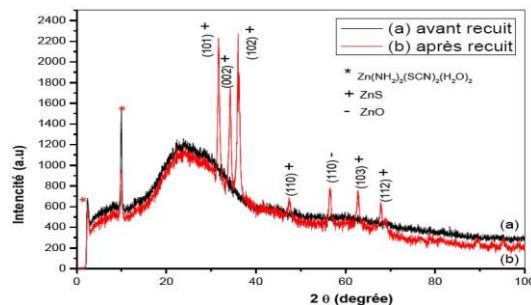


Fig. 6. Spectre de diffraction aux rayons X d'un échantillon de ZnS de 50 cycles déposé par la méthode SILAR, a) avant recuit et b) après recuit à 400 °C sous air (2h).

Propriétés électriques

Type de la conductivité électrique (technique de la pointe chaude)

Le type de la conductivité d'un semi-conducteur peut se déduire par différentes méthodes, « Wafer flat location », « Thermal emf », « Rectification », « Effet Hall » etc. (Athar, 2001). La technique de la pointe chaude c'est une technique rapide et très répandue pour déterminer le type de conductivité d'un semi-conducteur, ainsi sa concentration de porteurs.

Quand on applique la pointe chaude, qui est l'électrode positive du voltmètre, à un semi-conducteur de type-n, on obtient une tension positive sur le voltmètre ; par contre, pour un semi-conducteur de type-p on obtient une tension négative. Nous allons vérifier pour chaque matériau élaboré par SILAR le type de la conductivité électrique par la technique de la pointe chaude. Les échantillons de ZnS avant recuit et après un recuit à 400°C sous air pendant 2 heures sont toujours de type-n, donc il n'y a pas un changement du type du semi-conducteur c.à.d. lors du changement de phase des couches minces de ZnS. En effet, pour ce matériau on a toujours un excès du soufre par rapport au zinc (manque de zinc) et ceci c'est l'origine du type-n du ZnS.

Technique des quatre pointes

Cette mesure permet de déduire la résistance carrée (ou résistance surfacique) de la couche mince (Pathan, 2003). Une sonde composée de 4 contacts métalliques alignés est appliquée sur la surface de l'échantillon, en son centre. Un faible courant (I) est appliqué entre les 2 contacts externes. La tension (U) est mesurée entre les 2 contacts internes. Le rapport U/I multiplié par un facteur de correction K permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon. L'équation (1) permet ensuite de déduire ρ en multipliant par l'épaisseur de la couche (e).

$$R_s = k * V/I \text{ et } \rho = k * e * V/I \text{ (1)}$$

Avec : $k = 4.53$

La figure 7 représente la variation de la résistivité des couches de ZnS en fonction du nombre de cycles :

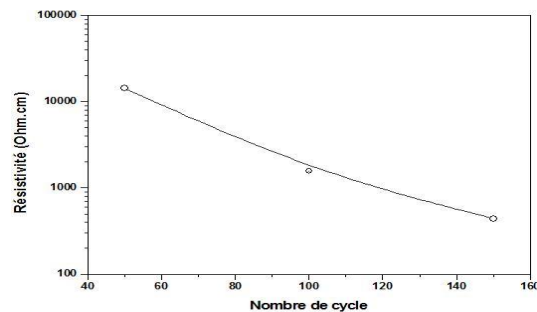


Fig. 7. Variations de la résistivité des couches de ZnS en fonction du nombre de cycle.

La figure 8 représente l'influence du nombre de cycle sur la conductivité électrique :

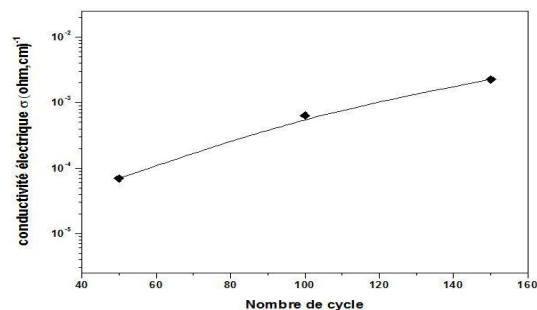


Fig. 8. Influence du nombre de cycle sur la conductivité électrique.

Nous remarquons que la conductivité augmente avec l'augmentation du nombre de cycles des couches minces élaborées.

En remarque que la résistivité diminue en fonction du nombre de cycles alors qu'elle doit augmenter suivant le tableau précédent, et ça est due essentiellement au nombre d'impureté présente dans les couches et qui augmente en augmentant le nombre de cycles.

Caractérisation morphologique

Les appareils permettant d'accéder à l'information morphologique sont principalement la microscopie électronique et la microscopie optique.

Photo par microscopie Optique et MEB

Pour voir la surface de nos échantillons nous avons opté pour l'utilisation du microscope optique à l'aide d'une lampe (UV) par réflexion.

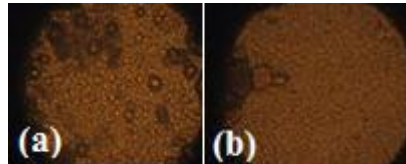


Fig. 9. Photo par microscopie Optique d'un échantillon de ZnS (50 cycles) déposé par la méthode SILAR (a) avant le recuit et (b) après recuit ($400^{\circ}\text{C} \rightarrow 2\text{h}$) pour un grossissement de 600.

La figure 10, montre la surface d'un échantillon de ZnS élaborée par SILAR à température ambiante (avant recuit) pour un dépôt de 50 cycles ; on remarque la présence des grains de différentes tailles et la couche n'est pas homogène ; après le recuit nous avons remarqué que la taille des grains à diminuer et la surface devient homogène dans tous les endroits de nos échantillons.

Les analyses par la microscopie optique affichent une structure homogène pour les échantillons de ZnS déposé par la méthode SILAR.

Avec des différences observées au niveau des deux formes du sulfure de zinc .En effet les films non recuits présentent une structure poreuse, par contre les films recuits ont une structure plutôt compacte.

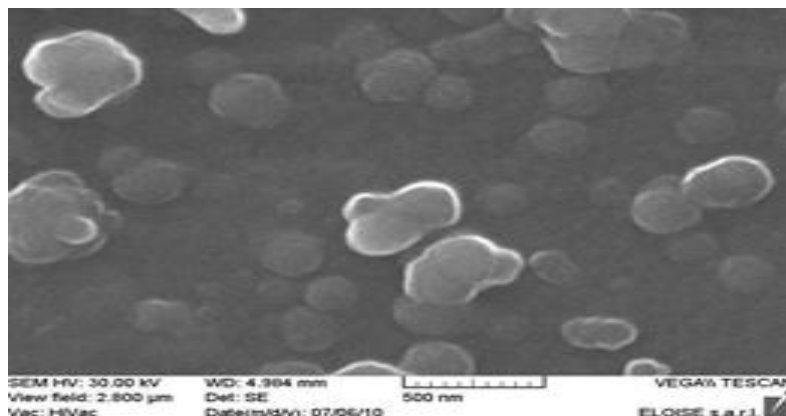


Fig. 10. Photos obtenu par le MEB pour une couche mince de ZnS (50 cycles) déposé par la méthode SILAR pour un grossissement de 20K, unité d'échelle 500nm.

Spectre d'analyse EDAX

Le tableau 2 représente les compositions chimiques des couches minces ZnS. Le calcul du rapport S/Zn et O/Zn comme mentionné sur le tableau 2 nous permet de remarquer que la quantité d'oxygène/zinc dans le film est toujours inférieur à 1 parce que notre couche sans recuire est riche en oxygène.

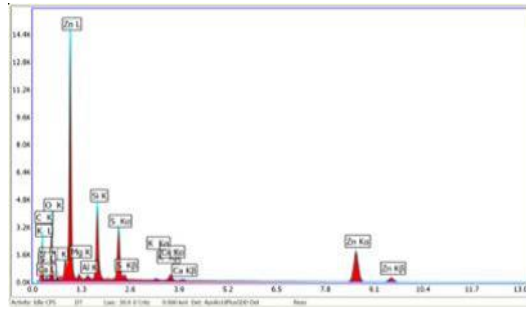


FIG. 11. Spectre d'analyse edax pour une couche de zns (50 cycles) déposé par la méthode Silar.

Tableau.2. Compositions Chimiques Des Couches Minces ZnS.

Rapport	[O][Zn]	[S][Zn]
Zone 1	0.9	0.28

Caractéristique I-(V)

La caractérisation I-V est la principale caractéristique de l'hétérojonction. Son allure permet de se renseigner sur l'obtention de la structure. Les mesures électriques ont été menées à température ambiante et à l'obscurité.

Les figures ci-dessous représentent les caractéristiques courant-tension de différentes hétérojonctions de type : p/n et n/n⁺.

Sur La figure 12 nous avons rapporté les caractéristiques I-V typiques obtenues sur les hétérojonctions réalisées par dépôt de couches minces ZnS sur le CIS (Sankapal et al., 2000 ; Wenner, 1915). Les allures obtenues traduisent le comportement d'une hétérojonction de type p/n. L'exploitation de cette caractéristique permet de remonter à certains paramètres tels que le courant de saturation, la tension de seuil et le facteur d'idéalité.

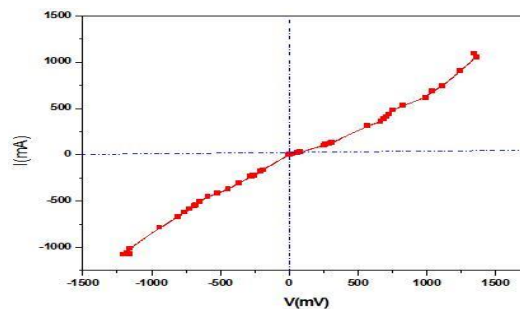


Fig. 12. Contact CIS avec ZnS.

À partir de la figure 13, on constate un comportement ohmique dans l' hétérojonction ZnS avec ZnO dopé Al (ZnS/ZnO:Al) de type n/n⁺.

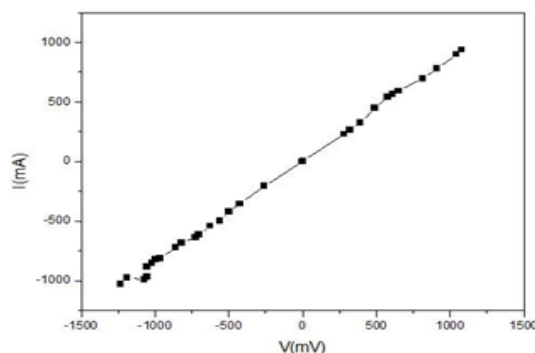


Fig. 13. Contact ZnS avec ZnO dopé Al (ZnS/ZnO:Al).

Les mesures $I(V)$ montrent un comportement ohmique dans l'hétérojonction ZnS avec SnO_2 dopé F (ZnS/ SnO_2 :F) de type n/n+ (Fig.14).

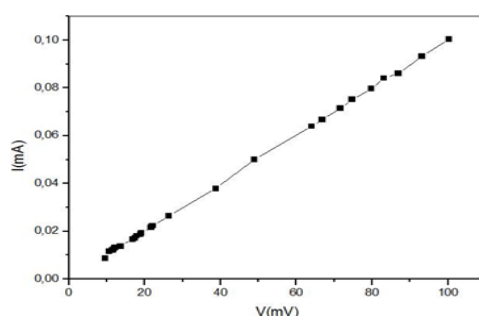


Fig. 14. Contact ZnS avec ZnO Contact ZnS avec SnO_2 dopé F (ZnS/ SnO_2 :F).

CONCLUSION

L'analyse structurale des films de ZnS déposés par la technique SILAR montre la formation des couches amorphe et polycristalline de structure hexagonale wurtzite.

La transmission optique diminue avec le nombre de cycles en général et le gap optique augmente avec le nombre de cycles et le temps de dépôt.

L'observation par microscopie optique et MEB pour les échantillons de ZnS déposé par la technique SILAR montre une couche compacte, homogène et continue.

Les analyses par EDAX montrent que nos couches sont composées de Zn et de S avec un rapport de $[\text{Zn}]/[\text{S}]$ égale à 1.75.

Le type de la conductivité électrique de nos couches est toujours de type n.

Les mesures $I(V)$ ont montré un comportement d'une hétérojonction de type p/n pour le dépôt des couches minces ZnS sur le CIS, et un comportement ohmique dans l'hétérojonction de type n/n+.

En conclusion, les films ZnS élaborés par la technique SILAR peuvent être des bons candidats pour des applications photovoltaïques.

RÉFÉRENCES

- Abderrahmane A., 2008. Élaboration d'une couche absorbante par SILAR pour la cellule solaire à base de CIS.
- Bellardj F., 2007. Étude et réalisation d'une couche absorbante CuInS par voie physique et chimique.
- Fathy N., Kobayashi R., Ichimura, M., 2004. Mater.Sci.Eng.B. 107, 271.
- Keenan W.A., Schneider C.P., Pillus C.A., 1971. Solid State Technol.14, 51-56.
- Athan H.M., Salunkhe P.V., Sankapal B.R., Lokhande C.D., 2001. Materials Chemistry and Physics. 72, 105-108.
- Pathan H.M., Lokhande C.D., 2003., Indian Academy of Sciences.

Sankapal B.R., Mane R.S., Lokhande C.D., 2000. *Materials Chemistry and Physics*. 63, 226-229.

Wenner F., 1915. *Bulletin of the Bureau of Standards*. 12, 469–478.

Remerciements

Je remercie beaucoup tous les membres de Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux (LMESM), USTO-MB, Algérie.