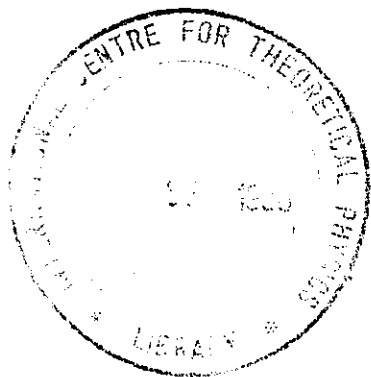




INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS

34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 460392;1

H4.SMR/193 -40

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".

(26 août - 11 septembre 1986).

"CONDITIONS DE DEPOT ET PROPRIETES STRUCTURALES
DES COUCHES MINCES DE Cd_{1-x}Zn_x DEPOSEES PAR
TRANSPORT EN PHASE VAPEUR".

D. Sayah, A. Belayachi (et M. Cadene)
Laboratoire de Physique des Matériaux
Rabat, Maroc

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

1

2

Conditions de dépôt et propriétés structurales de
couches minces de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ déposés par
transport en phase vapeur

+ J. SAYAH et A. Belayachi.
Laboratoire de Physique des
matériaux.
Faculté des Sciences - Rabat
Maroc

+ M. Cadène
USTL
Montpellier
France.

I. Introduction :

Les couches minces polycristallines de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ ont été préparées par différentes techniques (1-12). Dans ce travail nous présentons les propriétés structurales et les propriétés optiques des couches minces polycristallines de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ avec $0 \leq y \leq 0,3$ préparées par transport en phase vapeur.

II. Préparation

Les couches minces de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ ont été préparées par transport en phase vapeur (TPV). Cette technique consiste à transporter les vapeurs de CdS et de ZnS , après leur sublimation, par un courant d'azote pour se déposer sur des substrats en verre inclinés suivant des isothermes. Le dispositif de synthèse est représenté sur la fig 1.

Parmi les paramètres qui conditionnent le dépôt, on a retenu : les températures de sublimation, la température de

de dépôt et le débit du gaz.

Pour des températures de sublimation comprises entre 900 et 930°C pour CdS et entre 450 et 500°C pour ZnS , les couches déposées entre 450 et 400°C sont les mieux cristallisées et présentent une bonne homogénéité de composition et d'épaisseur. Cependant, des fluctuations de la vitesse de dépôt généralement de quelques microns par heure sont observées et sont peut être dues à des variations du débit du gaz au cours de la sublimation.

La concentration y en zinc croît lorsque la température de sublimation de ZnS croît et lorsque la température de dépôt est faible.

III. Analyse par diffraction X.

L'analyse par diffraction des rayons X des couches synthétisées, montre que toutes les couches pour lesquelles $0 \leq y \leq 0,3$ ont la structure wurtzite.

Pour CdS ($y=0$), le spectre de rayons X contient essentiellement la raie (002), ce qui confirme l'orientation préférentielle des cristallites qui présentent leur axe $\vec{c}$ perpendiculaire au plan du substrat.

Effet de la concentration en zinc :

Lorsque la concentration en zinc croît, on constate que la raie (002) n'éclaire plus et se déplace vers les grands angles.

Le déplacement de cette raie a pour conséquence la diminution du d paramètre d de la maille hexagonale en suivant la loi de Vegor fig 3, alors que son élargissement est le signe d'une diminution de la taille moyenne des cristallites.

Pour des concentrations en zinc supérieures à 20%, on observe une nette diminution de l'intensité de la raie (002) avec l'apparition des raies (100) et (101) fig 2. Ceci met en évidence une légère inclinaison des cristallites par rapport à la normale au substrat pour les concentrations en zinc élevées.

Effet de l'épaisseur :

Pour une même concentration en zinc, la largeur de la raie (002) diminue quand l'épaisseur des couches augmente. On en déduit donc que plus les couches sont épaisses plus les dimensions des cristallites sont importantes.

II - Morphologie :

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) de la tranche montre la croissance des cristallites à partir du substrat. Sur la photo n° 1 relative à une couche de CdS, les cristallites présentent une croissance colonnaire perpendiculaire au substrat en se terminant en surface par des pyramides non tronquées, leur taille augmente avec l'épaisseur.

L'observation au MEB de la surface des couches de CdS montre la présence de cristallites aplatis ayant la forme hexagonale photo 2. Leur taille diminue lorsque le pourcentage en zinc croît (photo 3).

..... les diffractions de rayons X.

On note aussi la présence de quelques défauts de cristallisation (cratères, aplatissements, etc...). Ces anomalies de surface sont à l'origine de la forte diffusion de la lumière par ces couches.

III - Propriétés optiques :

Cette étude consiste à déterminer les constantes optiques des couches de Cd_{1-x}Zn_xS préparées par transport en phase vapeur dans la zone de forte absorption ainsi que d'étudier l'effet de l'épaisseur et de la concentration en zinc sur ces constantes et sur le gap E_g .

Dans la zone de forte absorption (0,4 μ m - 2,5 μ m) les couches de Cd_{1-x}Zn_xS diffusent la totalité de la lumière incidente (courbes de réflexion totale et diffuse coïncident). Dans la zone proche infra-rouge (SIR), les courbes de réflexion totale ne présentent pas de franges d'interférences que si leur épaisseur est inférieure à 2 μ m.

On note également une augmentation brusque du coefficient de réflexion R au niveau du seuil d'absorption, c'est-à-dire lorsque le matériau commence à transmettre. Ce décrochement anormal du coefficient R a été observé sur des couches pulvérisées et évaporées au canon à électrons et atteint 15% pour des couches dont l'épaisseur est de 15 μ m.

Effet de l'épaisseur :

Sur la fig 4 nous constatons que lorsque l'épaisseur diminue de 8 à 2 μ m, le coefficient de transmission T subit une augmentation de 20 à 25% alors que le coefficient de réflexion diminue de 5 à 10% surtout dans la zone proche infra-rouge.

Effet de la concentration en zinc

Pour des couches de même épaisseur, une augmentation de la concentration γ en zinc passant de 0 à 8%, entraîne une légère augmentation des facteurs R et T fig (5).

Coefficient d'absorption :

A partir des coefficients R et T mesurés, nous avons tracé la variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$ fig (6).

Pour le cas ($\gamma=0$), le coefficient α varie fortement avec l'épaisseur ainsi, il est de 10^3 cm^{-1} à 10^4 cm^{-1} pour $\lambda = 0,51 \mu\text{m}$ ($h\nu = 2,43 \text{ eV}$) lorsque l'épaisseur dévart de $10 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$ (courbe 1 et 2).

Lorsque le pourcentage en zinc croît, pour une épaisseur constante, le coefficient d'absorption α varie très peu au voisinage du gap, l'influence du zinc se voit surtout sur le déplacement de la montée de la courbe d'absorption vers les énergies plus élevées (courbes 2 et 3). L'extrapolation à zéro des courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour différentes concentrations en zinc fig (7) montre ce déplacement vers les hautes énergies de la montée d'absorptivité indiquant ainsi une augmentation de la largeur de la bande interdite avec la concentration en zinc.

Sur le tableau suivant nous donnons quelques valeurs de E_g obtenues pour différentes concentrations en zinc. Les résultats d'autres travaux sont rappelés pour comparaison.

γ	$E_g(\text{eV})$	Références
0,00	2,41	Nos résultats
	2,40 2,39	(13) spray (5) évaporé
	2,42	(14)
	2,43 2,4	(15) (7)
	2,40	(16)
0,10	2,47	Nos résultats
	2,45 2,41	(17) (5)
	2,48	(6)
	2,51	(14)
	2,46	(16)
0,15	2,52	Nos résultats
	2,53	(8)
	2,49	(15)
	2,48 2,43	(17) (5)
0,20	2,55 2,55	Nos résultats
	2,54	(16)
	2,45	(5)
	2,50	(7)

B I B L I O G R A P H I E

- (1) : A.G. STANLEY, Appl. Sol. Stat. Sciences 5 (1975) 251
- (2) : M. SAVELLI and J. BOUGNOT, Solar Energy Conversion 31 (1979) 213.
- (3) : R. HILL, Sol. Stat. and Elect. Devices 2 (1978) 549.
- (4) : R. HILL, in T.J. Coutis edition, Active and passive of thin films devices, academic Press, London (1979).
- (5) : P. DOMENS, thèse de 3^{ème} cycle, Montpellier (1977).
- (6) : O.P. AGNIHOTRI and B.K. GUPTA, V.D. VANKAR, Jap. J. appl. Phys. 18 (1979) 317.
- (7) : A. BANERJEE, P. NATH, V.D. VANKAR, and K.L. CHOPRA, Phys. Stat. Sol. (a) 46 (1978) 723.
- (8) : J. DEFORGES, S. DURAND and P. BUGNET, thin solid film, 18 (1973) 231.
- (9) : S. DURAND, thin solid films 44 (1977) 43.
- (10) : D.B. FRAZER, and H.D. COOK, J. Vacc. Scien. Technol. 11 (1974) 56.
- (11) : I. YOUN, Thèse de 3^{ème} cycle, Dakar (1983).
- (12) : C.M. MBOW, thèse de 3^{ème} cycle, Dakar (1980).
- (13) : A. BANERJEE, R.S. DAS, A.B. GUPTA, A.P. THAKOOR, H.S. RANDAWA, K.L. CHOPRA, sol. stat. elect. 22 (1979) 497.
- (14) : M. KAK A., thèse de 3^{ème} cycle, Montpellier (1982).
- (15) : N.A. KESHAWALA et coll; 3rd. E.C. Phot. Solar energy conf. (Cannes - France) (1980) 787.
- (16) : E.A. DAVID, E.L. LIND, J. Phys. Chem. Sol., 29 (1968) 79.
- (17) : R.S. FIGELSON, A. NDIAYE, SY YIN et R.H. BUBE, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3162.

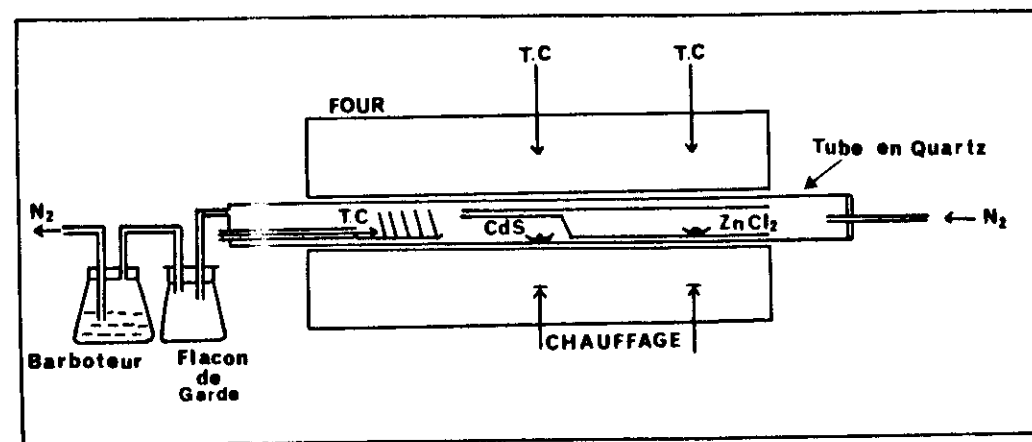


Fig 1 - Dispositif expérimental de synthèse des couches de $Cd_{1-y}Zn_yS$ par transport en phase vapeur.

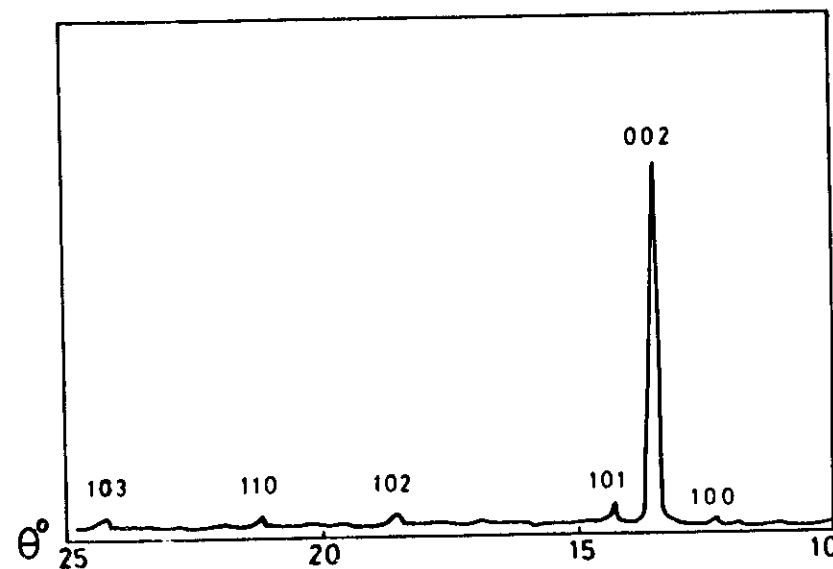


Fig 2 - Spectre de diffraction de rayons X d'une couche $Cd_{1-y}Zn_yS$ $y=0.2$.

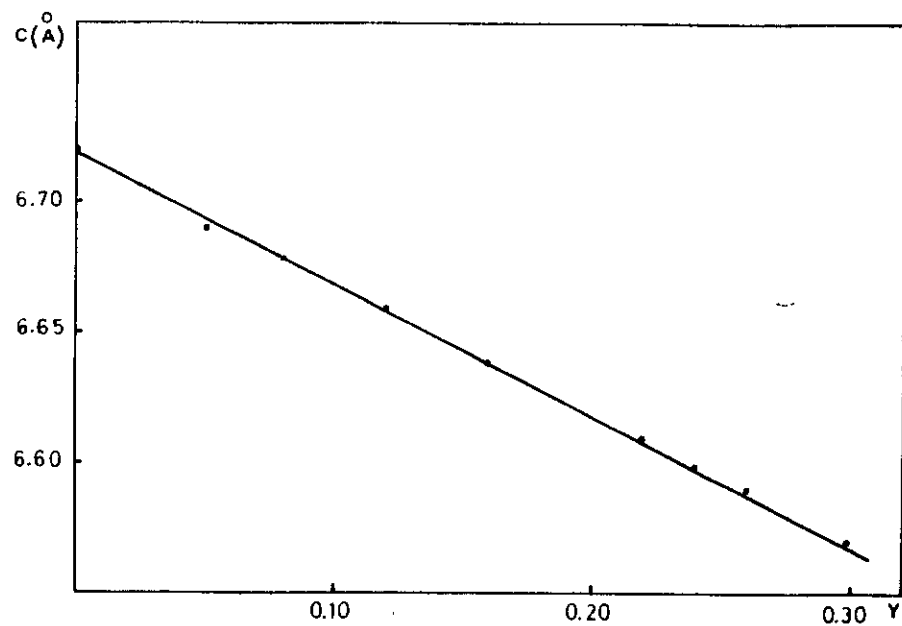


Fig 3 - Variation du paramètre c de la maille hexagonale avec la concentration Y en zinc.

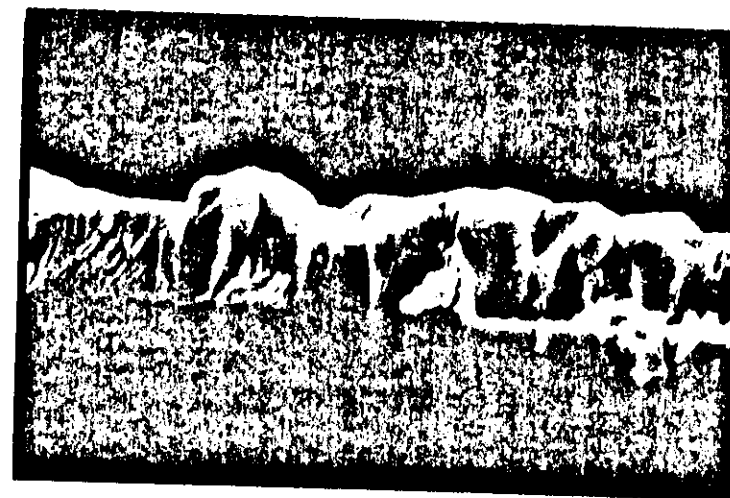


photo n° 1 - CdS

4 μm



photo n° 2 $\gamma = 5\%$

1 μm



photo n° 3 $\gamma = 12\%$

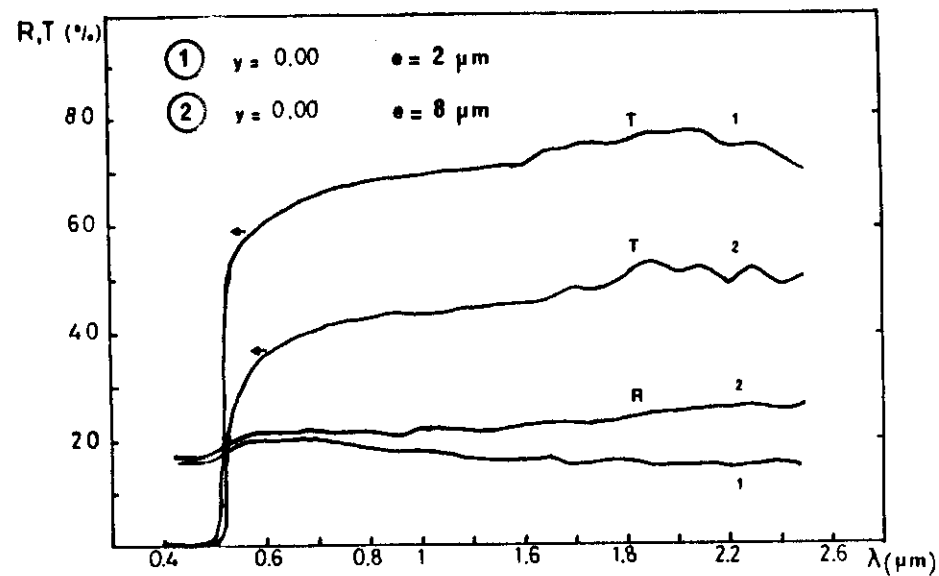


Fig 4- Influence de l'épaisseur sur la transmission et la réflexion totale pour $\gamma = 0.00$.

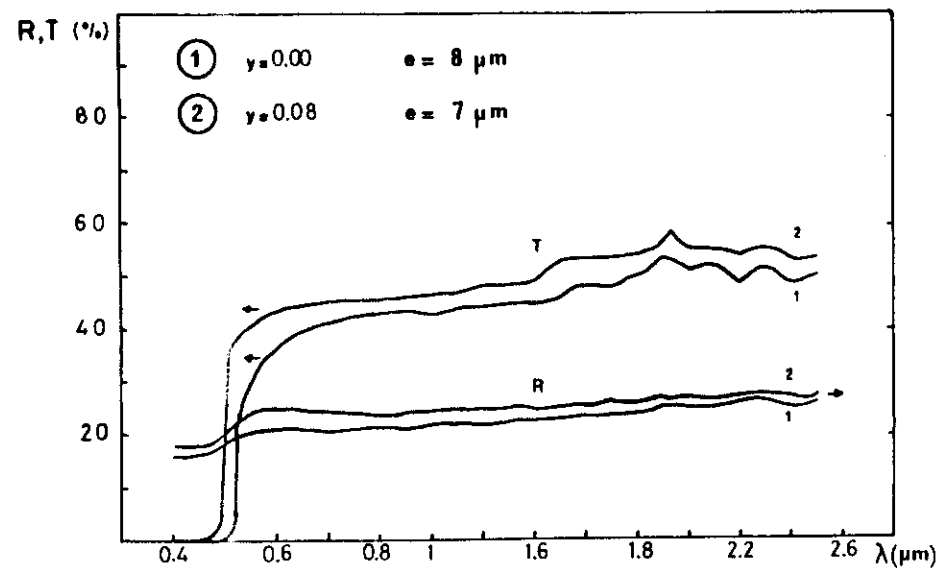


Fig 5- Influence de la concentration γ en Zinc sur la transmission et la réflexion totale.

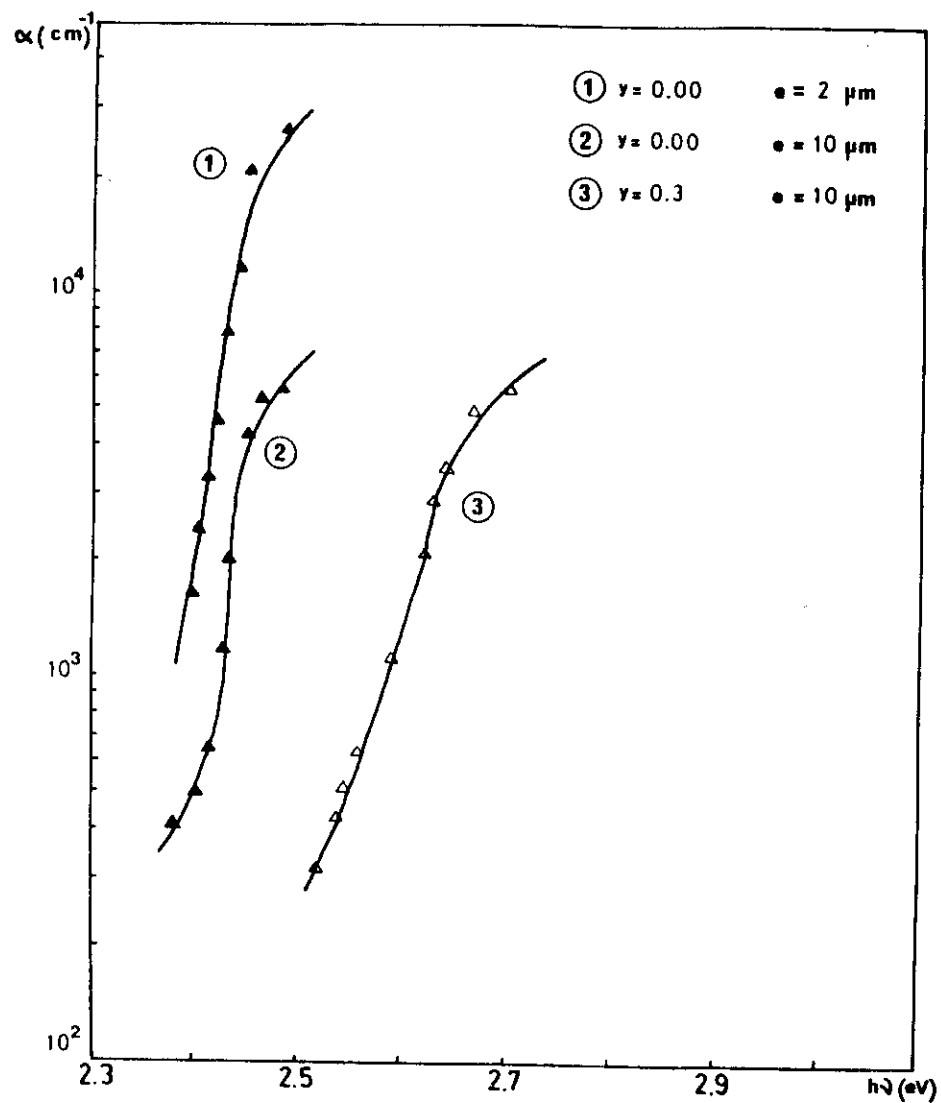


Fig 6- Variation du coefficient d'absorption α avec l'énergie du photon incident.

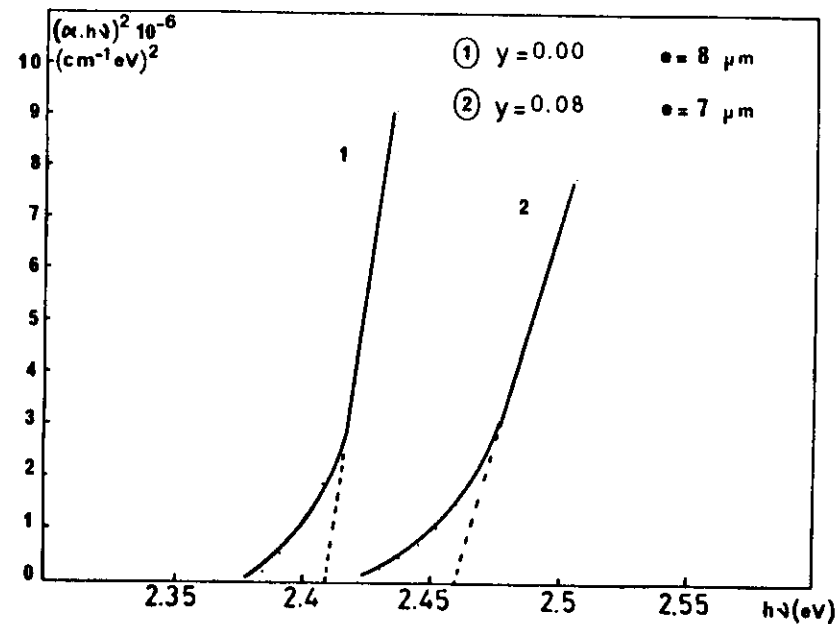


Fig 7- Evolution de l'absorptivité intrinsèque en fonction de l'énergie du photon incident pour $\gamma = 0,00$ et $\gamma = 0,08$.