

Université 20 août 1955 - SKIKDA
Faculté des Sciences
Département de Physique
Ref: D012117004D



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
كلية العلوم
قسم الفيزياء
المرجع: D012117004D

Année : 2017

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat en sciences

Spécialité Physique

Thème : Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées
par évaporation thermique pour des applications
photovoltaïques.

Présentée par :

Abdelhakim ZAIER

Devant le jury :

B. BOUDJEMAA	Professeur	Université de Skikda	Président
M. BENABDESSLEM	Professeur	Université d'Annaba	Examineur
N. BENSLIM	Professeur	Université d'Annaba	Examineur
K. KHOUNFAIS	Professeur	Université de Skikda	Examineur
A. MEFTAH	Professeur	Université de Skikda	Rapporteur

Dédicace

Je dédie ce modeste travail À :

Mon Cher Défunt Père,

Ma Mère,

Ma Femme et Mes Enfants,

Mon Frère et Mes Sœurs,

Tous les Membres de Ma Famille,

et

Tous Mes Amis

A. ZAIER

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interface (LRPCSI) de l'université 20 août 1955-Skikda. Je remercie Monsieur le Professeur **Fayçal DJAZI**, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli et mis à ma disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Je remercie mon Directeur de thèse, Monsieur **Ali MEFTAH**, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda, pour m'avoir encadré, pour sa patience et ses nombreux encouragements.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **Bouzid BOUDJEMAA**, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de thèse.

Je remercie Messieurs **Mohamed BENABDESLEM** et **Noureddine BENSLIM** Professeurs à l'université Badji Mokhtar d'Annaba pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie, Monsieur **Kamel KHOUNFAIS**, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du jury de thèse.

Je tiens à remercier également les personnes suivantes : le Professeur **Lounis CHEKOUR**, Directeur du Laboratoire de recherche Microstructures et Défauts dans les matériaux, le Docteur **Abdelhak AYAD** de l'université des frères Mentouri Constantine 3, le Docteur **Abdullah JABER** de l'université Taibah (Arabie Saoudite), le Professeur **A. CHELOUCHE** et le Docteur **F. BOUDJOUAN** de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, pour avoir mis à ma disposition des moyens matériels d'une grande utilité pour la concrétisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je cite, en particulier le Professeur **Mohamed Salah AÏDA de** l'université des frères Mentouri Constantine1 pour m'avoir aidé et conseillé tout au long de ces années, la Doyenne de la faculté de Technologie, Docteur **Nesrine AMOUCHI**, Mademoiselle **Nora ABDENOUR** et Monsieur **Karim DJILALI** pour avoir mis à ma disposition tous les produits chimiques nécessaires à la réalisation de ce projet.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : Les cellules photovoltaïques

I. 1	Les besoins en énergie.....	3
I. 2	Historique du photovoltaïque	5
I. 3	L'effet photovoltaïque	6
I. 4	Meilleur rendement de cellules solaires.....	7
I. 5	Les différentes générations de cellules solaires.....	8
I. 5. 1	Première génération	8
I. 5. 2	Deuxième génération	10
I. 5. 3	Troisième génération	13

CHAPITRE II : Propriétés fondamentales du ZnO et techniques de dépôt

II.1	Les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO)	20
II. 1. 1	Pourquoi le ZnO ?.....	20
II. 1. 2	Propriétés structurales.....	20
II. 1. 3	Propriétés optiques.....	23
II. 1. 4	Propriétés électroniques.....	24
II. 1. 5	Propriétés électriques.....	25
II. 1. 6	Propriétés piézoélectriques.....	27
II. 2	Les applications de l'oxyde de zinc.....	28
II. 2. 1	Les cellules solaires.....	28
II. 2. 2	L'optoélectronique.....	32

II. 2. 3	Les photodiodes.....	32
II. 2. 4	Les capteurs de Gaz.....	33
II. 2. 5	Transistor couche mince transparent à base de ZnO (TTFT).....	35
II. 3	Les méthodes d'élaboration du ZnO.....	37
II. 3. 1	Les méthodes de dépôt chimique	38
II. 3. 2	Les méthodes de dépôt physique.....	42

CHAPITRE III : Élaboration et Technique de caractérisation

III. 1	Le dispositif de dépôt (L'évaporation thermique)	49
III. 2	Procédés d'élaboration des couches minces	51
III. 2. 1	Préparation des substrats.....	51
III. 2. 2	Procédure de dépôt.....	51
III. 2. 3	Le recuit thermique.....	52
III. 3	Techniques de caractérisations.....	53
III. 3. 1	La caractérisation structurale.....	53
III. 3. 2	Mesures des propriétés optiques.....	57
III. 3. 3	Mesure de l'épaisseur par profilometrie de surface.....	60
III. 3. 4	Les mesures électriques.....	62

CHAPITRE IV : Résultats et Interprétation

IV. 1	Couches d'oxyde de zinc pur	65
IV. 1. 1	Propriétés structurales.....	65
IV. 1. 2	Propriétés optiques.....	68
IV. 1. 3	Propriétés électriques.....	71
IV. 2	Couches minces de ZnO:Al (Dopage type n).....	72
IV. 2. 1	Propriétés structurales.....	72
IV. 2. 2	Propriétés optiques.....	74

IV. 2. 3	Propriétés électriques.....	77
IV. 3	Couches minces de ZnO:Cu (Dopage type p)	79
IV. 3. 1	Propriétés structurales.....	79
IV. 3. 2	Propriétés optiques.....	81
IV. 3. 3	Propriétés électriques.....	84
Conclusion Générale.....		86
Références.....		89

INTRODUCTION GENERALE

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires de type couches minces (silicium amorphe et/ou microcristallin, CIGS, CIS, CdS, CdSe et CdTe).

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur ou dopé en aluminium ou en cuivre par évaporation thermique sur des substrats de verre à partir d'une poudre d'oxyde de Zinc (ZnO) suivie d'un recuit à différentes températures dans le but d'améliorer les propriétés physiques des couches pour les applications photovoltaïques. Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les couches obtenues : la DRX (Diffraction des Rayons X), la profilométrie de surface, la spectroscopie UV-Visible et la technique des quatre pointes.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre présente le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et les différentes générations existantes.

Le deuxième est consacré à la description des propriétés physiques de l'oxyde de zinc (structurale, optique et électrique), son application dans les domaines optoélectroniques et les différentes techniques de dépôts.

Le troisième décrit la technique de dépôt (l'évaporation thermique) et les méthodes de caractérisations utilisées.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons les résultats déduits des caractérisations structurales, optiques et électriques des échantillons analysés et leur interprétation.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui synthétise l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail.

CHAPITRE I

Les cellules photovoltaïques

I. 1. Les besoins en énergie :

Les besoins quotidiens en énergie sont devenus l'une des préoccupations les plus problématiques dans le monde moderne (Industrie, agronomie, besoins domestiques). La demande mondiale a considérablement augmenté au cours du dernier siècle, et encore plus actuellement. Avec l'amélioration des conditions de vie à travers la planète et le développement économique considérable de certains pays du continent asiatique, comme la Chine et l'Inde (**Figure I.01**), nous sommes face à une conséquence logique de "crise mondiale énergétique". Selon des études récentes, on s'attend à ce que la demande mondiale en énergie augmente d'environ 50% au cours des 25 prochaines années.

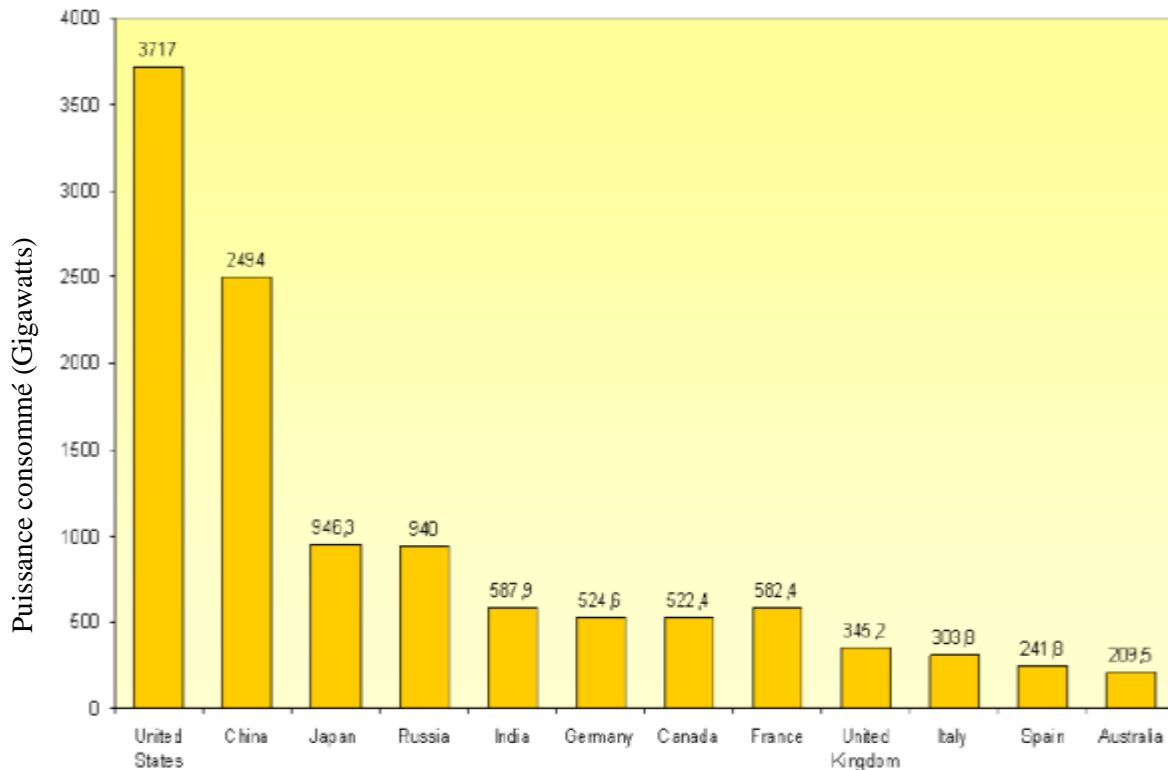


Figure I.01 : L'énergie totale consommée annuellement dans les plus grands pays de la planète.

Il existe deux sources d'énergie principales sur la terre : l'une est appelée énergie classique ou traditionnelle, car elle provient de ressources naturelles tels que (le pétrole, le charbon, l'huile et le gaz naturel), tandis que l'autre est appelée énergie renouvelable qui provient directement ou indirectement de sources renouvelables (comme l'énergie solaire, la biomasse, l'énergie éolienne et l'énergie hydroélectrique).

Les sources d'énergie traditionnelles (pétrole, charbon, gaz naturel) ont joué un rôle important dans la révolution industrielle humaine jusqu'à maintenant. Actuellement environ 90% de l'énergie mondiale est produite par l'énergie classique. Ces carburants engendrent des problèmes environnementaux tels que la pollution d'air atmosphérique, le réchauffement climatique et l'effet de serre. Notons que 57% des pollutions de gaz à effet de serre sont dus à la production et à la consommation de l'énergie [Sol 1998].



Figure I. 02 : Pollution de l'air dans un pays développé.

Aujourd'hui, en plus des problèmes environnementaux mondiaux, toutes les énergies de sources classiques sur la terre seront épuisées dans un avenir proche. Pour ces raisons, les spécialistes cherchent d'autres sources d'énergie et plus particulièrement les énergies propres et renouvelables.

I. 2. Historique du photovoltaïque :

En 1839, le physicien français Edmond Becquerel, fils d'un autre grand physicien Antoine Becquerel, découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide. C'est l'effet photovoltaïque. En 1883, l'américain Charles Fritts a développé la technologie photovoltaïque la première fois en utilisant le sélénium avec une couche mince d'or comme jonction p-n. Albert Einstein a publié une explication théorique de l'effet photovoltaïque en 1904, qui lui a valu le prix Nobel en 1923 [Kaz 1970]. À cette époque, un savant polonais du nom de Jan Czochralski a commencé à développer une méthode pour produire des cristaux parfaits de silicium. Entre 1940 et 1950, ce processus a été utilisé largement pour fabriquer la première génération de photovoltaïque à base de silicium. Par la suite en 1954, trois chercheurs américains C. S. Fuller, G. L. Pearson et M. B. Prince, ont annoncé la mise au point d'une cellule photovoltaïque à haut rendement pour alimenter les satellites.

Après les crises successives du pétrole à partir de l'année 1970, où le prix du baril a été multiplié par trois, les efforts ont été décuplés pour améliorer le rendement de cellules solaires pour l'utilisation quotidienne. En 1973, la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques a été construite à l'Université de Delaware. Ensuite en 1983, la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie. L'énergie solaire commence alors à se développer considérablement dans le monde car elle répond particulièrement bien aux enjeux sociétaux : raréfaction des gisements fossiles et nécessité de lutter contre le changement climatique. L'énergie solaire est illimitée, abandonnée partout dans le monde et ne produit ni déchet, ni gaz à effet de serre.

I. 3. L'effet photovoltaïque :

Le mécanisme de fonctionnement des cellules solaires basé sur l'effet photovoltaïque permet la conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette variation d'énergie se déroule en trois étapes :

- Absorption de l'énergie de photon,
- Séparation des charges.
- Collection de charges.

Sous l'effet d'un rayonnement lumineux incident, les électrons des bandes de valence du semi-conducteur vont pouvoir passer dans la bande de conduction et devenir libres. Ce phénomène va engendrer, au sein de la structure du semi-conducteur, la création de paires électron-trou. Celles-ci, sous l'effet de la barrière de potentiel, vont s'accumuler sur chacune des faces extérieures des zones P et N. Ainsi, une ddp entre les faces extérieures de la jonction est créée. La photopile est prête à fonctionner.

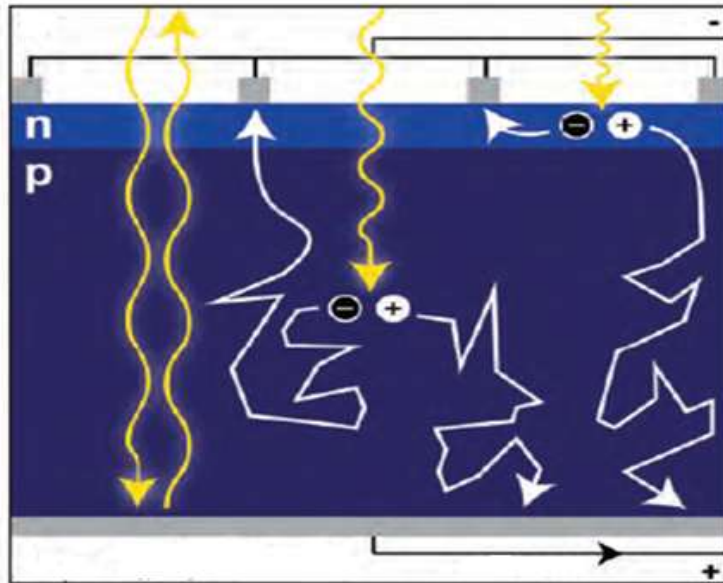


Figure I.03 : Sous l'effet de l'énergie de photon (énergie solaire), les porteurs de charge excités sont repoussés sur les bords de la cellule. Ce qui entraîne la création d'une tension à l'extérieur.

I. 4. Meilleur rendement de cellule solaire :

Les développements technologiques dans le domaine de l'énergie photovoltaïque se font à travers plusieurs filières et sont incessants depuis 1970 (**Figure I.04**). Sur la base de l'histoire des cellules solaires et de la génération des différentes cellules solaires, il est noté qu'il y a un énorme progrès dans l'efficacité de la cellule solaire.

Des cellules solaires à haut rendement sont intéressantes pour diminuer le coût de l'énergie solaire. La **Figure I.04** illustre les meilleurs rendements de cellule en laboratoire obtenus pour divers matériaux et technologies. La meilleure efficacité théorique de cellule solaire actuellement (46% environ), a été obtenue par l'équipe Frank Dimroth [**Dim 2014**], Institut Fraunhofer pour les Systèmes Énergétiques Solaires (Fraunhofer ISE) en collaboration avec la Soitec et le CEA-LETI de France. C'est une cellule solaire à base de semi-conducteur multi-jonctions III-V (GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs) avec le system photovoltaïque concentré (CPV).

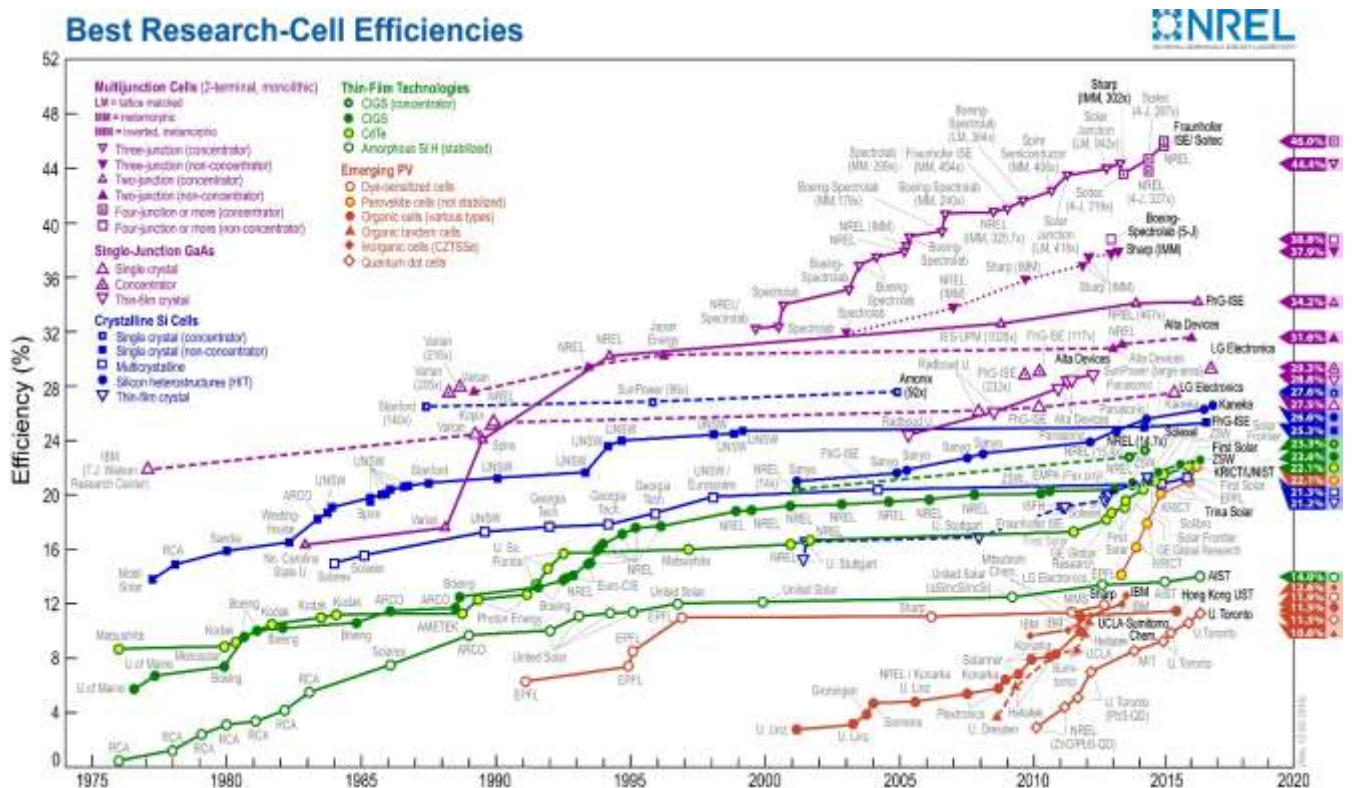


Figure I. 04 : Chronologie des performances des cellules photovoltaïques en fonction de la technologie source [**Nre 2016**].

I. 5. Les différentes générations de cellules solaires :

Selon la classification de M. A. Green. [Gre 2000] il y a trois grandes catégories de cellules solaires (première, deuxième et troisième génération). Sa classification est basée sur la nature du matériau, l'efficacité maximale accessible et le coût de chaque type.

I. 5. 1. Première génération :

Les cellules de première génération sont composées de jonction (p-n) de grande dimension. Ces cellules sont habituellement fabriquées à l'aide de silicium monocristallin ou polycristallin. Elles représentent actuellement 99% du marché des modules photovoltaïques comme le montre la **Figure I.05**. Le silicium, élément très abondant sur terre, est parfaitement stable et non toxique.

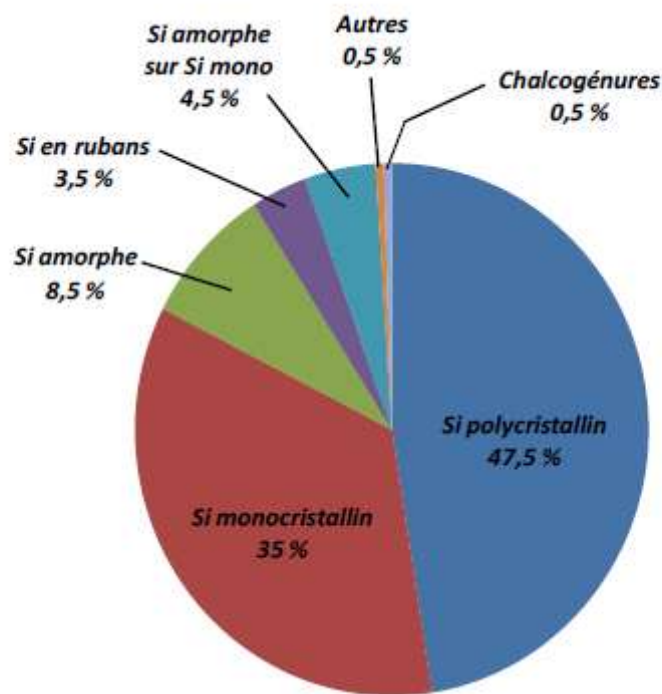


Figure I. 05 : Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque [Goe 2003].

Les plus anciennes cellules utilisées en raison de leur haute efficacité sont :

➤ **Les cellules solaires à base de silicium monocristallin :**

Le silicium monocristallin est fabriqué suivant le procédé de Czochralski. Le coût de ces cellules solaires sous forme de wafers de silicium monocristallin est élevé. Le rendement de ces cellules à base de silicium monocristallin varie entre 19 et 23% en laboratoire (entre 12 et 16% en industrie) [Kan 2014, Rot 2014]. Par contre dans les conditions de faible éclairage, le rendement est très faible. Ce type de cellules est largement utilisé pour alimenter les calculatrices, certaines maisons privées et les façades des bâtiments par exemple.

➤ **Les cellules solaires à base de silicium polycristallin :**

Le silicium polycristallin est produit à partir de lingots carrés de silicium fondu soigneusement refroidi et solidifié. Ces cellules de silicium polycristallin sont moins chères à produire que les cellules monocristallines. Le rendement (8 à 10%) avant 1980 est actuellement de 16 à 17 % pour des grandes plaquettes de 200 cm². Il s'agit de la technologie la plus présente dans le marché des cellules photovoltaïques car elle allie à la fois les rendements de conversion élevés et un coût de production faible par rapport aux cellules à base de silicium monocristallin.

➤ **Les cellules à base de silicium ruban :**

Le ruban de silicium mince est une solution pour la fabrication à l'avenir de cellules solaires. Il est produit par une méthode appelée RST (Rapid Storage Technology) (Figure I. 06). Les couches minces produites par cette technique ont une épaisseur comprise 60 et 120 µm et une largeur de l'ordre de 5 à 6 cm. Ces cellules flexibles ont un rendement comparatif au silicium cristallin et sont moins chères. Les panneaux solaires commercialisés à base de ruban de silicium ont des rendements de l'ordre de 13 à 14%, tandis que ceux réalisés en laboratoires ont un rendement de 18 à 19%.

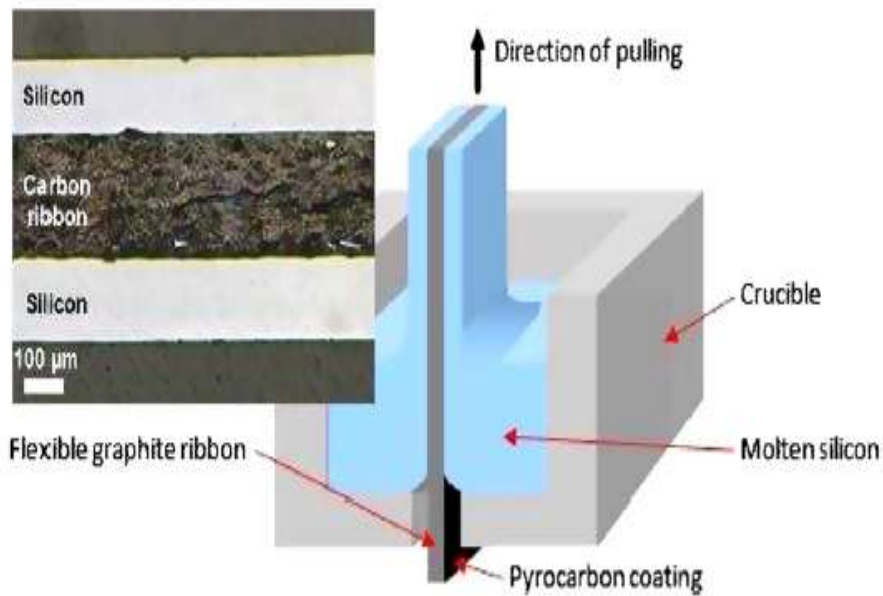


Figure I. 06 : Schématisation de la méthode RST pour la croissance de ruban et la structure de silicium ruban [Der 2012].

I. 5. 2. Deuxième génération :

Cette génération est absolument moins chère à fabriquer que les cellules de première génération. Les cellules de seconde génération les plus réussies sont :

➤ Les cellules à base de silicium amorphe

David Carlson and Christopher Wronski sont les premiers à avoir publié un article en 1976 sur les cellules solaires à base de silicium non cristallin (amorphe) avec un rendement de 2%. Un rendement de 13,4 % est atteint actuellement en laboratoire et 6 à 10 % pour les cellules commercialisées. Des recherches ont été effectuées pour améliorer les propriétés du silicium amorphe. Les propriétés opto-électriques, par exemple, ont été améliorées en liant l'hydrogène au silicium déposé dans le plasma [Sch 2003]. Cette nouvelle structure est appelée silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Le silicium amorphe est attrayant car il absorbe la lumière solaire plus fortement que le silicium cristallin ou polycristallin. Une couche très mince de silicium amorphe

est suffisante pour absorber la lumière du soleil. Le silicium amorphe peut être fabriqué à basse température sur des substrats peu coûteux. Une fois déposé sur certains substrats, le produit peut être léger et flexible, caractéristique importante pour de nombreuses applications. Par rapport à d'autres types de technologies photovoltaïques à couches minces présentant un rendement comparable, les cellules à base de silicium amorphe ne contiennent pas de matières toxiques comme le cadmium dans les cellules photovoltaïques de type CdTe ou une grande quantité de métal coûteux tel que l'indium dans les cellules de type CIS.

➤ Les cellules à base de cadmium

Les CdS, CdSe et CdTe sont des matériaux particulièrement adaptés au photovoltaïque à couches minces. Ces cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) se sont considérablement développées. La première cellule CdS/CdTe fabriquée par Bonnet et Rabenhorst en 1972 avait un rendement de 6%. En 2016, le rendement de ces cellules a été amélioré par des chercheurs de NREL et a atteint 22%. La valeur de la bande d'énergie interdite de 1,45 eV du CdTe est idéalement adaptée au spectre solaire [Mul 2007]. Mais, les problèmes de toxicité associés à l'utilisation du cadmium freinent les tentatives de développement de cette filière.

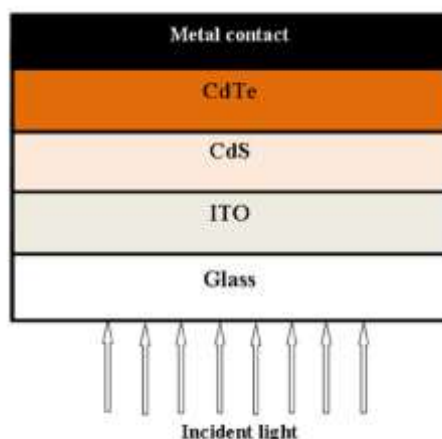


Figure. I. 07 : Schéma d'une structure de cellule solaire à base de Cd/CdTe [Moh 2013].

➤ **Les cellules à base de chalcopyrite (CIGS, CIS) :**

Le CIGS est un matériau semi-conducteur de structure chalcopyrite composé de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium. Avec un coefficient d'absorption 100 à 1000 fois plus grand que celui du silicium cristallin, le CIGS et le CIS sont des matériaux très prometteurs pour la réalisation de cellules solaires [Mul 2007]. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires de type $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})(\text{Se},\text{S})_2$ ont récemment atteint des rendements de conversion de 18,8% en laboratoire [Gre 2008]. Malgré les difficultés pour maîtriser cette filière à grande échelle, un rendement de 21,1 % a été atteint dans l'industrie par ZSW [Mul 2010]. La **Figure I.08** montre la structure d'une cellule solaire formée de couches minces CIGS.

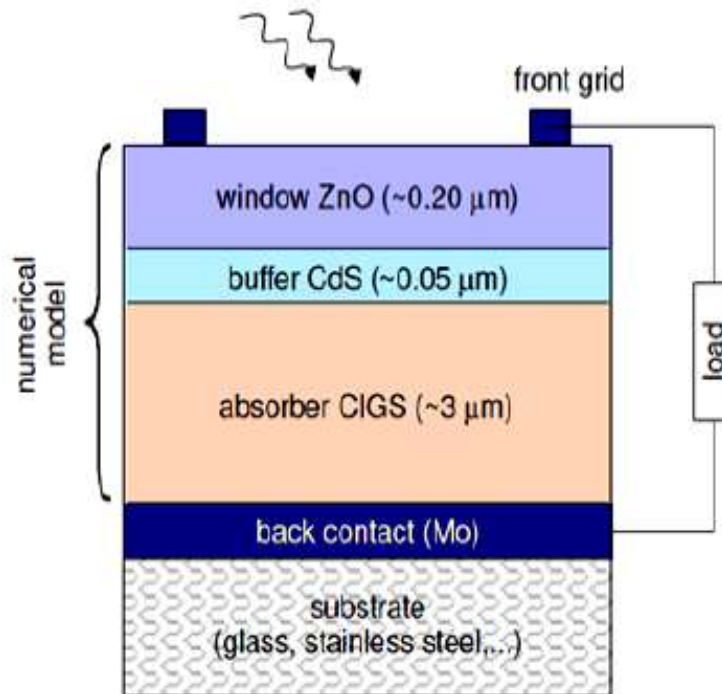


Figure I.08 : Schéma de structure d'une hétérojonction CIS/CdS

Pour le CIGS, le contact arrière est en molybdène, matériau le plus souvent utilisé, a une épaisseur de 0,5 à 1 micromètre. Le molybdène est généralement pulvérisé sur du verre. L'absorbeur CIGS est déposé sur le molybdène. La production principale de paires (électron-trou) a lieu dans l'absorbeur CIGS d'épaisseur de l'ordre de 2 à 4 μm . Le processus est suivi par un dépôt de bain chimique (CBD) pour produire une couche tampon de sulfure de cadmium. Ce qui améliore le réseau entre l'absorbeur et la couche de ZnO. Une couche d'oxyde de zinc intrinsèque (i-ZnO) est superposée au-dessus du CdS, avant le dépôt de la couche transparente de la fenêtre de l'oxyde conducteur. Une couche de ZnO dopée à l'aluminium peut être déposée sur du ZnO pour améliorer la conductivité.

I. 5. 3. Troisième génération :

Principalement, les technologies de troisième génération visent à améliorer la mauvaise performance électrique de la deuxième génération de technologies de couches minces, et de garder le faible coût de production.

➤ Les cellules photovoltaïques à concentration (PVC) :

Un système photovoltaïque à concentration (PVC) convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique de la même manière que la technologie photovoltaïque classique, mais en utilisant un système optique (lentille ou miroir parabolique) en avant de la cellule pour focaliser une grande lumière solaire sur chaque cellule et obtenir un rendement maximal.

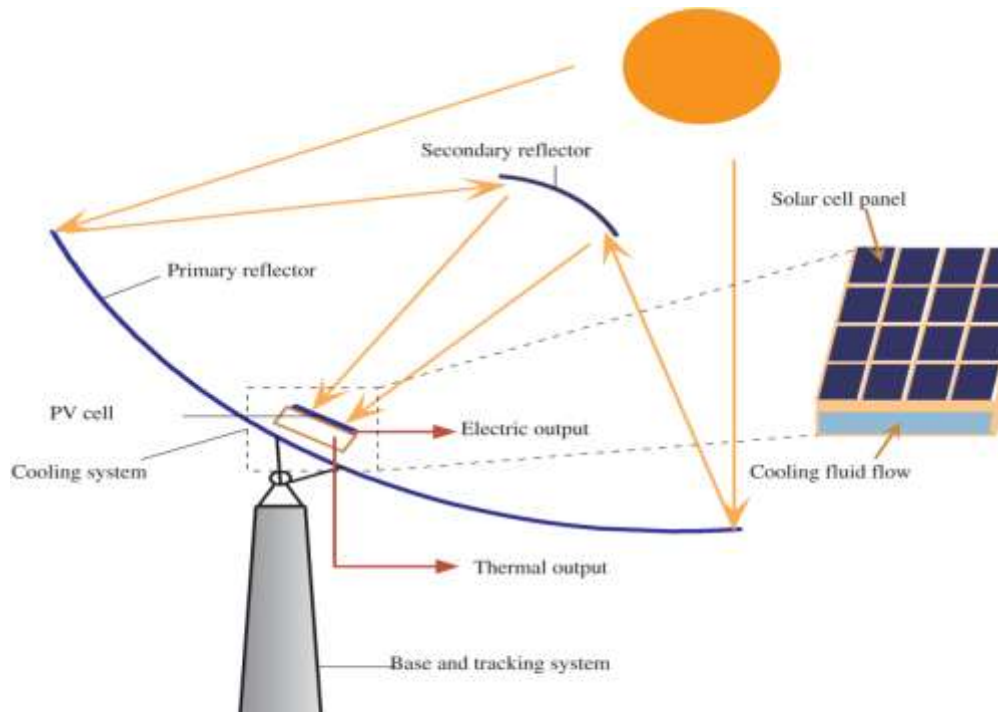


Figure I.09 : Cellules photovoltaïques à concentration [Xu 2014].

Il existe plusieurs modèles PVC, de facteur de concentration différents : le photovoltaïque à faible concentration (LPVC) et le photovoltaïque haute concentration (HPVC). Les cellules CPV utilisent généralement des semi-conducteurs III-V à jonction multiple ayant une grande réactivité sur une large gamme de longueurs d'onde variant de 300 à 180 nm. Ce qui se traduit par des rendements supérieurs à 40% [Cot 2009, Moh 2015].

➤ **Les cellules solaires multi-jonctions :**

Les cellules solaires multi-jonctions à semi-conducteurs composés III-V sont perçues comme une réussite technologique pour fournir des cellules solaires à haut rendement pour les applications spatiales. Bien que leur rendement soit plus élevé parmi toutes les technologies photovoltaïques concurrentes, leur coût élevé a été le principal obstacle pour les applications terrestres.

Cette technologie est basée sur l'utilisation de plusieurs cellules de bandes interdites différentes (**Figure I.10**), chacune optimisée pour absorber une partie différente du spectre solaire. Jusqu'à présent, les cellules solaires à base de multi-jonctions (III-V) sont les plus efficaces du monde. Ce type de cellule solaire atteint un rendement de 46 % grâce à un système de concentration de lumière dans des conditions de laboratoire (**Figure I.04** et **Figure I.09**) [**Dim 2016**]. Un meilleur rendement de ce dispositif peut être obtenu en utilisant 4 multi-jonctions différentes en série : GaSb/GaInAs/GaAs/AlGaInP (**Figure I.10**).

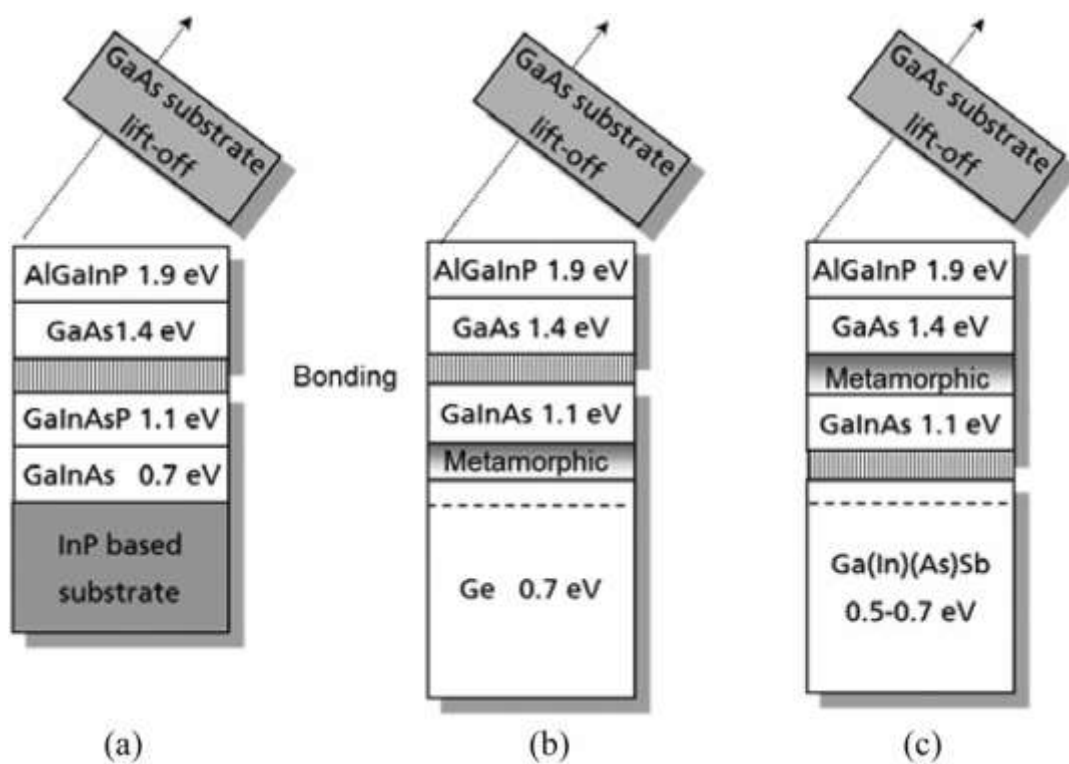


Figure. I.10 : Cellules solaires de quatre jonctions (III-V) sur différents substrats :
 (a) basée sur InP, (b) basée sur Ge et (c) basée sur GaSb [**Dim 2016**].

➤ **Les cellules nanocristallines à colorant :**

Des cellules solaires sensibilisées par des colorants ont été découvertes 1991 par Michael Grätzel et al. [Grä 1991]. Ces cellules appelées également "cellules **Grätzel** " sont des cellules photo-électrochimiques qui utilisent la photo-sensibilité des oxydes semi-conducteurs mésoporeux à large bande interdite. La **Figure (I.11)** schématise une cellule solaire sensibilisée au colorant.

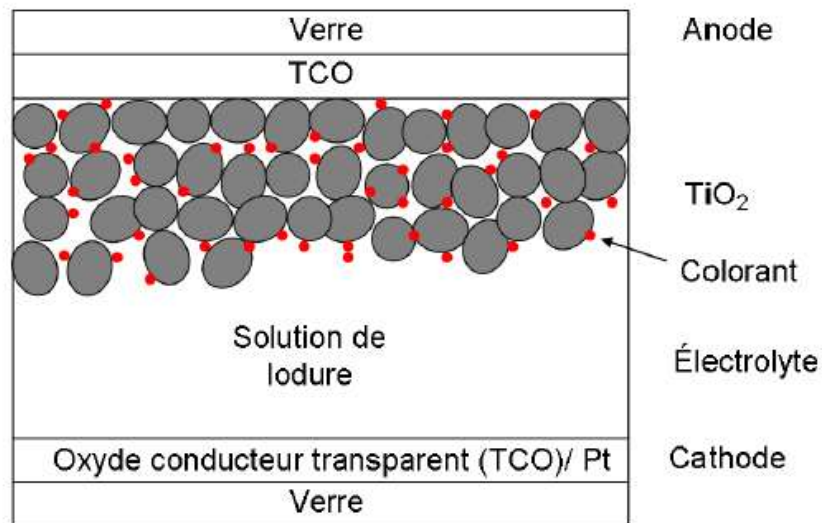


Figure I. 11 : Schéma d'une cellule photovoltaïque de Grätzel [Grä 2005].

Les cellules de Grätzel sont constituées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique (TCO). Des tests de stabilité effectués montrent que la durée de vie de ces cellules est de 20 ans. Cependant, à cause de fuites possibles de l'électrolyte liquide, celui-ci est remplacé par des électrolytes solides pour lesquels les rendements chutent alors à 6,7 % [Uri 2008].

➤ **Les cellules organiques :**

Les cellules organiques (PVO) est un dispositif photovoltaïque à base de molécules et de polymères organiques conjugués, comme le polyphénylène vinylène, la phtalocyanine de cuivre et les fullerènes de carbone [May 2007].

L'effet photovoltaïque à base organique a été signalé la première fois en 1958 par Kearns et Calvin [Kea 1958]. Leur dispositif constitué d'un revêtement en phtalocynine de magnésium (MgPh) avec un film mince de tétraméthyl p-phénylènediamine oxydée à l'air, a donné une tension de sortie maximale de 200 mV et une puissance de 3×10^{-12} W. Mais le véritable succès dans ce domaine est la proposition par Tang et al. [Tan 1986] 1986 d'une cellule photovoltaïque organique à hétérojonction avec un rendement de conversion de puissance d'environ 1%. Le rendement de conversion énergétique le plus élevée du VPO obtenu jusqu'à présent, pour une cellule à base de polymère est environ de 10,6 % (Figure I.12).

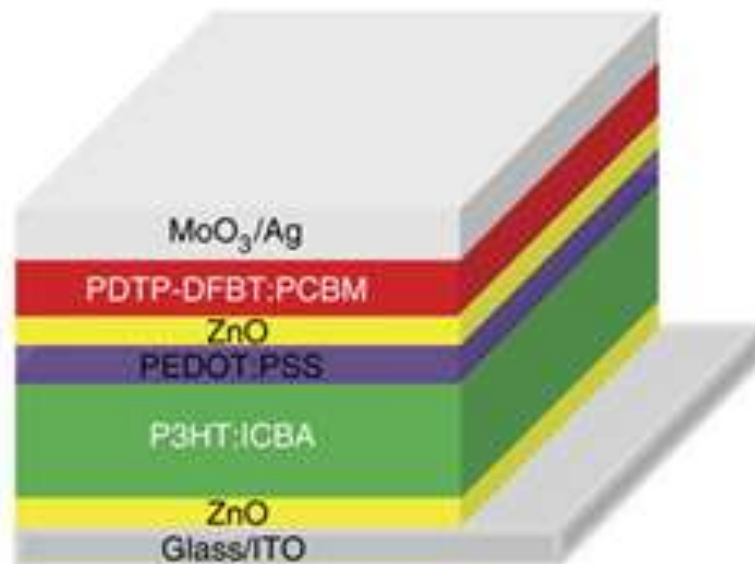


Figure I. 12 : Une cellule solaire à base de polymère de rendement de 10,6% [You 2013].

Les points forts et les principaux avantages du VPO par rapport aux autres technologies concernent deux domaines : la disponibilité des matériaux et le faible coût de fabrication.

Du point de vue matériau, PVO utilise une grande variété de matériaux synthétisés qui peuvent être traités dans l'air, à température ambiante et sur des substrats de matériaux recyclables [Kla 2006, Sun 2008]. Le coefficient d'absorption des semi-conducteurs organiques, relativement forts habituellement au-dessus de 10^5 cm^{-1} , Ces matériaux organiques ne sont pas dangereux pour l'environnement. Ils sont disponibles en très grande quantité et sont moins coûteux [Bag 2014]. D'un point de vue fabrication, le coût de fabrication est très faible par rapport aux autres cellules, surtout pour des grandes surfaces, De plus, leurs propriétés peuvent être adaptées et modifiées pendant l'élaboration (température, débit, pression,..etc).

Le coût élevé de fabrication des cellules solaires à base de silicium, a orienté les recherches sur d'autres types de cellules moins coûteuses. C'est dans cette optique que nous avons entrepris cette étude sur les couches minces de ZnO élaborées par évaporation thermique pour des applications photovoltaïques.

CHAPITRE II

**Propriétés fondamentales du ZnO et
techniques de dépôt.**

II. 1. Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) :

II. 1. 1. Pourquoi le ZnO ?

Comme la plupart des types de semi-conducteurs à large bande d'énergie interdite, l'oxyde de zinc (ZnO) a d'abord été étudié dans les années 1970 avant d'être délaissé par la microélectronique. Toutefois, depuis une dizaine d'années, un important effort de recherche a été relancé sur l'étude de ZnO pur ou dopé. Dernièrement la commission européenne a classé la nanopoudre de ZnO parmi les principaux nanomatériaux les plus commercialisés durant le période 2006-2014. L'oxyde de zinc (ZnO) possède d'excellentes propriétés structurales, électriques et optiques, qui lui confèrent un statut de candidat potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines. D'ailleurs, son faible coût et sa disponibilité à la surface de la terre y contribuent. Dans le domaine de l'optoélectronique, l'oxyde de zinc se présente comme un excellent émetteur de lumière dans le bleu/ultra-violet (UV), notamment grâce à sa grande valeur d'énergie de bande interdite. On retrouve ainsi le ZnO sous diverses formes, matériau massif ou poudre. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'oxyde de zinc en couches minces.

II. 1. 2. Les propriétés structurales :

➤ La structure cristalline :

Le ZnO est connu sous trois structures cristallographiques : La structure cubique Rocksalt, la structure blende, et la structure hexagonale (Würtzite) [kim 2004]. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type Würtzite, appartenant à la classe 6 mm [Sté 2003]. Cette structure (Würtzite) est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure II. 1).

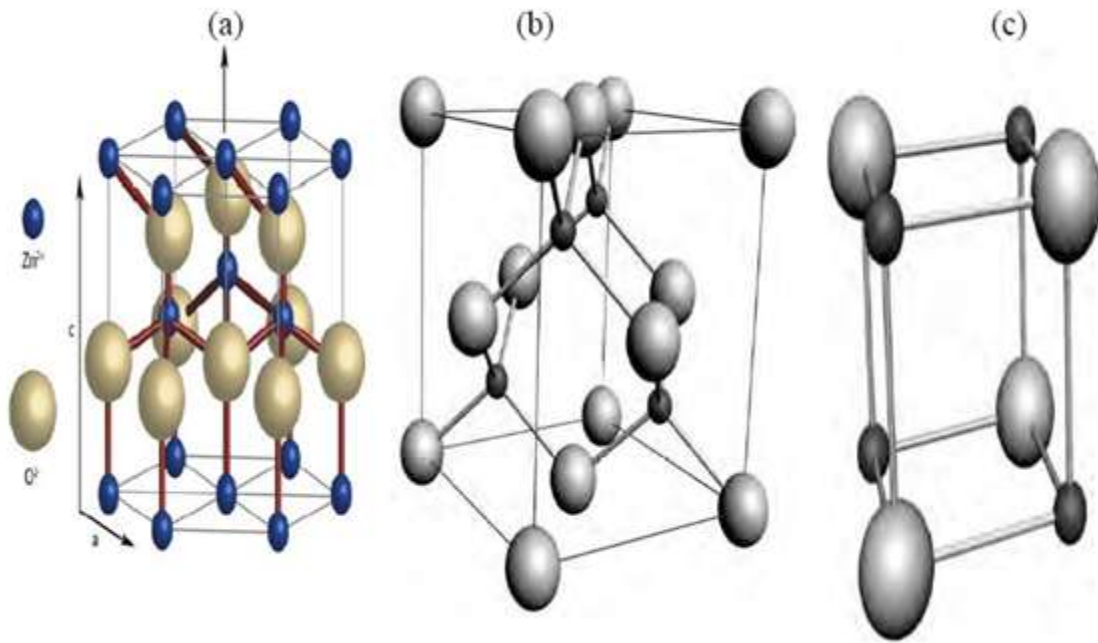


Figure II.1 : Différentes structures cristallines de ZnO: (a) Würtzite (b) zinc blende (c) cubique Rock salt.

➤ **Les paramètres de maille :**

Les paramètres de maille élémentaires sont : $a = b = 0,3296$ nm, $c = 0,52069$ nm et le rapport $c/b = 1,606$. L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b . La maille élémentaire est constituée donc de :

- ▶ Deux atomes de Zinc (Zn) occupant les sites $(0, 0, 3/8)$, $(2/3, 1/3, 7/2)$.
- ▶ Deux atomes d'oxygènes (O) occupant les sites $(0, 0, 0)$, $(2/3, 1/3, 1/2)$.

Les propriétés physiques de ZnO à structure hexagonale [kim 2004] sont reportées dans le **Tableau II. 1**.

Propriétés	Valeurs
Paramètres de maille à 300 K	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
c_0/a_0	1,602 (1,633 structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g/cm ³
Phase stable à 300°C	Wurtzite
Point de fusion	1975 °C
Conductivité thermique	1,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire	$a_0 : 6,5 \times 10^{-6}$, $b_0 : 3 \times 10^{-6}$

Tableau II. 1 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite [kim 2004].

Plusieurs auteurs ont étudié les propriétés structurales des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) préparées par différentes méthodes [Moh 2012, Aag 2008].

➤ **La morphologie :**

La texture est la distribution statistique des orientations des grains. C'est une caractéristique importante de la microstructure des films polycristallins qui joue un rôle essentiel dans les propriétés électriques, optiques et mécaniques,... Les couches minces se présentent fréquemment sous trois types de structure :

1. La texture aléatoire (random texture) : quand les grains ne présentent pas d'orientation.
2. La texture fibreuse (fibre texture) : caractérisée par un axe cristallographique du film perpendiculaire au support avec un degré de liberté de rotation autour de l'axe privilégié.
3. L'épitaxie (in-plane texture) sur des supports monocristallins : l'alignement en épitaxie fixe les trois axes du grain par rapport au substrat.

Les orientations de couches minces déposées dépendent de plusieurs paramètres telles que : La température du substrat, la durée de dépôt, la concentration molaire du précurseur et la température de recuit. Panda et al [Pan 2012] ont étudié l'effet de la température de recuit sur la texture des couches. Ils ont remarqué que la rugosité de la surface augmente avec l'augmentation de la température de recuit.

II. 1. 3. Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc (ZnO) possède des propriétés optiques très intéressantes du point de vue optoélectronique. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI intrinsèque avec un gap direct de 3.37 eV à la température ambiante. Cette valeur supérieure à celle des semi-conducteurs classiques (Tableau II.2).

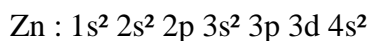
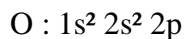
Matériau	Énergie de la bande interdite (eV)	Énergie de l'exciton (meV)
ZnO	3.37	60
Si	1.12	15
ZnSe	2.7	22
ZnTe	2.25	< 20
AsGa	1.41	4.2

Tableau II. 2 : L'énergie de la bande et de l'exciton pour différents matériaux semi-conducteurs.

La valeur du gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). C'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers). De plus, l'avantage le plus important des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) est l'énergie de liaison à exciton élevée (60 meV). Cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton et donc de l'état excité. L'énergie exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semi-conducteurs classiques (**Tableau II.2**). Ce qui est en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine des technologies du laser [**Mes 2011**].

II. 1. 4. Les propriétés électroniques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à gap direct. Les structures de bandes 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 ZnO. La **Figure II. 2** montre le diagramme de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc. Cette figure montre également que le ZnO possède un gap direct qui lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3 eV [**Sri 1998**].

type n. La majorité des travaux de la littérature portent essentiellement sur des éléments du groupe IIIA, comme le bore (B), l'aluminium (Al) [Gon 2010], le gallium (Ga) [Kyu 2013] et l'indium (In) [Ji 2010]. La concentration d'électrons résiduelle observée dans la littérature est généralement beaucoup plus élevée, de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} et des résistivités inférieures à $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Dopage p :

Le dopage p de ZnO reste pour l'instant le verrou technologique majeur de la filière visant à réaliser des dispositifs électroluminescents avec des structures intégralement réalisées à base de ZnO. Plusieurs raisons sont invoquées pour expliquer les difficultés d'obtenir un dopage et une conductivité de type p :

- Les phénomènes d'auto-compensation des accepteurs par des défauts natifs de type n qui possèdent une faible énergie de formation tels que le Zinc interstitiel (Zn_i) ou la lacune d'oxygène (V_0) [Lan 2007, Jan 2007].
- La présence d'impuretés résiduelles de type donneur en concentrations importantes, liées aux procédés de croissance du ZnO et de la métallurgie du zinc, qui peuvent induire des niveaux donneurs proches de la bande de conduction du ZnO, tels que l'hydrogène (H), l'aluminium (Al), le lithium (Li) ou le gallium (Ga) [San 2010].
- La faible solubilité des dopants potentiels est également une difficulté supplémentaire à la formation d'une quantité suffisante d'accepteurs permettant d'obtenir une conductivité de type p surtout lorsque le matériau présente un dopage résiduel important de type n [Van 2009].

La méthode la plus simple pour produire un semi-conducteur ZnO de type p, consiste à substituer le cation (Zn^{2+}) de la colonne II par une impureté de la colonne I (Colonne IA : H, Li, Na, K, Rb, Cs et colonne IB: Cu, Ag, Au), ou à substituer l'anion (O^{2-}) de la colonne VI par une impureté de la colonne V (Colonne VA : N, P, As, Sb, Bi et colonne VB: V, Nb, Ta).

b. La résistivité :

Plusieurs travaux [Chu 2003, Góm 2007, Nun 2002] ont montré que la résistivité est influencée par plusieurs paramètres tels que la température de recuit des échantillons et le taux de dopage, la résistivité d'oxyde de zinc pure (ZnO) étant très élevée. Chu et al. [Chu 2003] ont étudié la variation de la résistivité des films de ZnO en fonction de la température de recuit. Ils ont remarqué que la résistivité des échantillons augmente avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à une valeur maximale de l'ordre $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Mais, dans le cas de couches minces de ZnO dopées par l'aluminium, Gómez et al. [Góm 2007] ont mesuré une résistivité faible de l'ordre $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour des couches de ZnO dopé à 3 % d'aluminium.

II. 1. 6. Propriétés Piézoélectriques :

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie $C^4 6v$ (P6 3mc). Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et qu'à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse) (Figure II.03).

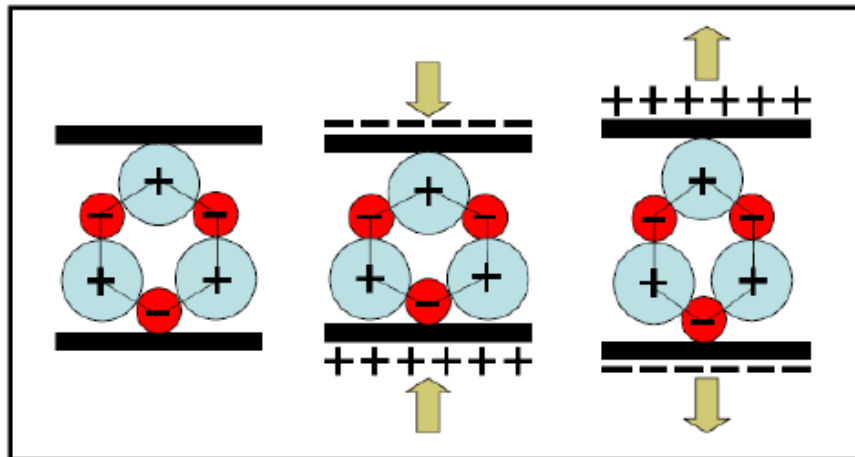


Figure II.03 : L'effet Piézoélectrique [Wil 2006].

Le cristal de ZnO étant anisotrope. Ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement entre de : - 0,52 C/m² et de + 1,20 C/m² [Ozg 2005].

S. Y. Chu et al. [Chu 2003] ont rapporté les effets de recuit thermique sur la qualité du film ZnO. Lorsque les films de ZnO déposés ont été recuits pendant 1 heure à 400 ° C sous vide, la contrainte a été soulagée (diminuée), la résistivité a été augmentée, et le facteur de perte a été maintenu au minimum. Lors du recuit à 600 ° C et au-dessus, on a constaté que le facteur de perte et la contrainte augmentaient. L'interface entre les films piézoélectriques ZnO et les substrats, et l'interface entre le film ZnO et les électrodes métalliques, sont d'une importance capitale pour les performances des dispositifs SAW (onde acoustique de surface) et BAW (onde acoustique de volume).

II. 2. Les applications de l'oxyde de zinc :

II. 2. 1. Les cellules solaires :

Les cellules solaires sont les meilleurs composants pouvant capter l'énergie solaire et convertir la lumière solaire directement en électricité avec un rendement de conversion élevé. Elles fournissent une puissance presque permanente sans effet polluant. En plus, elles sont très économiques. Ces dernières années, on s'est intéressé au développement de cellules solaires à base d'oxyde transparent conductrice. Ces oxydes offrent la possibilité de fabrication de cellules solaires avec des caractéristiques de performance adaptées aux applications terrestres à grande échelle. Les oxydes transparents conducteurs sont particulièrement efficaces dans les applications de cellules solaires en raison des avantages suivants :

- A) Le film transparent conducteur permet la transmission du rayonnement solaire directement à la zone active avec peu ou pas d'atténuation, de sorte que les cellules solaires à base de ces matériaux donnent une sensibilité améliorée dans la partie photon-énergie élevée du spectre solaire.

- B) Facilité de fabrication de la jonction en raison de la température de formation de jonction inférieure.
- C) Ces films peuvent servir simultanément comme contact de faible résistance à la jonction et revêtement anti-réfléchissant pour la région active.

Les couches minces de CdS, Si, GaAs, ZnO, par exemple, peuvent être déposées sur des substrats par diverses méthodes. L'avantage principal des cellules solaires à couches minces est dû au fait qu'elles sont fabriquées à partir de matériaux et procédés, qui ne reviennent relativement pas très chères. Le schéma de la **Figure II.04** récapitule les différentes places que peut prendre une couche du ZnO dans une cellule solaire en couches minces de silicium. La cellule représentée est un micromorphe.

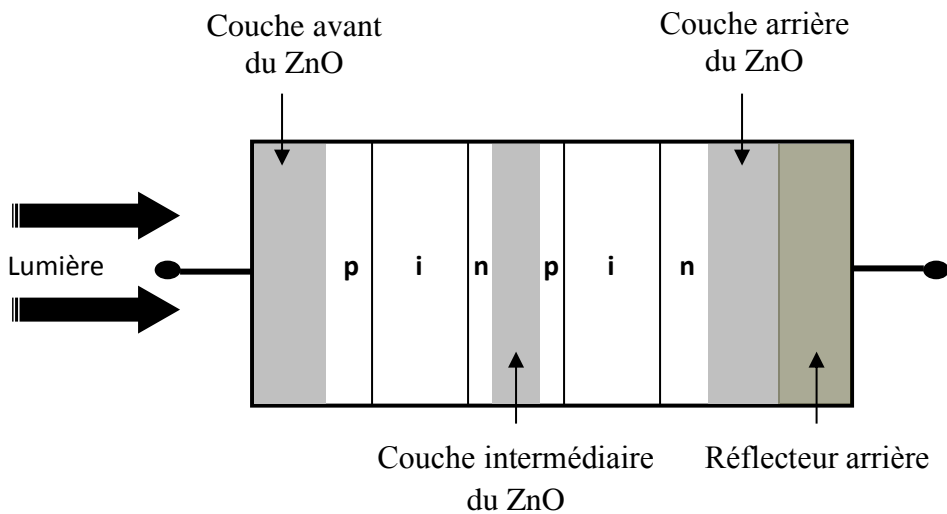


Figure II.04 : Schéma général présentant les trois places que peut occuper une couche de ZnO dans une cellule solaire micromorphe [Faÿ 2003].

La couche du ZnO peut donc être placée à 3 endroits :

► La couche avant

Une propriété importante de la couche avant du ZnO est leur capacité à diffuser la lumière. Si un faisceau de lumière, lorsqu'il pénètre dans la cellule, est diffusé par la première couche qu'il rencontre, le chemin optique moyen qu'il va parcourir dans la cellule solaire sera plus long que s'il avait traversé la cellule en ligne droite. En parcourant un chemin plus long dans la cellule, la lumière a ainsi plus de chance de se faire absorber.

► La couche arrière

Cette couche n'est pas tout le temps nécessaire. Elle agit cependant dans certains cas comme barrière de diffusion pour les atomes de métal du réflecteur. Elle peut également diffuser encore la lumière réfléchie à l'arrière de la cellule.

► La couche intermédiaire

Située entre la cellule amorphe et la cellule microcristalline d'une cellule micromorphe, cette couche intermédiaire permet de faciliter la recombinaison des trous venant de la cellule microcristalline avec les électrons venant de la cellule amorphe. Cette recombinaison est primordiale pour obtenir de bonnes performances de la cellule micromorphe. De plus, si son épaisseur est bien choisie, cette couche intermédiaire peut aussi agir comme réflecteur de certaines courtes longueurs d'onde qui sont des sous-multiples de cette épaisseur. Ces courtes longueurs d'onde sont ainsi réfléchies vers la cellule amorphe. Ceci a l'avantage d'augmenter le courant généré dans celle-ci, et d'équilibrer ainsi un peu mieux les courants générés par les 2 cellules. En effet, ces courants doivent être égaux pour optimiser au mieux le rendement de la cellule micromorphe [Fay 2003].

L'équipe de R. Janssen [Gil 2007] a montré que l'insertion d'une couche ZnO entre la couche active d'une cellule solaire (**figure II.5**) et la cathode LiF^+Al , place la zone active dans une région où le champ électrique interne (composante électrique de l'onde électromagnétique

incidente) est plus intense. La couche ZnO, transparente capable de transporter les électrons, est classiquement insérée dans les structures PV pour essayer d'en améliorer les performances.

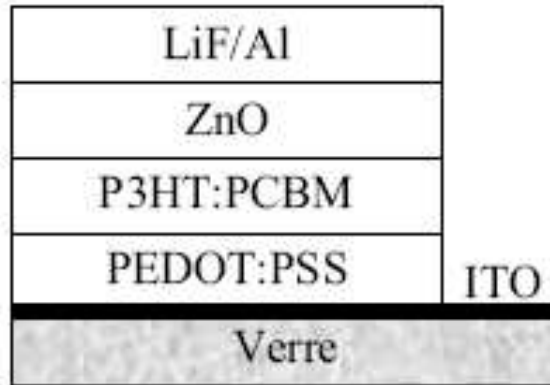


Figure II.05 : Structure électronique de la cellule [Gil 2007].

La couche de ZnO a été déposée comme "barrière de diffusion" par pulvérisation cathodique DC Magnétron à partir d'une cible de ZnO pure sur un substrat d'acier coloré [Shi 2009]. ZnO a fortement réduit la diffusion du Fer du substrat (Acier inoxydable) des cellules solaires CIGS. L'efficacité de la cellule solaire avec la barrière de diffusion (ZnO) était nettement plus élevée par rapport à celle des cellules sans barrière.

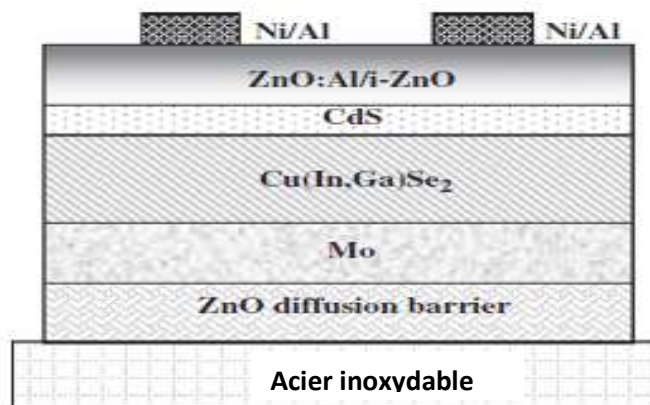


Figure II.06 : Structure schématique de la cellule solaire CIGS sur substrat (Acier inoxydable).

La couche de ZnO joue le rôle de barrière de diffusion [Shi 2009].

II. 2. 2. L'optoélectronique :

Le nitrure de gallium (GaN) est utilisé comme source principale pour les lasers bleus depuis les années 90. Il est également employé intensivement dans la fabrication des dispositifs comme les dispositifs piézoélectriques, les guides d'ondes, les diodes électroluminescentes et les détecteurs photoélectriques.

La structure et le gap de l'oxyde de zinc favorisent son utilisation dans de nombreuses applications. Des études récentes ont montré que le ZnO pourrait être employé comme substrat pour des films de GaN, les deux matériaux partagent la même structure [Ryu 2000]. C'est une autre raison pour laquelle ZnO est un candidat éventuel pour ces dispositifs. Indépendamment de ses propriétés optiques, le ZnO a quelques propriétés physiques intéressantes qui l'ont rendu plus attrayant. Comparé au GaN, il est plus dur et le lien Zn-O est plus grand que le lien Ga-N [Ryu 2000]. Avec un point de fusion à 2000°C, il est suffisamment stable à températures élevées. C'est une condition importante pendant le dopage et également pour la formation des contacts ohmiques. La dureté élevée, la résistance à l'effort mécanique et la température élevée du point de fusion d'un matériel améliorent également la durée de vie de la LED et des diodes bleues du laser [Ryu 2000].

II. 2. 3. Les photodiodes :

Des photodiodes d'hétérojonction de n-ZnO/p-Si ont été fabriquées par la technique de pulvérisation des films de n-ZnO sur des substrats de p-Si. Les températures de substrat étaient dans la gamme 300, 400, 480 et 550° C avec Ar et O₂ [Lee 2002]. Toutes les diodes ont un comportement typique caractérisé par la mesure du courant – tension (I–V) dans l'obscurité. Les effets photoélectriques des diodes sous l'illumination, en utilisant la lumière monochromatique de la longueur d'onde de 670 nm, ont été observés. La quantité maximum de photo-courant a été obtenue dans l'état de polarisation d'inversion de l'hétérojonction de n-ZnO/p-Si quand le film de ZnO a été déposé à 480°C. Seong et al. [Seo 2013] ont fabriqué une photodiode d'hétérojonction de n-ZnO /p-Si par la technique de pulvérisation sous vide (UHV), qui étaient très sensibles à l'éclairage de la lumière vert violet et fonctionné sous faible tension (Figure II.07).

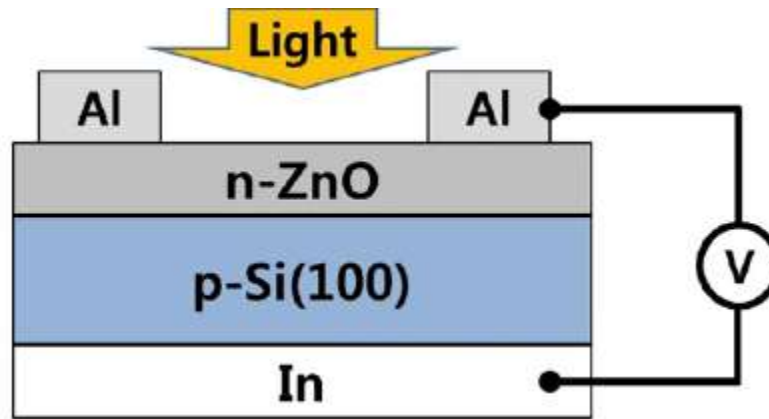


Figure II.07 : Schéma de photodiodes (hétérojonction n-ZnO/p-Si) [Seo 2013].

Sous illumination avec la lumière à 420 nm, la photoresponsivité maximale des photodiodes était d'environ 0,55 A/W à -8 V. Lorsque l'épaisseur du film ZnO a augmenté de 150 nm à 500 nm, la photoresponsivité des diodes à la gamme de longueurs d'onde de 370-560 nm a augmenté, alors que la bande passante d'absorption a diminué. En particulier, une photo-réponse lente a été observée sous lumière entre les longueurs d'onde de 540-560 nm. La photoresponsivité maximale des photodiodes n-ZnO/p-Si d'épaisseur de 500 nm et le film de ZnO déposé à une vitesse de rotation du substrat de 15 tours par minute était d'environ 0,55A/W à -8 V. Sous illumination de la lumière à une longueur d'onde de 420 nm, la bande d'absorption était étroite. Ils ont remarqué que photoréponse rapide observée à 380-520 nm et la photoréponse lente observée à 540-560 nm sont dues à des défauts d'acceptabilité superficielle et d'accepteur de zinc, respectivement.

II. 2. 4. Les capteurs de gaz :

Un capteur est composé d'un élément sensible qui constitue son cœur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse et d'un dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable.

Les films minces de semi-conducteurs tels que SnO₂, TiO₂, WO₃, MoO₃ et In₂O₃ ont été largement utilisés pour détecter différents gaz toxiques. Parce que la conductivité du semi-conducteur dépend fortement de la présence d'un gaz réducteur (Co, hydrocarbure, H₂, ...), elle augmente lorsque le milieu d'environnement contient plus de gaz toxique. À cet effet, un grand nombre d'appareils a été fabriqué.

Beaucoup de ces dispositifs ne sont généralement pas adaptés pour effectuer des mesures de grandes précisions des concentrations de gaz toxique, mais pour détecter la présence de gaz-cibles et avertir [Boy 2016]. Le dépôt d'oxyde de zinc sur silicium (ZnO/Si) peut être utilisé comme détecteurs de gaz des combustibles (CO, NO, H₂), gaz réactifs tels qu'O₂ et autres gaz (CH₄, N₂, Ar) [Ani 1995]. Le détecteur de gaz détecte entre 20°C et 160°C, avec des fréquences de 100 à 200 MHz et de pression atmosphérique. Les structures Pt/ZnO de Schottky sont capables de détecter de faibles concentrations (1%) d'oxyde de carbone (CO) aux températures >100°C et des concentrations faibles ~10% d'éthylène entre 50 et 300°C.

Le couplage de matériaux à base de graphène avec des nanostructures d'oxyde métallique est un moyen efficace d'obtenir des composites ayant des propriétés de détection de gaz améliorées. Galstyan et al. [Gal 2016] ont préparé une structure hybride basée sur les nanostructures d'oxyde de graphène (GO) et de ZnO (Figure II.08). Les propriétés de détection de gaz de la structure obtenue ont été étudiées en ce qui concerne : le dioxyde d'azote, l'hydrogène et le méthane à des températures de fonctionnement relativement faibles (environ 200 ° C). Ils ont montré que les composites d'oxyde de graphène et ZnO (RGO/ZnO) présentent une meilleure réponse 40-50% à NO₂ et H₂ comparativement aux capteurs ZnO pur.

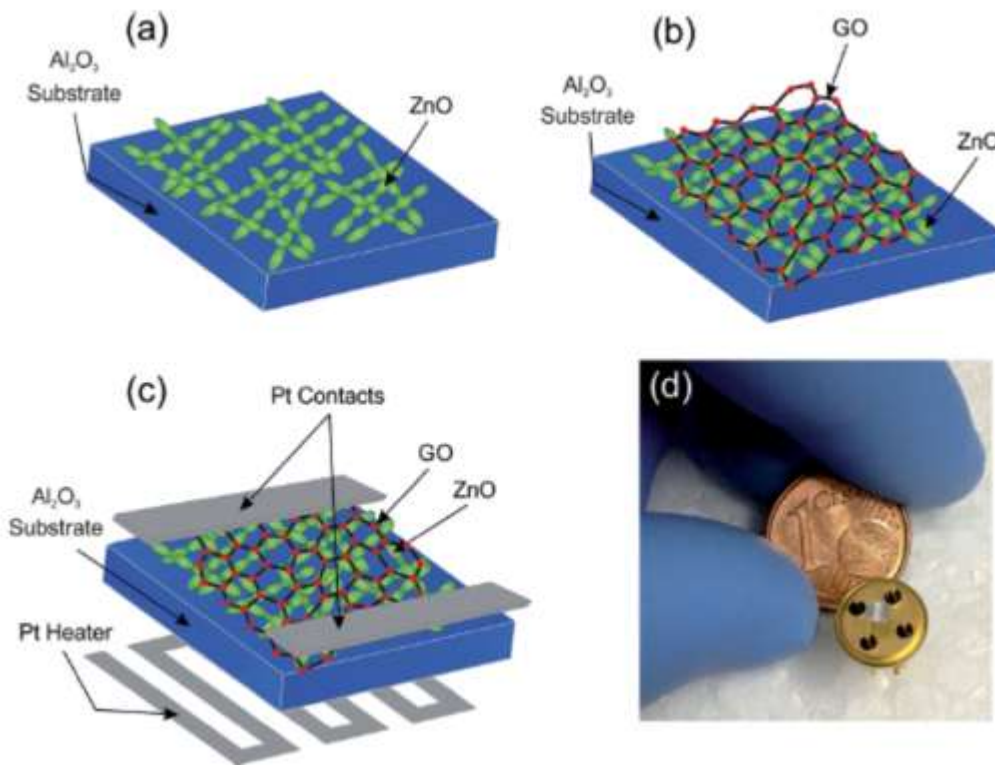


Figure II.08 : Etapes de fabrication de détecteur de gaz [Gal 2016] :

- (a) Synthèse des nanostructures de ZnO sur une Alumine.
- (b) Préparation du nanocomposite RGO/ZnO,
- (c) Dépôt des électrodes.
- (d) Photographie numérique du dispositif de détecteur de gaz.

II. 2. 5. Transistor couche mince transparent à base de ZnO (TTFT) :

Depuis les premières publications sur les TTFTs à base de ZnO en 2003, un intérêt croissant pour leur réalisation en vue d'applications aux écrans cristaux liquides à matrice active (AMLCD), au papier électronique et aux écrans flexibles à base de LEDs organique (OLEDs). Cette nouvelle génération de TTFTs présente un ratio on-off élevé ($>10^6$) et une mobilité dans le canal 10 fois

plus élevée que celle à base de Si, lesquels sont couramment employés comme transistors pour les écrans LCD. Deux variantes de TTFTs à base de ZnO sont apparues, l'une utilisant ZnO de type wurtzite, et l'autre ZnO de type amorphe [San 2011].

La structure des transistors transparents en couche mince (TTFT) à base de ZnO: Al a été déposée par Yung et al [Yun 2012], par pulvérisation magnétique à radiofréquence à température ambiante. Les performances des TTFT à base de ZnO:Al ont été améliorées lorsque une couche tampon de ZnO a été insérée entre la couche du canal ZnO:Al et la couche isolant de grille SiO_2 . Le TTFTs à base de ZnO:Al avec une couche tampon de ZnO de 80 nm d'épaisseur présentait une mobilité d'effet de champ plus élevée de $90,1 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ et une densité d'état de surface maximale inférieure à $2,69 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (Figure II.09).

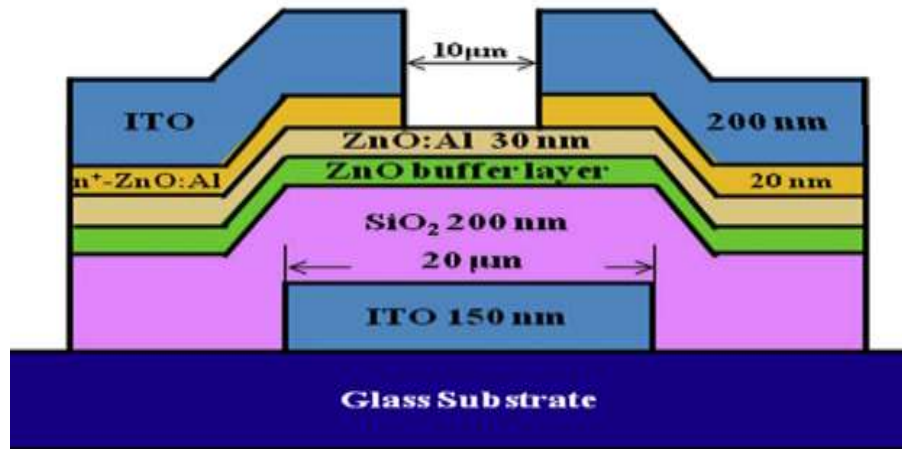


Figure II.09 : Transparent à base de couche mince de ZnO (TTFTs) [Yun 2012].

II. 3. Les méthodes d'élaboration du ZnO :

Les couches mince d'oxyde de zinc (ZnO) se déposent par diverses techniques telles que la pulvérisation, l'évaporation, le Sol-gel, le spray pyrolyse, etc... Les facteurs intervenant dans le choix d'une méthode au dépend d'autre sont : l'adhérence, la stœchiométrie et les propriétés physiques du matériau à déposer. Ces techniques de dépôt de couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux grandes catégories :

1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La classification des techniques de déposition est présentée sur la (**Figure II.10**).

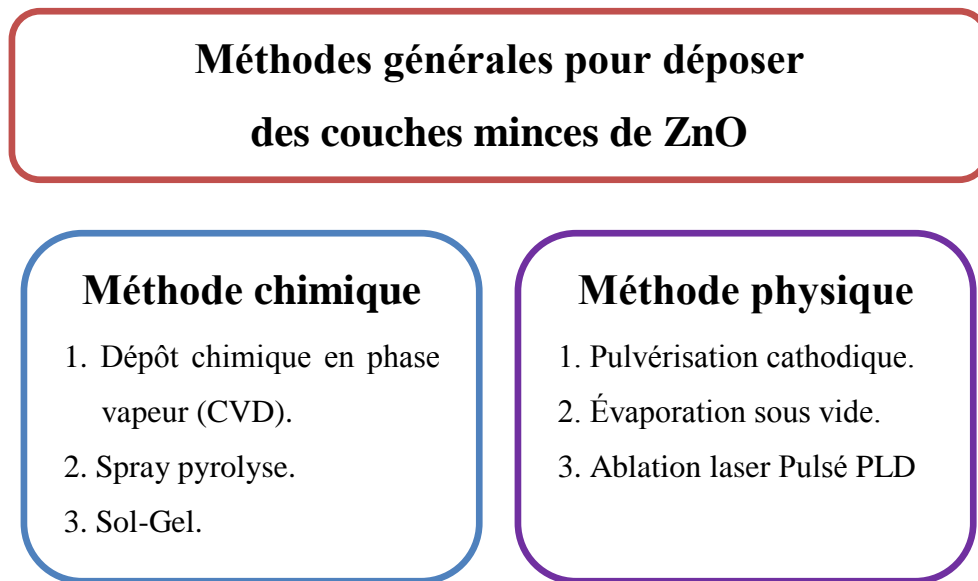


Figure II.10 : Classification des méthodes de dépôt de couches minces.

II. 3. 1. Les méthodes de dépôt chimique :

Les méthodes de dépôt chimique en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs qui réagissent chimiquement pour former une couche mince solide déposée sur un substrat.

➤ **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :**

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un processus principal pour le dépôt des couches minces à partir d'un état gazeux (vapeur) vers un état solide sur des substrats par réactions chimiques. Cette technique utilise des gaz précurseurs qui sont injectés dans une enceinte et le dépôt résulte de la décomposition de ces gaz par une réaction chimique.

De nombreuses méthodes de dépôt chimique en phase vapeur ont été employées pour produire des films d'oxyde de zinc, **en fonction la température de substrat :**

- ❖ Le dépôt CVD à très haute température (HTCVD : High Temperature Chemical Vapour Deposition).
- ❖ Le dépôt CVD à basse température comme la température ambiante par exemple (LTCVD : Low Temperature Chemical Vapour Deposition).

Selon la pression utilisée.

- ❖ Le dépôt CVD à pression atmosphérique (APCVD Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition).
- ❖ Le dépôt CVD à basse pression.

Selon l'utilisation d'un plasma.

- ❖ Le dépôt CVD activé par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

Doyoung Kim et al. [**Doy 2010**] ont étudié les couches minces, de ZnO dopé, élaborées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LP-CVD). Deux précurseurs (diéthyl-zinc et le triméthyl-aluminium) et l'eau pure comme réactif ont été utilisés. Une surface auto-texturée a été obtenue. Ce qui a entraîné une augmentation du facteur de trouble jusqu'à 35.

Le dépôt de ZnO est effectif à la suite de réactions chimiques en phase vapeur de précurseurs sur le substrat. Ces vapeurs sont amenées dans la zone de croissance par le gaz porteur. Pour la croissance d'hydride de VPE à base de ZnO, l'hydrogène (H_2) a été utilisé comme gaz porteur [**Rab 1979, Ata 1999**].

Des films de ZnO stœchiométriques ont été élaborés sur un substrat de Si par la méthode de CVD renforcée par plasma avec une source composé d'un mélange gazeux de zinc et du dioxyde de carbone. La température du substrat a été maintenue à 503 K initialement avec des valeurs de débits de gaz variées et puis avec un débit de gaz constant. La température du substrat a été modifiée. Les films cristallisés de structure wurtzite étaient orientés préférentiellement suivant le plan (002) pour la température la plus élevée. Alors qu'à basse température, les films étaient polycristallins avec différentes orientations.

➤ **Le Sol-Gel :**

Le sol-gel est une technique de préparation des matériaux de type oxyde métallique (ZnO, TiO_2 , ...) et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état "GEL". Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [**Lie 2003**]. Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes :

‣ Le « dip-coating » ou trempé consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et ensuite de le retirer avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. Cette technique présente de nombreux avantages, en particulier l'emploi d'équipements simples et compacts ou la possibilité de déposer sur des substrats de grandes dimensions et structures complexes. Elle permet aussi de fabriquer des couches homogènes à température ambiante. Cependant, les couches sont généralement poreuses et contiennent de nombreuses impuretés qui peuvent être éliminées par traitement thermique.

Cette méthode utilisée par Vishwas et al. [Vis 2010], pour déposer des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) sur des substrats en verre par la technique sol-gel (spin-coating), en utilisant de l'acétate de zinc dihydraté comme précurseur. Les effets de la température de recuit sur les propriétés optiques, structurales et de luminescence photographique des films déposés de ZnO ont été étudiés. La transition de phase de la structure wurtzite hexagonale amorphe à polycristalline a été observée à une température de recuit de 400° C. Une transmittance moyenne de 87 % dans la région visible a été obtenue à température ambiante. La transmittance optique a légèrement augmenté avec l'augmentation de la température de recuit. L'énergie de la bande interdite a été estimée par la méthode de TAUC à 3,22 eV à la température ambiante. L'intensité de la photoluminescence (PL) a augmenté avec la température de recuit jusqu'à 200°C et a diminué à 300°C.

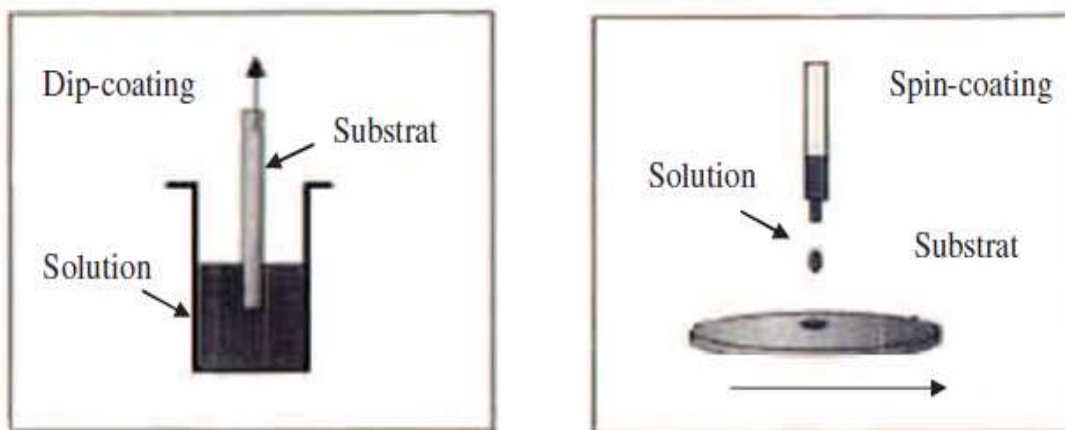


Figure I.11 : Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel [Liv 2000].

‣ Le « spin-coating » ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette, le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge. L'épaisseur du dépôt est obtenue alors en fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps du dépôt.

➤ **Le dépôt par spray pyrolyse :**

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse consiste à pulvériser une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. Les gouttelettes arrivant sur le substrat forment un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le technique spray est l'une des techniques les plus utilisées, vu sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre et son adaptation à la réalisation de grandes surfaces avec une très bonne homogénéité. Lokhande et al. [**Lok 2002**], ont déposé des films de ZnO sur des substrats de verre par la technique spray. Ils ont montré que le ZnO obtenu est de bonne qualité pour une concentration de la solution de dépôt de 0.05 M et une température de substrat de 698 K. Mahmoud et al. [**Mah 2009**] ont déposé des films minces d'oxyde de zinc (ZnO) sur des substrats en verre en utilisant une technique simple et peu coûteuse : la pyrolyse par pulvérisation par ultrasons. L'acétate de zinc de concentration de 0,1 M a été utilisé. Les films préparés à température de substrat différente étaient uniformes et bien adhérents aux substrats. Des études de DRX (Diffraction de Rayons X) ont montré que tous les films étaient polycristallins à l'échelle nanométrique. Il a été constaté que la résistivité électrique des films dépendait de la température de dépôt. Il a été observé que la résistivité électrique de la température ambiante variait dans la plage de 10^{-5} à $10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-2}$.

Manoharan et al. [**Man 2015**], ont élaboré des couches minces de ZnO pur et du ZnO dopé Sn sur des substrats de verre par spray. Ils ont obtenu d'excellentes couches de ZnO de structure cristalline avec orientation préférentielle de (002). Les films dopés au Sn deviennent de nature polycristalline sans orientation préférentielle. La morphologie de surface des films a été trouvés légèrement poreux et consistants en grains uniformes (80 - 140 nm). Une augmentation remarquable de la concentration de porteurs, la mobilité et la conductivité ont été observées pour les films dopés. La conductivité électrique est élevée et la transmittance maximale est de 6 at%.

II. 3. 2. Les méthodes de dépôt physique :

➤ La pulvérisation cathodique [ASSOU 2001] :

Le principe de cette méthode de dépôt se base sur le bombardement du matériau par des ions énergétiques. La cible de pulvérisation est placée sur la cathode d'un circuit électrique. Le substrat sur lequel on souhaite déposer le film pulvérisé est placé sur l'anode, positionnée elle-même à quelques centimètres de la cathode. Ces deux électrodes sont placées dans une chambre à vide sous le flux d'un ou plusieurs gaz. Le champ électrique accélère des électrons, lesquels vont frapper les atomes des gaz et en ioniser. Ces particules chargées sont accélérées par le champ électrique. Les ions sont aussi attirés vers la cathode. Quand les ions frappent la cathode, ils peuvent pulvériser des atomes de la cible. Ces atomes éjectés partent dans une direction aléatoire, et certains se déposent, en film mince, sur le substrat (**Figure I.12**).

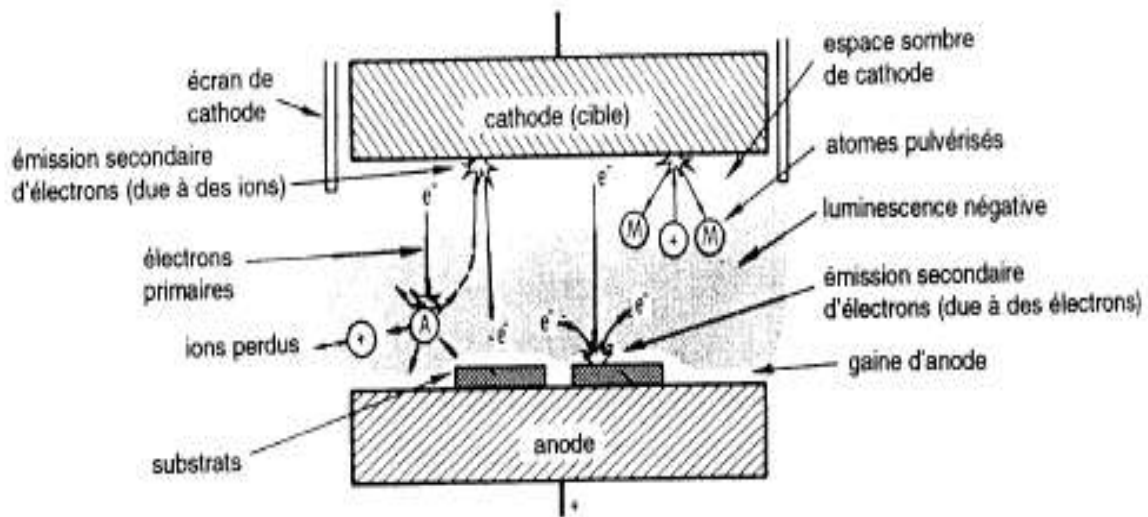


Figure I.12 : Principe de dépôt par pulvérisation cathodique [RIC 1997].

Jeong et al. [Jeo 2008] ont rapporté que l'oxyde de zinc (ZnO) est un excellent matériau piézoélectrique. Le film de ZnO est appliqué aux dispositifs piézoélectriques car il a une résistivité élevée et une direction fortement orientée sur l'axe c. Les propriétés structurales et électriques des films de ZnO sont influencées par les conditions de dépôt. Des films de ZnO (LZO) dopé au lithium ont été déposés par un procédé de pulvérisation par magnétron RF utilisant une cible de céramique ZnO dopé au Li à différents pourcentages (0 à 10% en poids de dopant LiCl). Les films LZO ont révélé une résistivité élevée supérieure à $10^7 \Omega \text{ cm}$ avec une surface lisse lorsqu'ils sont déposés avec une cible de ZnO dopé au LiCl à 4% à température ambiante. Cependant, leur orientation est suivant l'axe c des films de ZnO pur.

➤ **L'évaporation sous vide :**

C'est la plus ancienne technique de dépôt de films minces. Aujourd'hui aussi, elle est très largement utilisée dans les laboratoires de recherche ainsi que dans les industries. Elle se concrétise suivant trois étapes de base.

1. Génération de vapeur par l'évaporation d'un matériau déposé dans un creuset
2. Transfert de vapeur vers le substrat.
3. Condensation de molécules de vapeur sur la surface du substrat.

Lorsque l'évaporation est effectuée sous vide, la température d'évaporation est considérablement abaissée et l'incorporation d'oxydes et d'autres impuretés est fortement minimisée. Les sources de chauffage, sont encore largement utilisées pour préparer des couches minces d'éléments, d'oxydes, de diélectriques et de composés semi-conducteurs, parmi lesquelles on citera par exemple La méthode d'évaporation classique (par l'effet de Joule), la méthode d'évaporation flash et l'épitaxie par jets moléculaires.

➤ La méthode d'évaporation classique :

Elle consiste à chauffer sous vide, par l'effet Joule, le produit à évaporer. Le dispositif de chauffage est souvent un creuset en tungstène ou molybdène, entouré d'un élément chauffant en tantale. La poudre à évaporer est placée dans le creuset et portée à la température de vaporisation désirée.

➤ La méthode d'évaporation flash :

Pour contourner les difficultés rencontrées dans les techniques d'évaporation thermique classique, l'évaporation flash a été développée. Cette méthode présente des points communs et des différences avec l'évaporation classique. L'élément chauffant et le creuset sont identiques, mais la poudre est stockée dans un récipient Inox muni d'un dispositif vibrant. Le système vibrant va alimenter en poudre le creuset porté à la température de sublimation du produit. Le vibreur est mis en marche, et la poudre monte le long de la paroi du creuset en Inox dans une rainure hélicoïdale. Mais cela n'est possible, qu'en jouant sur l'intensité de la vibration et en modulant la vitesse de montée de la poudre.

➤ L'épitaxie par jets moléculaires :

La technique d'épitaxie par jets moléculaires est une version améliorée de l'évaporation sous vide. En effet, elle permet de faire croître des couches minces en ultravide de l'ordre de 10^{-10} Torr, c'est-à-dire un vide quasi-parfait, tout en contrôlant précisément la composition chimique et la perfection cristalline. On atteint cette précision en alimentant l'interface de croissance en qualités contrôlées de matière à partir de sources à jets moléculaires. Un système de commande automatique est nécessaire pour obtenir les conditions optimales de croissance.

Ferisamy et al. [Fer 2008] ont préparé des couches de l'oxyde de zinc sur un substrat de silicium de type p par la méthode d'évaporation thermique, à partir d'une poudre de ZnO (99,99% pureté). La distance entre le substrat et la source était de 18 cm. Le filament chauffant utilisé était le molybdène. Le moniteur d'épaisseur de dépôt a été utilisé pour adapter l'épaisseur surveillée. La pression de la chambre de dépôt a été abaissée jusqu'à l'obtention d'un vide secondaire d'environ 3×10^{-5} mbar. Les films obtenus ont été traités par recuit thermique à différentes températures entre (400 et 800°C).

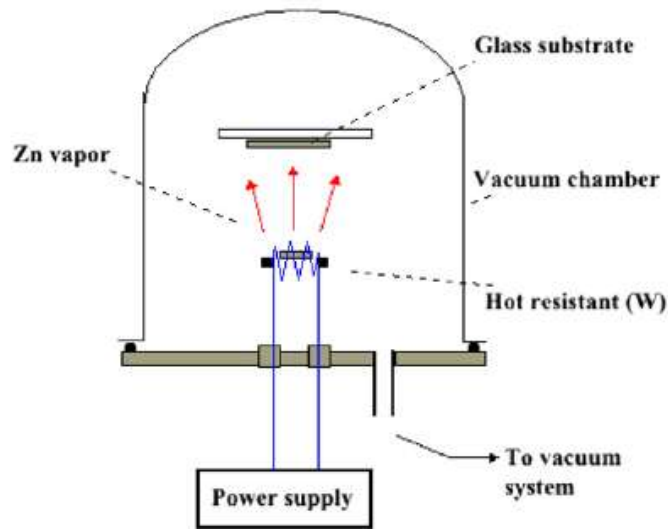


Figure II.13 : Un système d'évaporation par l'effet de Joule [Vah 2013].

L'étude a révélé que les propriétés des films ZnO sont largement affectées par la température de recuit. On constate que 600°C est la valeur optimale de la température de recuit pour réaliser un film de ZnO de bonne qualité. La technique peut être utilisée pour développer des couches minces stables et reproductibles, avec une excellente morphologie de surface. Pour développer plusieurs dispositifs optoélectronique important (les cellules solaires, TFT,...), V. Ghafouri et al. [Vah 2013] ont réalisé des nanostructures de ZnO sur un substrat de verre par évaporation thermique suivi d'un processus d'oxydation à différentes températures. Les nanostructures élaborées sont de structures cristallines hexagones. La structure s'améliore avec l'augmentation de température de recuit.

➤ **La technique de dépôt par ablation laser pulsé (PLD) :**

Le dépôt laser pulsé (PLD) est une technique sophistiquée pour le dépôt d'oxydes semi-conducteurs transparents. Récemment, la technique PLD a acquis de l'importance parmi les différentes techniques employées pour fabriquer des films minces cristallins ayant une bonne cristallinité. Dans une chambre sous vide secondaire, un laser pulsé bombarde le matériau cible constitué du matériau à déposer.

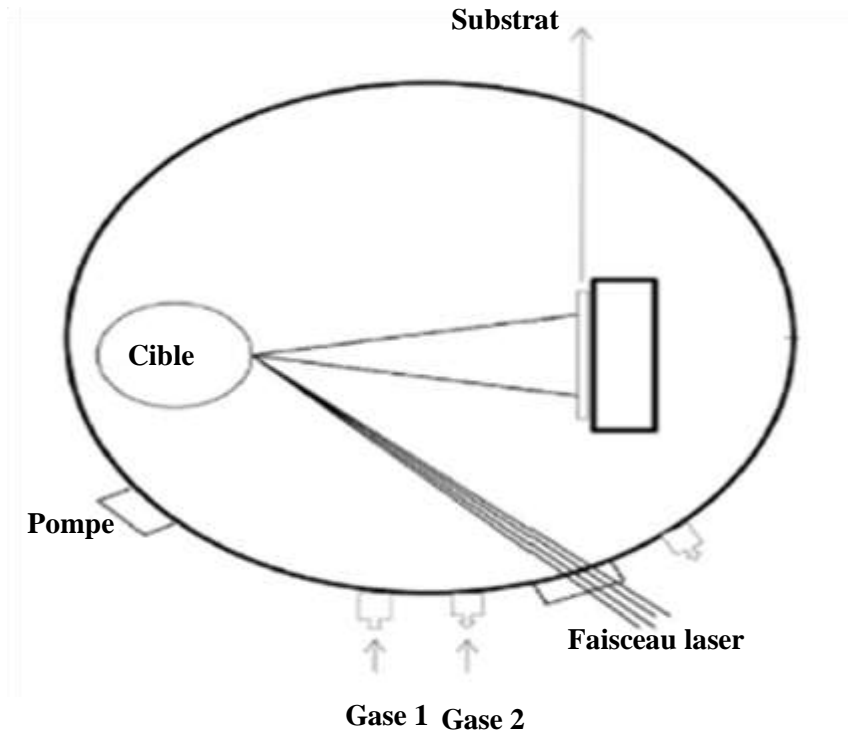


Figure II.14 : Technique d'ablation laser pulsé (PLD) [Pin 2017].

Les cibles utilisées dans la technique PLD (**Figure III.14**) sont petites par rapport à la grande taille requise pour les techniques de pulvérisation cathodique. Il est très facile de produire des films multicouches de différents matériaux par PLD de cibles variées. En outre, en contrôlant le nombre d'impulsions, on peut obtenir un film uniforme très mince jusqu'à une monocouche atomique.

Des films minces de ZnO dopé Al (AZO) conducteurs hautement transparents ont été déposés sur un substrat en verre en utilisant le PLD [Xin 2005]. L'effet de la température du substrat et le traitement de recuit sur les propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces ont été étudiés. La résistivité du film varie entre $1,3 \times 10^{-3}$ et $6,1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ avec l'augmentation de la température du substrat de 170 à 2400°C. La plus haute valeur de mobilité est de $11,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ obtenue pour le film déposé à 340 ° C. La résistivité du film a diminué à une valeur minimale de $4,7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ par recuit à 4000 ° C pendant 2h sous atmosphère d'argon. Pour étudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales, électriques et optiques des films AZO, Bin et al. [Bin 2007] ont préparé une série d'échantillons AZO de différentes épaisseurs par la méthode PLD. Les

mesures de DRX ont montré que la qualité cristalline du film s'est améliorée avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Le gap optique augmente de 3,50 eV à 3,90 eV

Les couches minces de (ZnO) étudiées dans le cadre de ce travail ont été réalisées par la méthode « évaporation thermique par effet de Joule » qui sera décrite dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

Élaboration et techniques de caractérisation

III. 1. Le dispositif de dépôt (l'évaporation thermique) :

Le dispositif expérimental utilisé, pour élaborer les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) est un évaporateur thermique de type Edwards auto 306 (**Figure III.1**). Il est composé principalement de :

1. Une chambre de dépôt dans laquelle le vide peut être fait et la pression mesurée, logeant le creuset, le porte substrat et le matériau à évaporer (dans notre cas, la poudre d'oxyde de zinc (ZnO)).
2. Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt composé d'une pompe primaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar et reliée à une pompe secondaire à diffusion d'huile qui assure un vide secondaire poussé, et un système de refroidissement à l'eau.
3. Une balance à quartz pour contrôler l'épaisseur des couches déposées.
4. Un tableau de commande.



Figure III. 1 : L'évaporateur thermique de type Edwards auto 306 (LRPCSI).

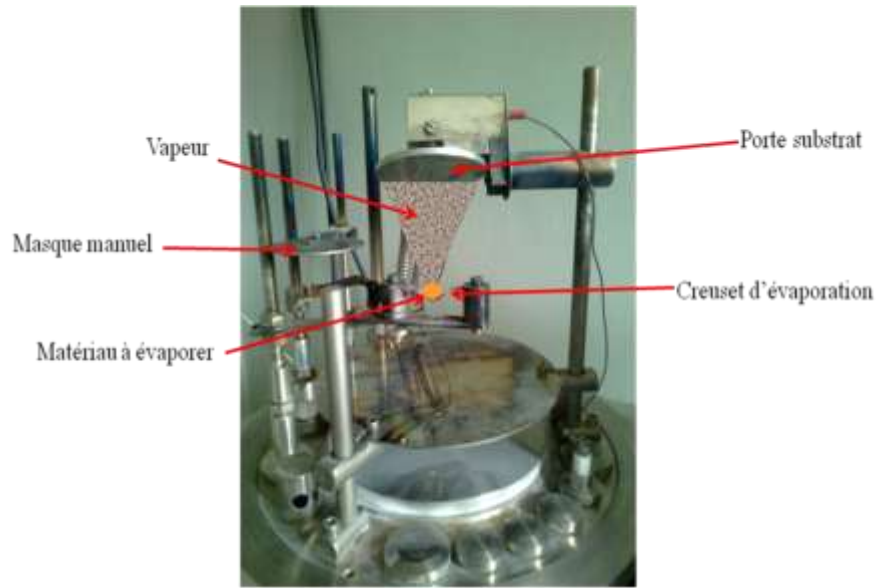


Figure III. 2 : La chambre de dépôt.



Figure III. 3 : Chauffage par effet Joule du creuset dans la chambre de dépôt.

III. 2. Procédures d'élaboration des couches minces :

III. 2. 1. Préparation des substrats :

La nature des substrats est généralement choisie par le type de caractérisation cherchée. Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur des substrats en verre en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, d'autre part à cause de leur disponibilité et leur faible coût.

Pour obtenir des dépôts de bonne qualité, quel que soit le procédé de dépôt, il est nécessaire d'avoir des substrats dont la surface est soigneusement nettoyée afin d'éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes.

Les substrats sont nettoyés avant le dépôt à température ambiante de la manière suivante :

- Nettoyage dans un bain d'acétone.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage dans un bain d'éthanol.
- Rinçage à l'eau distillée et séchage.

III. 2. 2. Procédure de dépôt :

1. On place le matériau de dépôt (poudre de ZnO) dans un creuset. Le creuset et le substrat sont placés en vis-à-vis dans une chambre.
2. Une alimentation électrique fait circuler un courant électrique de fort ampérage à travers le creuset. Ceci entraîne un échauffement du creuset et de la poudre de ZnO.
3. Les matières vont ensuite s'évaporer et se condenser sur le substrat.
4. Quand l'épaisseur est suffisante, le chauffage du creuset est arrêté.

Le plus souvent, nous avons travaillé dans les conditions suivantes :

- Pression d'évaporation : 10^{-5} mbar.
- Substrats en verre.
- Température du substrat : la température ambiante.
- Distance creuset-substrat: 5 cm.
- Courant: 3 A.

III.2. 3. Le recuit thermique :

Les traitements thermiques sont utilisés pour modifier et améliorer les propriétés physico-chimiques des couches minces selon les besoins technologiques (diminution de la quantité de défauts et les liaisons pendantes, conduisant à une densification du matériau). Le recuit peut être effectué à une température bien définie sous atmosphère d'oxygène (à l'air), sous vide ou dans une atmosphère de gaz, pendant quelques temps suivi par un refroidissement généralement lent.



Figure III. 4 : Four de recuit thermique (LRPCSI).

Les films de l'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par évaporation thermique nécessitent un recuit pour la recristallisation quand il s'agit d'un dépôt amorphe. A cet effet, les films obtenus sont traités thermiquement dans un four classique (**Figure III. 4**) à différentes températures de recuit (200, 300, 400 et 500°C) pendant 2 heures selon le schéma du processus de recuit suivant (**Figure III.5**).

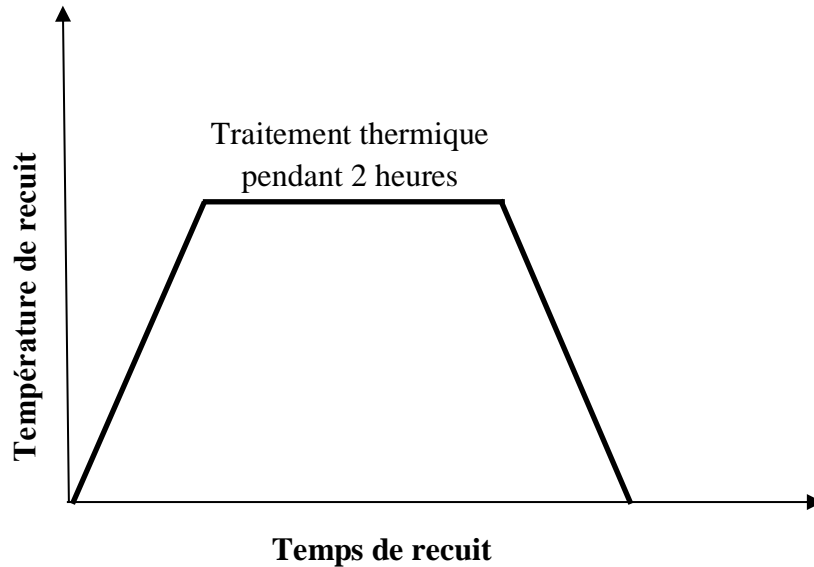


Figure III. 5 : Vue schématique du processus de recuit

III. 3. Les techniques de caractérisation :

III. 3. 1. La caractérisation structurale :

III. 3. 1. 1. La Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X (DRX). On utilise aussi souvent l'abréviation anglo-saxonne XRD pour X-ray diffraction) sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins ou matière amorphe (liquides, polymères, verres), on parle de diffusion.

L'appareil de diffraction des rayons X (DRX) utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de type Panalytical empyrean en configuration $\theta/2\theta$ (**Figure III.6**) appartenant au LMDM (Laboratoire microstructures et défauts dans les matériaux) de l'université des frères MENTOURI, Constantine 1.



Figure III. 6 : Diffractomètre de Rayon X de type Panalytical empyrean (Labo : LMDM).

Les paramètres de cet instrument «Empyrean» sont reportés ci- dessous :

- Source des rayons X : Tube scellé en céramique d'intensité élevée Philips (3 kW).
- Système optique diffracté de faisceau : fentes horizontales réglables automatiquement et une fente de Sollers verticale.
- Détecteur pixel 3D avec ouverture fixe de 3 canaux ($0,165^\circ$) dans la direction 2θ .
- L'appareil utilise la raie du monochromateur Johansson $K_{\alpha 1}$ du Cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) à 45 kV/ 40 mA. Le pas de la résolution choisi est de $0,03^\circ$, les valeurs d'acquisition de 2θ sont comprises entre 20° et 80° . Cet appareil, permet d'identifier les phases cristallines en surface des couches.

L'étude des propriétés cristallines des échantillons de couches minces de (ZnO) par la DRX est très sensible à la quantité de matière disponible qui est relativement faible. Il est alors possible de maximiser la surface irradiée par le faisceau incident en passant de la géométrie classique à la géométrie de type "incidence rasante".

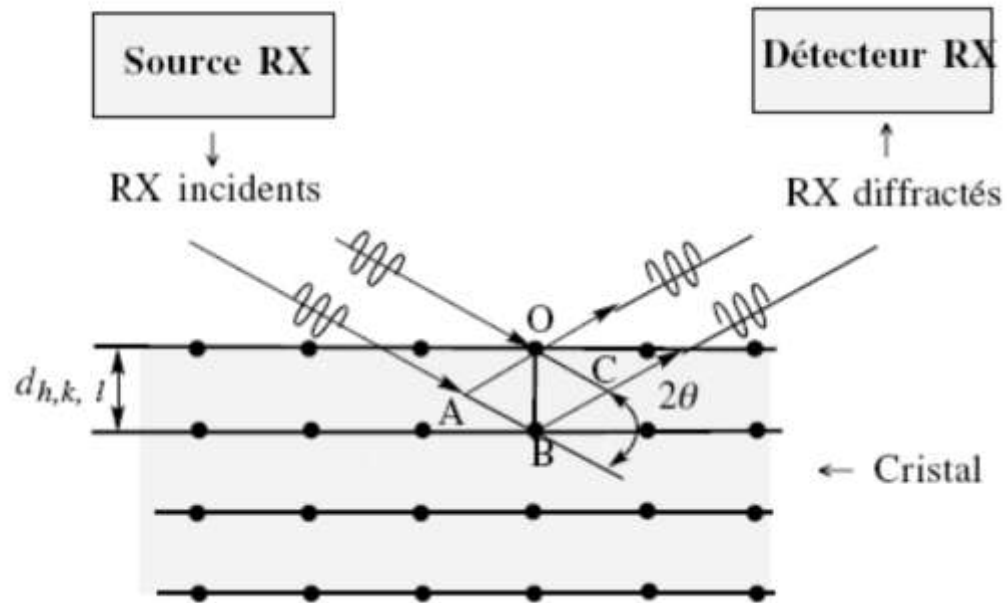


Figure III. 7 : Principe de la loi de Bragg

Considérons les trajets parcourus par les rayons frappant les atomes O et B. La différence de parcours (A B C) entre les rayons frappant les deux atomes (**Figure III. 7**) est égale à $2 d \sin\theta$. L'intensité lumineuse sera donc maximale pour un angle d'incidence θ satisfaisant à l'équation suivante (loi de Bragg) :

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

Où $d_{(hkl)}$ est la distance entre deux plans cristallins d'indices de Miller (hkl).

θ : l'angle que fait le faisceau incident avec les plans (hkl).

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

n : l'ordre des interférences.

Le diffractogramme, l'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ , permet de déterminer :

1. La structure cristalline.
2. La taille des grains (cristallites).
3. Les taux de défauts structuraux.
4. Les micros et macro-contraintes.
5. La présence de texture.

L'étude des positions angulaires des raies de diffraction permet d'identifier :

- Le réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.
- Dans le cas où le réseau est déterminé, les positions des raies permettent de calculer les distances inter-réticulaires des plans atomiques diffractant.
- Les paramètres de maille.

La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux à ceux des références dans les bases de données (fiches ASTM).

➤ **La taille des cristallites**

La relation reliant la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction et la taille de grain (D) d'un cristallin est donnée par la formule de Scherrer [Aza 1968, Cul 1968] :

$$D_{(hkl)} = \frac{k \lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta} \quad (\text{III.2})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) considéré situé à un angle θ et k une constante (de près de 0.94).

➤ Les paramètres de maille

Les paramètres de maille indiquent la dimension d'une maille élémentaire. Pour le cas d'une structure hexagonale telle que celle du ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance **a** entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal et la plus distance **c** entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents [Amm 2014].

Selon la loi de Bragg on a :

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

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{III.4})$$

λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda = 0,15406$ nm) et θ l'angle de Bragg du pic pour « **a** » et « **c** ».

Dans la structure hexagonale de (ZnO), la distance entre les plans réticulaires est liée aux constantes de réseau a et c et aux indices Miller (h, k, l) par la relation suivante [Men 2012] :

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.5})$$

a et **c** sont les paramètres de maille.

III. 3. 2. Mesure des propriétés optiques :

III. 3. 2. 1. La spectroscopie UV-visible :

Le spectrophotomètre UV-visible est une méthode non destructive qui permet de déterminer les différents paramètres optiques comme l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le gap d'énergie, etc..., à partir de la détection des rayonnements transmis, absorbés ou réfléchis.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible de type UV-1700 Shimadzu à double faisceau, l'un pour la référence (le verre) et l'autre pour l'échantillon de longueur d'onde (λ) variant entre 190 et 1100 nm (le domaine du visible et du proche infrarouge). Le spectrophotomètre est relié à un microordinateur. Les spectres sont traités par un logiciel.



Figure III. 8 : Spectrophotomètre UV-visible à double faisceau de type UV-1700 Shimadzu (LRPCSI).

➤ **Calcul du Gap optique (E_g)**

Pour étudier l'évolution du gap optique, nous avons utilisé la relation entre le coefficient d'absorption α et l'énergie E des photons de la lumière incidente :

$$(\alpha E)^n = K(E - E_g) \quad \text{(III. 6)}$$

E_g est le gap optique et K une constante. n dépend du type de transitions interbandes du matériau. Il est égal à $1/2$ pour un gap indirect, 2 pour un gap direct et $3/2$ pour une transition interdite. Le coefficient d'absorption α est lié au coefficient d'extinction k et à la longueur d'onde de la lumière incidente λ par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{(III. 7)}$$

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct ($n = 2$). En extrapolant la partie linéaire des courbes $(\alpha E)^2 = f(E)$ jusqu'à $(\alpha E)^2 = 0$, l'intersection avec l'axe E (ou $h\nu$) de la partie linéaire extrapolée nous pourrions estimer le gap optique E_g [Tau 1966].

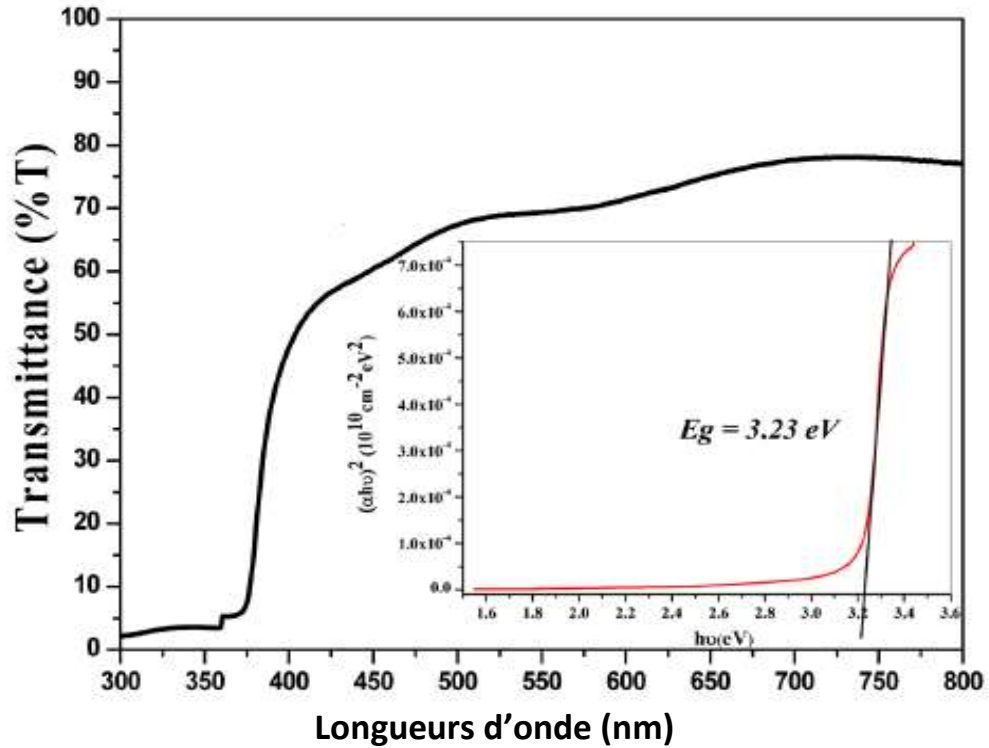


Figure III. 9 : Le spectre de transmission optique de couches minces de ZnO déposée sur un substrat en verre par PLD [Taa 2013].

➤ **L'énergie d'Urbach (le désordre) :**

La variation du coefficient d'absorption (α) avec l'énergie d'Urbach (E_u) est donnée par l'équation suivante [Urb 1953] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{III.8})$$

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{III.9})$$

Où α_0 est une constante et E_u l'énergie d'Urbach.

Nous avons déduit l'énergie d'Urbach pour les films minces de (ZnO) à partir de courbes $\text{Ln}(\alpha) = f(h\nu)$. La valeur de l'énergie (E_u) est obtenue à partir de la pente de la région linéaire de ces courbes (**Figure III.10**).

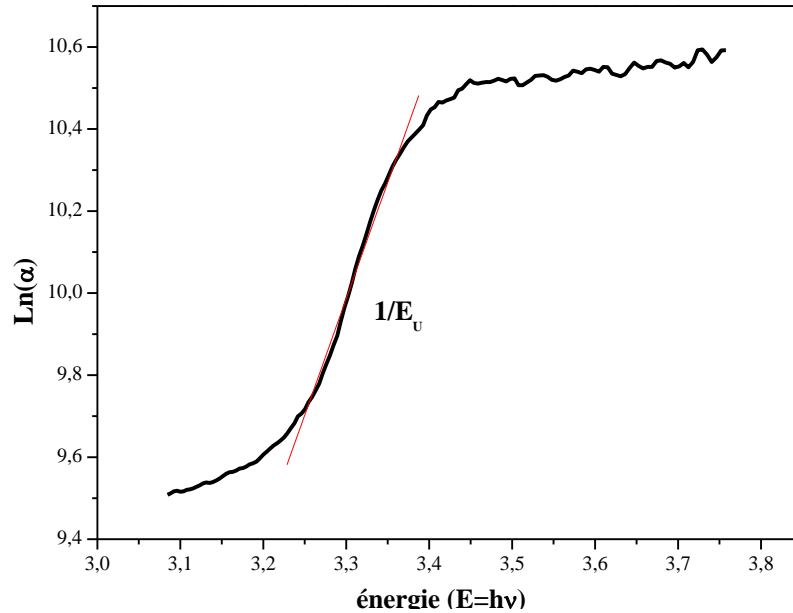


Figure III. 10 : Détermination de l'énergie d'Urbach (E_u) à partir de la pente de la région linéaire de la fonction $\text{Ln}(\alpha) = f(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

III. 3. 3. Mesure de l'épaisseur par profilométrie de surface :

Le profilomètre de surface est un appareil qui permet de mesurer, à l'aide d'une interface Windows, des profils de surface par la mesure de la variation relative de la hauteur d'une pointe (stylet) en contact avec la surface d'un échantillon. Un moteur déplace une pointe en ligne droite sur la surface à analyser à partir d'une partie vierge vers le dépôt, l'épaisseur est la différence entre la hauteur moyenne de la marche sur la partie de dépôt et la hauteur moyenne de la marche sur la partie vierge. Une caméra permet de visualiser l'échantillon et le stylet. L'analyse de la mesure permet de déterminer entre autres la hauteur d'une « marche » (telle qu'une profondeur de gravure ou une épaisseur de dépôt d'une couche lithographiée), la rugosité d'une surface, le rayon de courbure d'un échantillon et éventuellement le stress induit après traitement ou dépôt, la distance

entre deux éléments du relief, etc..... Les données et les résultats sont enregistrés dans des fichiers pour traitement ou visualisation ultérieurs.

Spécifications :

1. Longueur de balayage simple de 55 mm, mesures sur de plus grandes distances possibles par «stitching».
2. Accepte les substrats jusqu'à 200 mm de diamètre, des adaptateurs pour petits échantillons sont disponibles.
3. Épaisseur maximale de substrat : 90 mm.
4. Gamme de force du stylet : 0,03 à 3 mg.
5. Logiciel de visualisation de cartographie 3D.

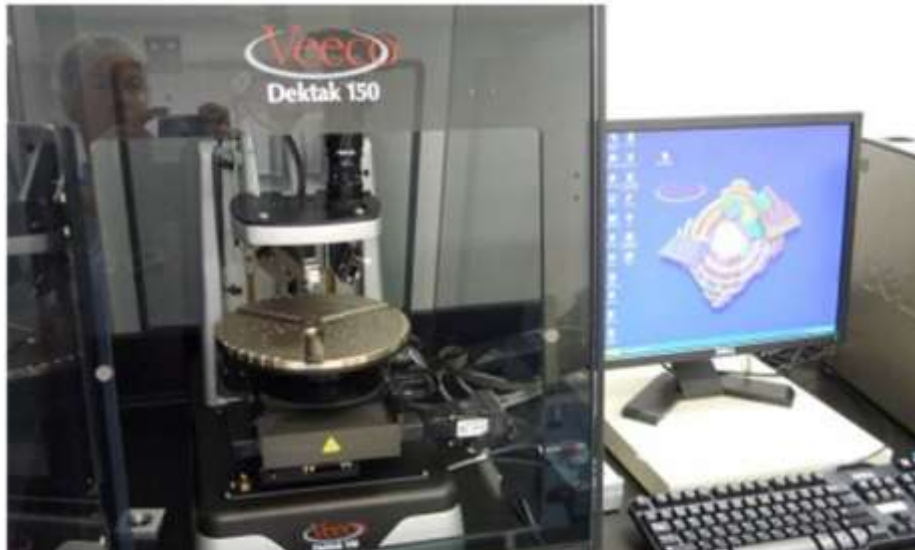


Figure III. 11 : Profilomètre Dektak 150 (Labo. LGE, Université de Bejaia).

III. 3. 4. Les mesures électriques :

La méthode des quatre pointes

Les mesures électriques de nos couches d'oxyde de zinc (ZnO) ont été réalisées au LRPCSI à l'aide d'un appareil équipé de quatre pointes alignées et équidistantes. **La figure III.12** représente l'appareil de mesure électrique de type jandel 8^{ième} Model.

Les mesures sont rapides et simples. Une sonde composée de 4 contacts métalliques appliqués sur la surface de l'échantillon, de préférence au centre de l'échantillon pour éviter l'effet de bords. Une tension V est appliquée entre les 2 contacts internes, le courant I est mesuré entre les 2 contacts externes. La résistance carrée R_{sq} est donnée par le rapport V/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon.



Figure III. 12 : L'appareil de mesure électrique (Jandel 8^{ième} model) (LRPCSI).

La résistivité électrique (ρ), exprimée en $\Omega.cm$, est une grandeur caractéristique du matériau. La résistivité d'échantillon rectangulaire (**figure III.13**) est donnée par la relation suivante :

$$\rho = R \cdot \frac{dW}{L} \quad (\text{III.10})$$

où

R est la Résistance ou le rapport V/I, exprimée en Ohm.

D : l'épaisseur de l'échantillon.

L, W : la longueur et la largeur de l'échantillon respectivement.

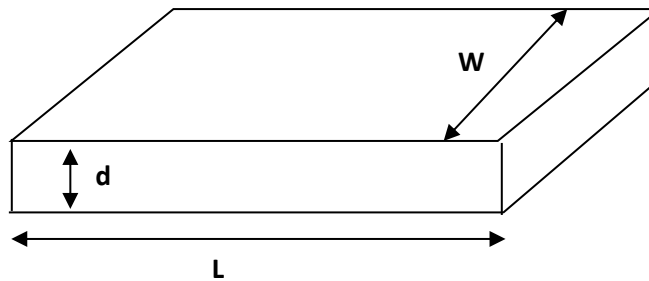


Figure III. 13 : Configuration de l'échantillon.

Dans le cas des couches minces de ZnO, la résistivité est donnée par la relation suivante [Kau 2015] :

$$\rho = \frac{\pi d}{Ln2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (\text{III.11})$$

Où d est l'épaisseur du film, $(\pi/ Ln 2)$, facteur dépend de la géométrie de la couche. V/I est la résistance carrée de la couche.

CHAPITRE IV

Résultats et Interprétation

IV. 1. Couches d'oxyde de zinc pur :

IV.1. 1. Propriétés structurales :

Les caractérisations par diffraction de rayons X obtenues, pour des balayages d'angles 2θ compris entre 20° et 80° (**Figure IV.1**), indiquent que les films de ZnO pur déposés sur un substrat en verre sont polycristallins et ont conservé une structure hexagonale type wurtzite. Plusieurs pics de diffraction bien définis ont été observés pour des échantillons préparés à des températures de recuit 200, 300, 400 et 500°C . Les pics situés à 31.77° , 34.46° , 36.23° , 47.60° , 56.6° , 62.9° et 68° correspondent respectivement au signal diffracté par les plans [100], [002], [101], [102], [110], [103] et [112] de la structure hexagonale du ZnO selon la carte JCPDS N°. 00-036-1451. Ces pics sont d'intensités différentes.

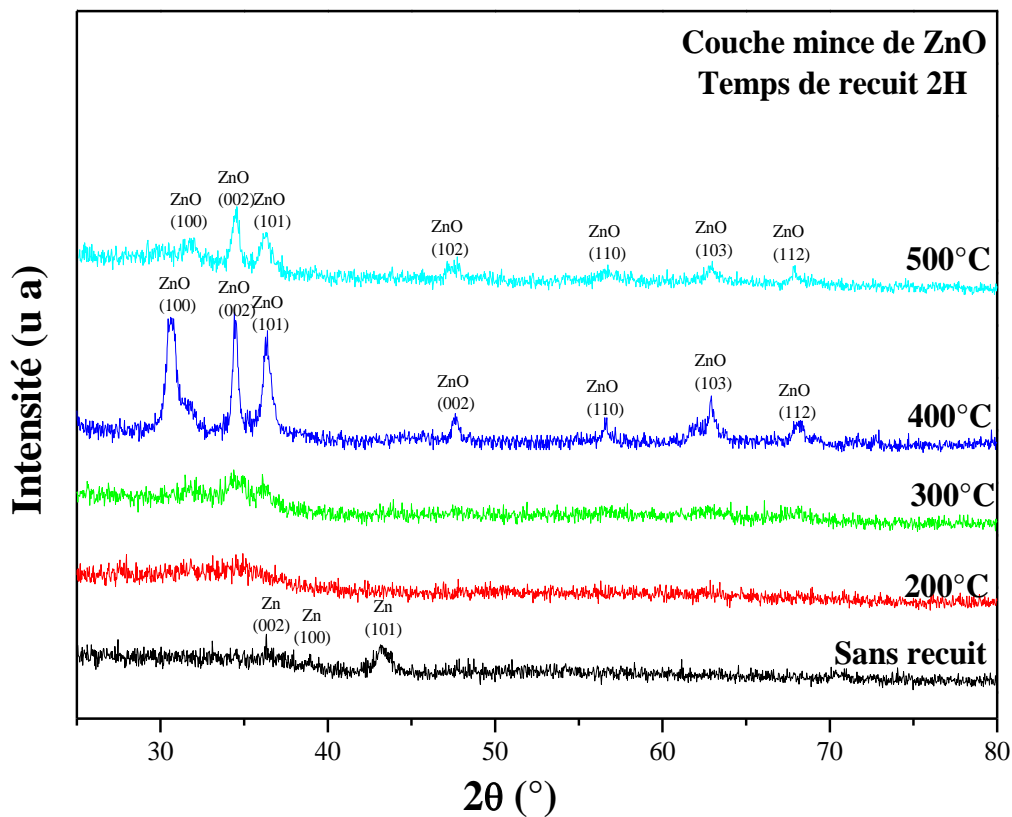


Figure IV.1 : Spectres DRX de couches minces de ZnO pur à différentes températures de recuit.

On remarque (**Figure IV.2**) que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la température de recuit et que leur largeur à mi-hauteur diminue. Mais au-delà de 400°C, cette intensité diminue. Cette variation est expliquée par le fait que l'augmentation de la température de recuit améliore la cristallisation des structures de couches de ZnO. Cependant, à des températures plus élevées, l'effet de la température détériore la qualité de la structure du film [**Kha 2016**].

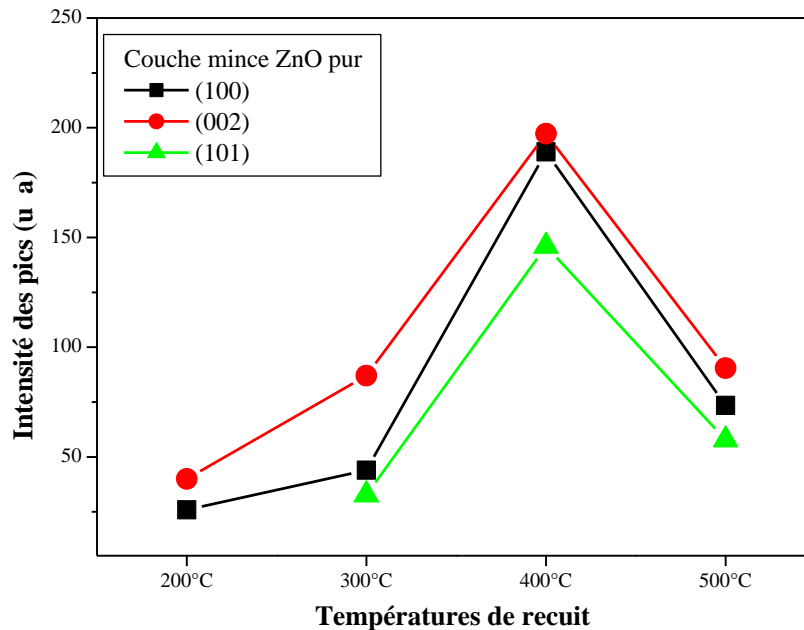


Figure IV. 02 : Intensité des pics (100), (002) et (101) en fonction de la température de recuit des couches minces de ZnO pur.

La taille des grains est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de raie de diffraction (002) en utilisant l'expression de la formule de Scherrer, donnée dans l'**équation III.02** du Chapitre III. L'évolution de la taille des grains et la largeur mi-hauteur, en fonction de la température de recuit, est présentée dans la **Figure IV.03**. Nous observons clairement une augmentation de la taille de grains avec l'augmentation de la température de recuit et une diminution à partir de 500°C. Ces effets sont attribués à l'augmentation de la cristallinité des couches avec l'augmentation de la température en bon accord avec les résultats de Kadi Allah et

al. [Kad 2007] et Anuradha Purohit et al. [Anu 2015] qui ont également étudié l'influence de la température de recuit sur la taille de grains.

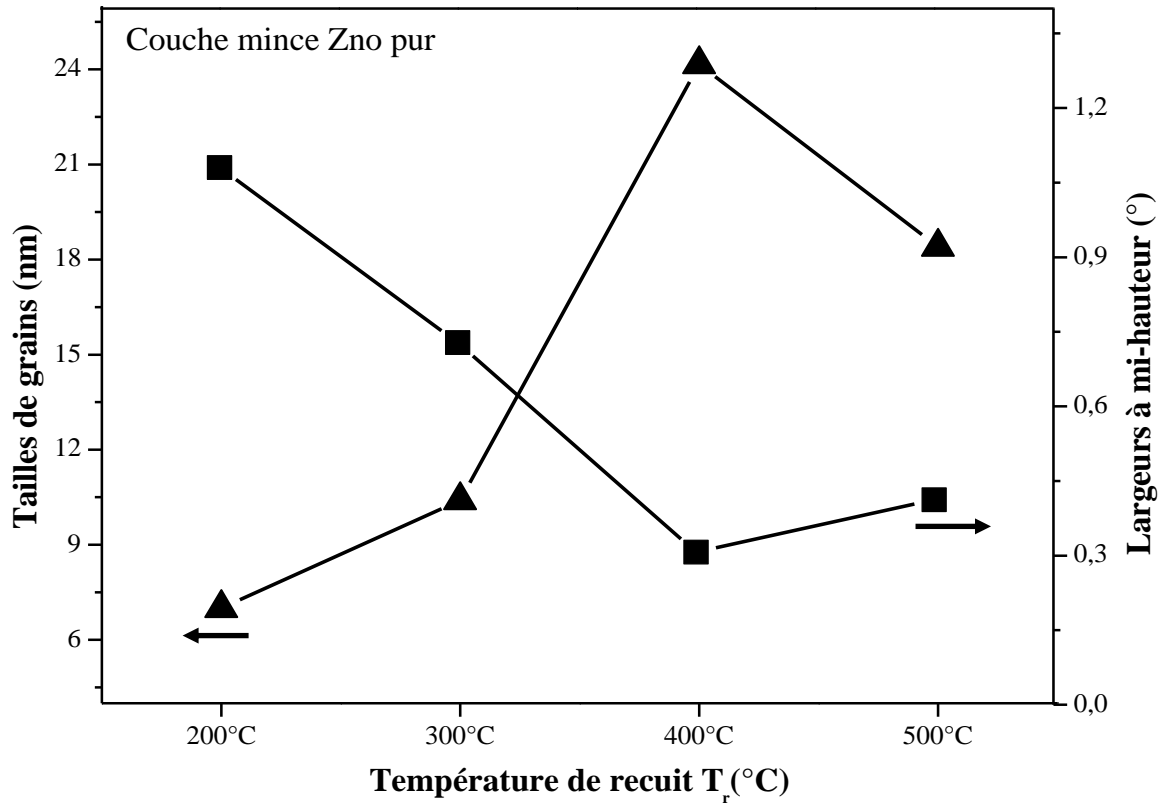


Figure IV.3 : Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de la taille des grains en fonction de la température de recuit des couches minces de ZnO pur.

Les valeurs des paramètres de maille (**a**, **c** et **d**) ont été calculés à partir des spectres de diffraction des rayons X par les équations (**III.3**, **III.4** et **III.5**) correspondant au pic (002). Les résultats sont présentés dans le **Tableau IV.1**.

T_r	(2θ)	$a = b$ (Å)	c (Å)	D (nm)
200°C	34.32	3.014	5.220	2.610
300°C	34.35	3.013	5.220	2.610
400°C	34.48	2.999	5.196	2.598
500°C	34.49	3.003	5.203	2.601

Tableau IV. 01 : Paramètres des mailles (a , c et d), pour le pic (002) du ZnO pur en fonction de la température de recuit.

Les valeurs des paramètres de mailles (a , c et d) des couches minces de ZnO élaborées sont proches des valeurs de paramètres de maille du ZnO du fichier de référence JCPDS 36-1451 ($a=b=3.2498$ Å et $c=5,2066$ Å).

IV. 1. 2. Propriétés optiques :

La **Figure IV. 04** présente la transmission optique de couches minces de ZnO en fonction de la longueur d'onde (200-900 nm) pour des échantillons préparés à différentes températures : 200, 300, 400 et 500°C. On observe que les valeurs de la transmission augmentent avec l'augmentation de la température de recuit. A titre d'exemple, la transmission varie entre 62 et 92% pour $\lambda = 600$ nm. On remarque aussi que les spectres de transmission obtenus sont composés de

deux régions : Une région de forte transparence, située entre 400 et 900 nm où la valeur de la transmission supérieure à 60%. On remarque également l'absence des franges, ce qui explique que les films obtenus sont homogènes et ont des surfaces lisses et nous permet de dire que les films obtenus de ZnO sont transparents et uniformes. Une autre région, de forte absorption, correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) et est due à la transition électronique inter-bande. L'évolution de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique des couches et l'énergie d'Urbach (désordre).

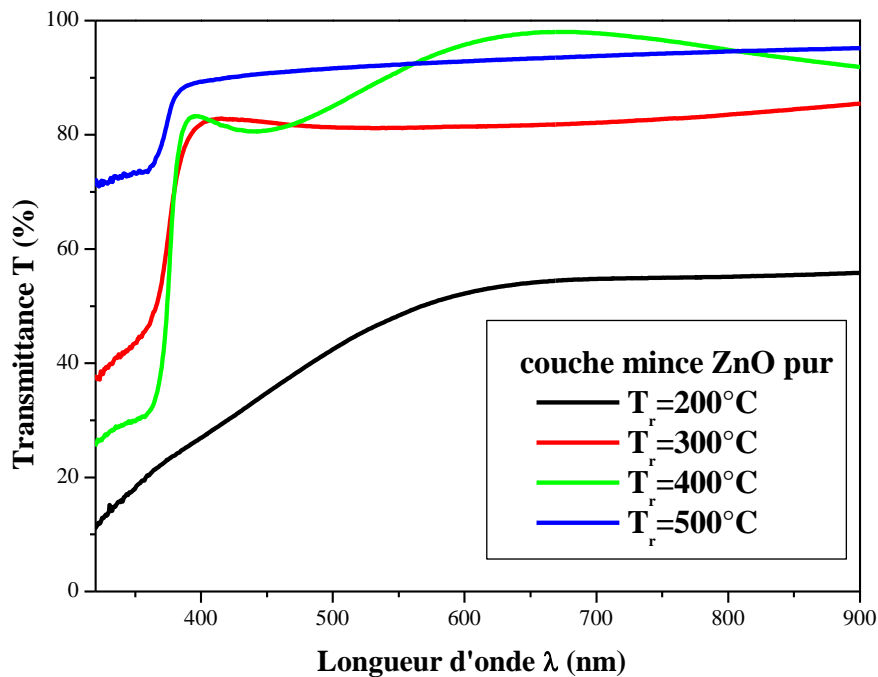


Figure IV. 04 : Spectres de transmission optique pour des films ZnO pur à différents température de recuit 200, 300, 400 et 500°C.

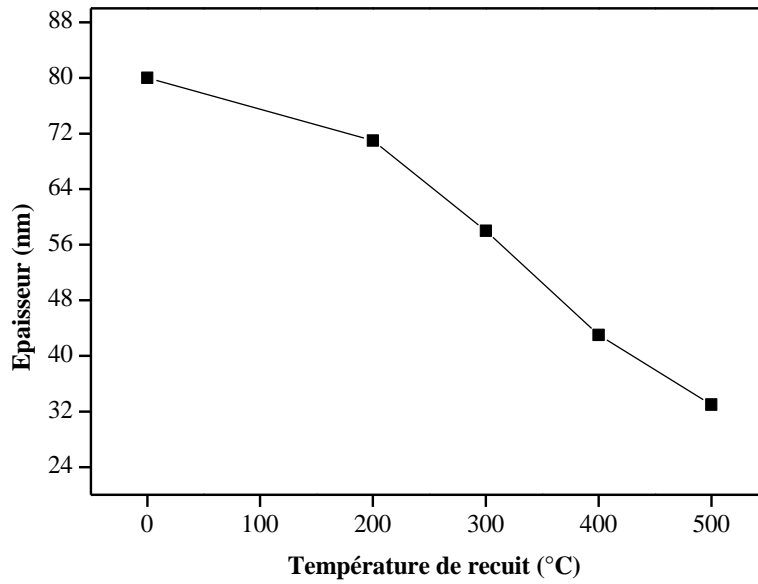


Figure IV.5 : Evolution de l'épaisseur de films ZnO en fonction de la température de recuit.

La **Figure IV. 5** présente la variation de l'épaisseur des couches minces en fonction de la température de recuit de 2 heures. On note la diminution de l'épaisseur avec l'augmentation de la température.

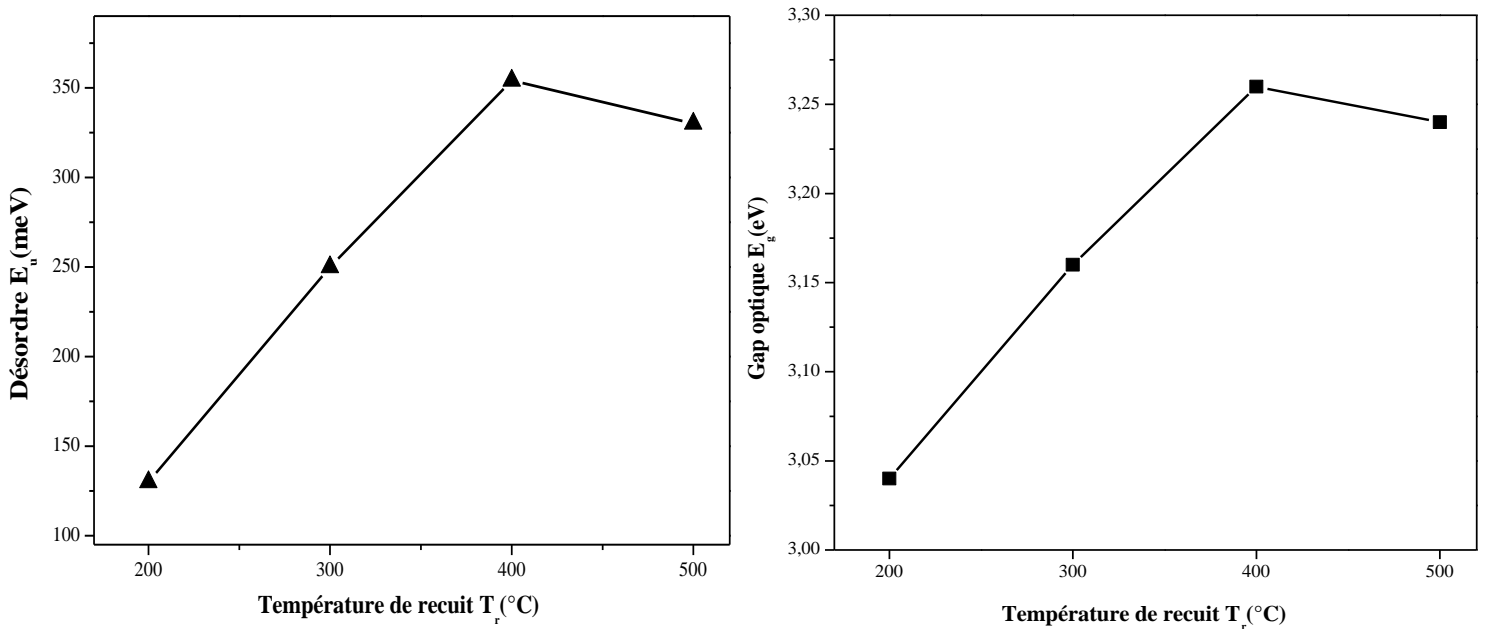


Figure IV.06 : Variation du gap optique et du désordre en fonction de la température de recuit.

Nous remarquons que lorsque la température de recuit augmente, l'énergie de gap et l'énergie Urbach des échantillons augmentent pour des températures de recuits inférieures à 500°C ensuite diminuent au-delà de 500°C. Ce qui explique que lorsque la température augmente, l'ordre cristallin s'améliore jusqu'à 500°C et se détériore pour les températures plus élevées engendrant ainsi la présence d'une nouvelle orientation cristalline.

IV. 1. 3. Propriétés électriques

La résistivité est une grandeur électrique qui permet de distinguer les conducteurs des isolants. Plus la résistivité d'un matériau est grande, plus le matériau est isolant. Dans ce travail, nous avons étudié la variation de la résistivité des couches minces de (ZnO) pur pour différentes températures de recuit (T_r) de 2h chacune. La **Figure IV.7** présente la variation de la résistivité en fonction de la température de recuit (T_r).

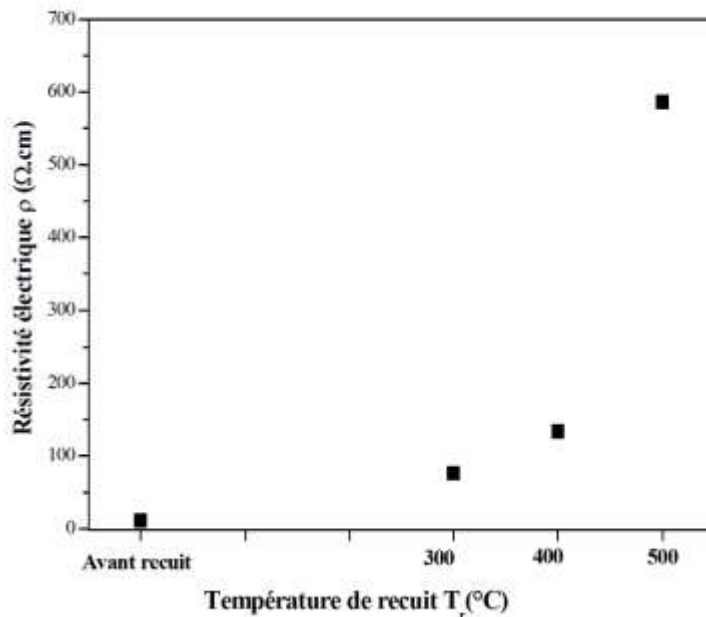


Figure IV.7 : Effet du recuit thermique sur la résistivité électrique des couches ZnO pur.

On remarque que la résistivité électrique augmente de 11.58 à 586.6 $\Omega.cm$ avec l'augmentation de température de recuit. Cette augmentation de la résistivité peut être traduite par la réaction de l'oxygène atmosphérique avec l'oxyde de zinc déposé, l'oxygène remplace les atomes de zinc, situés dans les sites interstitiels et/ou les lacunes oxygène de couche de ZnO. En outre, les

propriétés chimie-sorption de l'oxygène, poussent naturellement les atomes d'oxygène toujours à la surface des couches comme des accepteurs [Zha 1994]. Ceci diminue la concentration d'électrons dans le volume. La présence d'absorbants ionisés (atome d'oxygène) sur les surfaces des cristallites peut augmenter l'inter-cristallite du cristal. Ce qui diminue le transporteur effectif de mobilités et augmente la résistivité [Zha 1994].

IV. 2. Couches minces de ZnO:Al (Dopage de type n)

IV. 2. 1. Propriétés structurales

La Figure IV.8 présente les spectres de diffraction des Rayons X de couches minces de ZnO dopé à différents pourcentages d'aluminium (Al). Le spectre DRX montre que toutes les couches obtenues sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite de ZnO [Sah 2008]. Aucune trace des pics d'aluminium n'est observée dans les spectres. Les atomes d'aluminium ont remplacé peut-être le zinc dans le réseau cristallin hexagonal et/ou Al situé dans la région non cristalline dans la limite des grains.

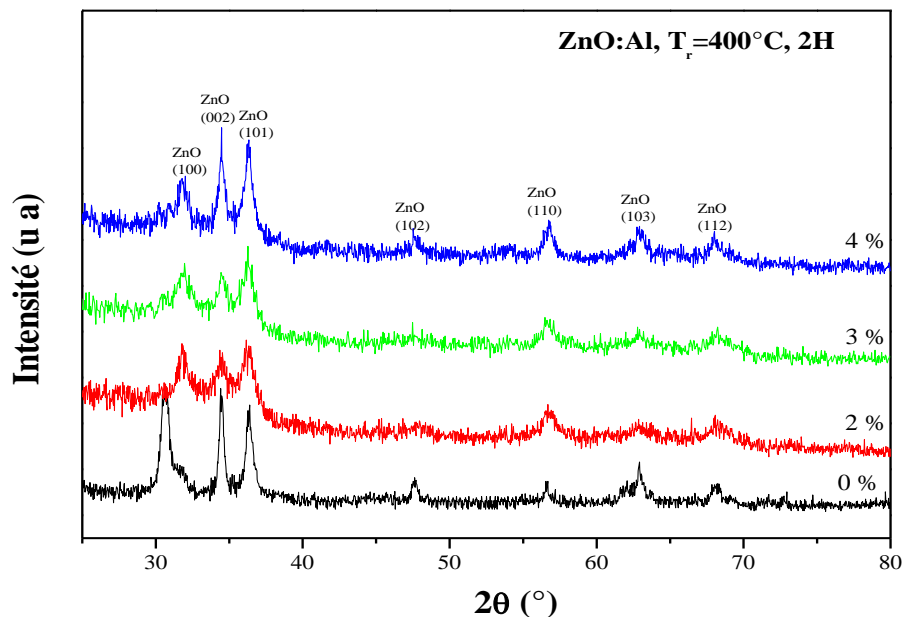


Figure IV.8 : Spectres DRX de couches minces ZnO dopé à différentes concentrations d'aluminium et recuit à 400°C pendant 2 heures.

La **Figure VI.9** présente la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de la taille des grains en fonction de la concentration du dopant Al de couches minces ZnO recuit à 400°C pendant 2 heures.

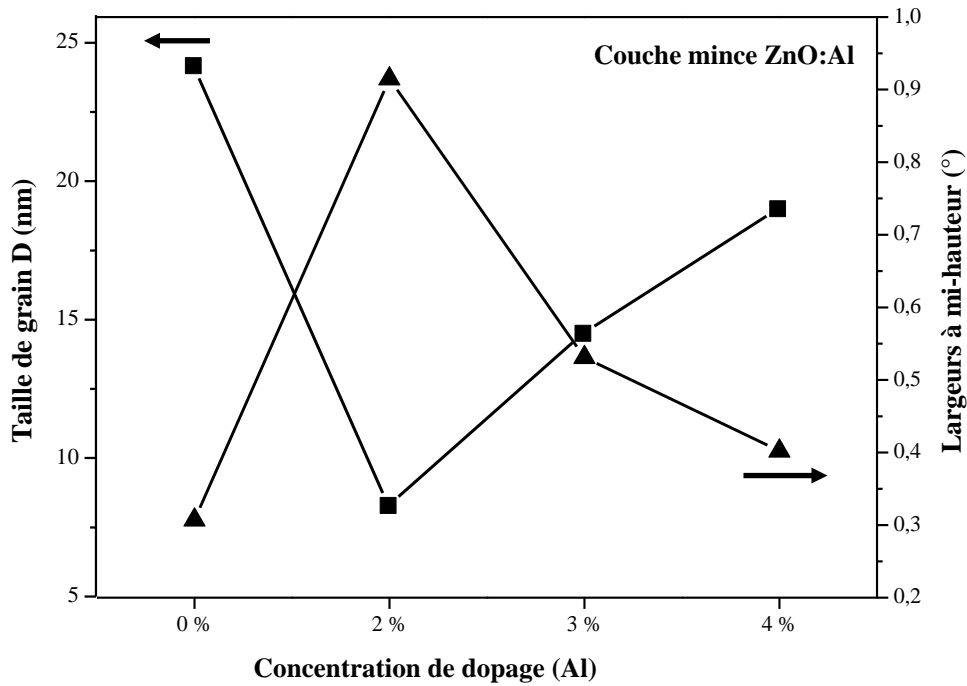


Figure VI.9 : Variation de la taille des grains et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la concentration du dopant Al de ZnO recuit à 400°C pendant 2 heures.

On observe que la taille des grains des couches, déduites à partir de la largeur à mi-hauteur de pic (002) du ZnO, varient entre 17 et 19 nm, valeurs identiques à celles obtenues par H. Zhu et al. [Zhu 2012]. Une augmentation correspondant de dopage 2%, et une diminution pour 2% et 4%. L'augmentation de ce paramètre peut être expliquée par l'incorporation de l'Aluminium dans les sites interstitiels du ZnO. La diminution est par contre liée à l'incorporation de l'atome de l'aluminium dans les sites substitutionnels du ZnO (la taille ionique (0.54 Å) d' Al^{3+} plus petite que du Zn^{2+} égale à 0.74 Å).

Dopage en Aluminium	(2 θ)	a = b (Å)	c (Å)	D (nm)
0 %	34.48	2.999	5.196	2.698
2 %	34.47	3.003	5.203	2.601
3 %	34.5	2.997	5.193	2.597
4 %	34.49	2.998	5.195	2.597

Tableau IV. 02 : Paramètres de mailles (**a**, **c** et **d**), pour le pic (002) du ZnO:Al en fonction du pourcentage de dopage.

IV. 2. 2. Propriétés optiques

La **Figure (IV.10)** présente la transmission optique T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour des échantillons préparés à différents pourcentages d'Al (2, 3 et 4%) à des températures de recuit 300°C et 400°C pendant 2 heures. Les couches obtenues montrent que la transmission optique augmente avec l'augmentation du pourcentage d'Al. Pour un dopage supérieur à 4%, on observe une légère diminution de la transmission.

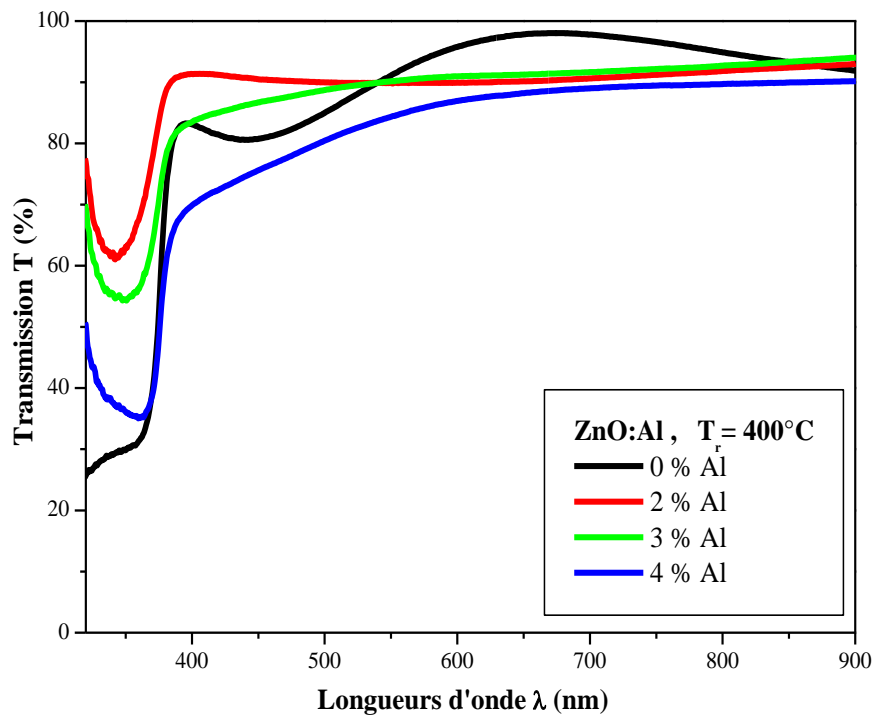
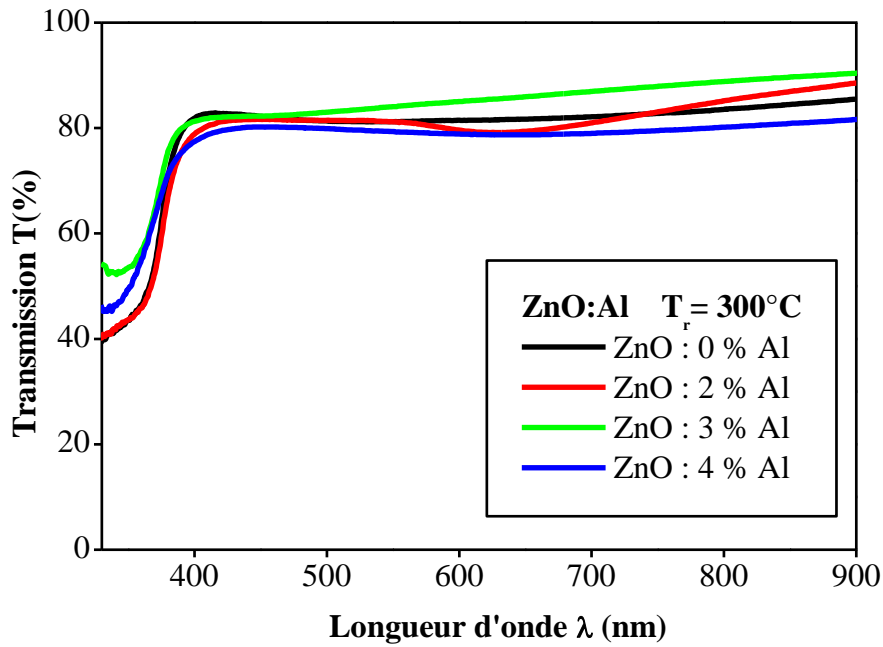


Figure IV.10 : Effet de la concentration du dopage aluminium sur la transmission T (%) des couches minces ZnO:Al recuit à 300°C et 400°C pendant 2 heures.

Les courbes obtenues montrent que les films minces d'oxyde de zinc sont hautement transparents dans le domaine du visible : la transmittance des couches minces ZnO :Al augmente avec la température de recuit et atteint une valeur de l'ordre de 80 à 90% pour la longueur d'onde $\lambda = 900 \text{ nm}$.

Les épaisseurs des couches minces de l'oxyde de zinc dopé Al à différents pourcentages (2, 3, 4 et 5%) sont présentes sur la **Figure IV.11**.

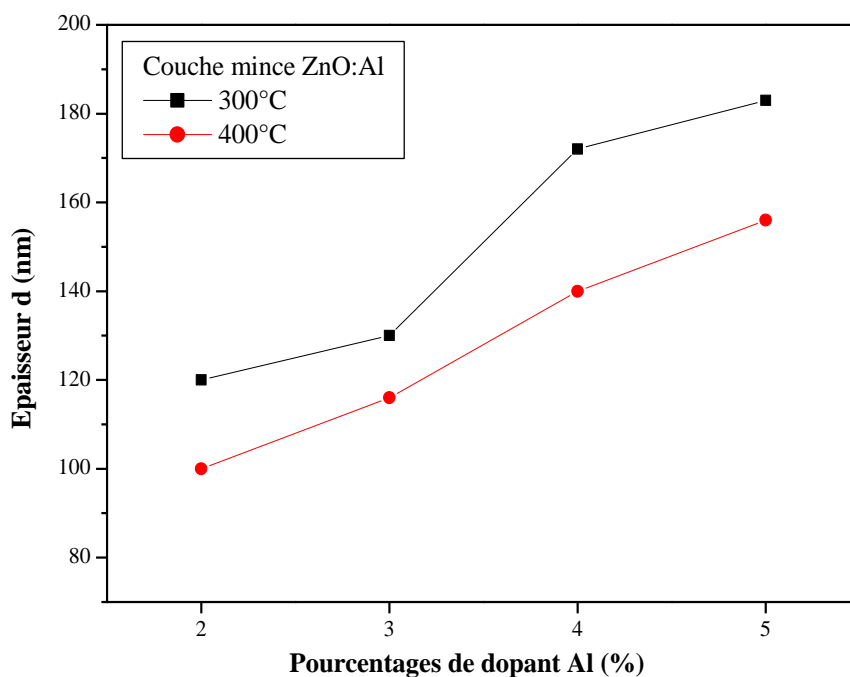


Figure IV. 11 : Evolution en fonction de la concentration du dopant (Al) de l'épaisseur des films ZnO:Al recuit à 300 et 400°C pendant 2 heures.

La **Figure IV.12** montre les variations de ces deux caractéristiques obtenues dans les couches déposées à différents pourcentages de dopants. On observe que l'énergie de gap diminue de 3.26 eV à 3.22 eV avec l'augmentation du pourcentage du dopage. Par contre, le désordre (énergie d'Urbach) évolue de manière inverse et passe de 85 meV à 246 meV.

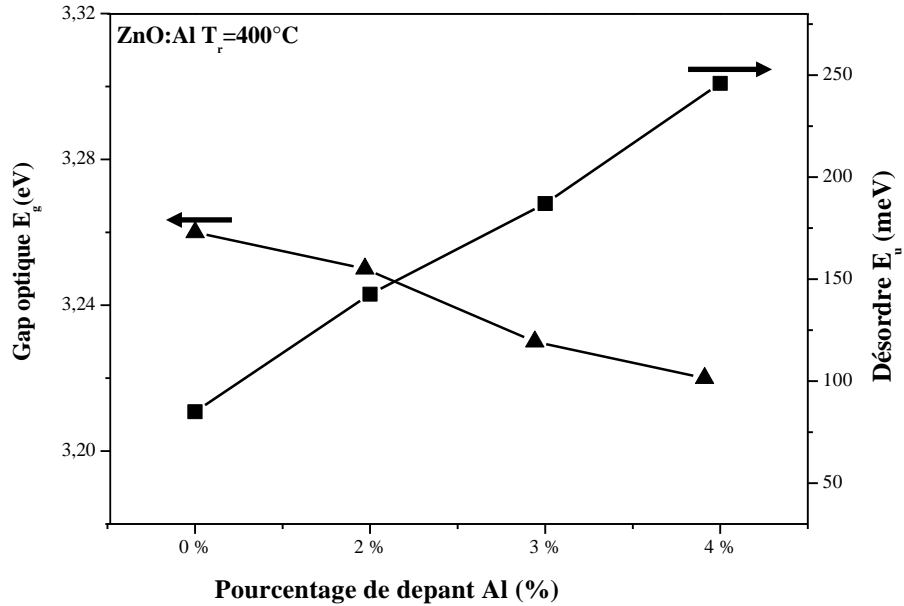


Figure IV.12 : Variation du gap optique E_g (eV) et du désordre E_u (eV) en fonction de la concentration du dopant aluminium avec recuit à 400°C pendant 2 heures.

Mass et al. [Mas 2003] ont observé des variations ayant la même allure que la nôtre pour des valeurs du gap compris entre 3,3 et 3,4 eV pour des couches ZnO dopé Al préparées par la méthode laser pulsé. Ce comportement peut s’expliquer par l’effet de Burstein-Moss (B-M) [Mal 1999, Mas 2003], qui indique que l’augmentation de la quantité des porteurs de charges incorporée en plus dans les couches du ZnO remplit les bandes d’énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi une réduction du gap optique qui est décrit comme la différence d’énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau.

IV. 2. 3. Propriétés électriques

Nous avons étudié (Figure IV.13) la variation de la résistivité des couches déposées à différentes valeurs de concentration du dopage en aluminium (2, 3, et 4 %) et recuites à 300 et 400°C pendant 2 heures.

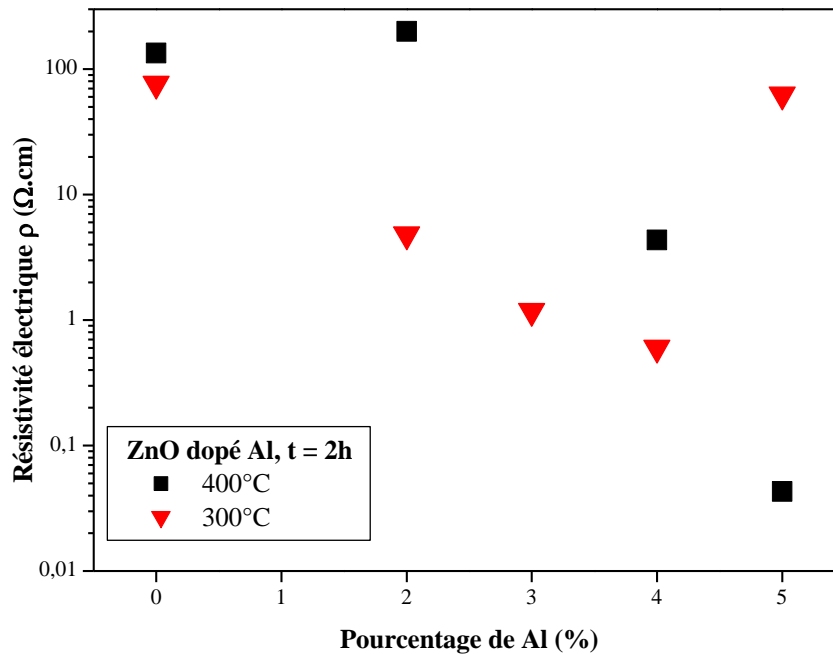


Figure IV.13 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la concentration de l'aluminium des couches minces ZnO:Al recuit à 300 et 400°C pendant 2 heures.

On observe que la résistivité électrique diminue inversement à la concentration du dopant et varie entre 200 Ω.cm et 0.043 Ω.cm. La plus faible résistivité est obtenue pour les couches minces ZnO dopé à 5 % et recuit à 400°C. La diminution de la résistivité électrique peut se traduire d'un côté par une augmentation des emplacements réguliers des atomes Zn dans les textures des films au site interstitiel, et de l'autre côté par l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons) provenant des donneurs Al³⁺ ions incorporés dans les sites interstitiels ou substitutifs des cations Zn²⁺ dans la structure [Amm 2014].

IV. 3. Couches minces de ZnO:Cu (Dopage type p) :

IV. 3. 1. Propriétés structurales :

La **figure (IV.14)** présente les diagrammes de diffraction des Rayons X des couches (ZnO) dopé au cuivre à 2, 3 et 4% et recuit à 400°C pendant 2 heures. On observe que toutes les couches sont polycristallines et présentent une structure hexagonale de type wurtzite correspondant à la carte des données JCPD N°36-1451.

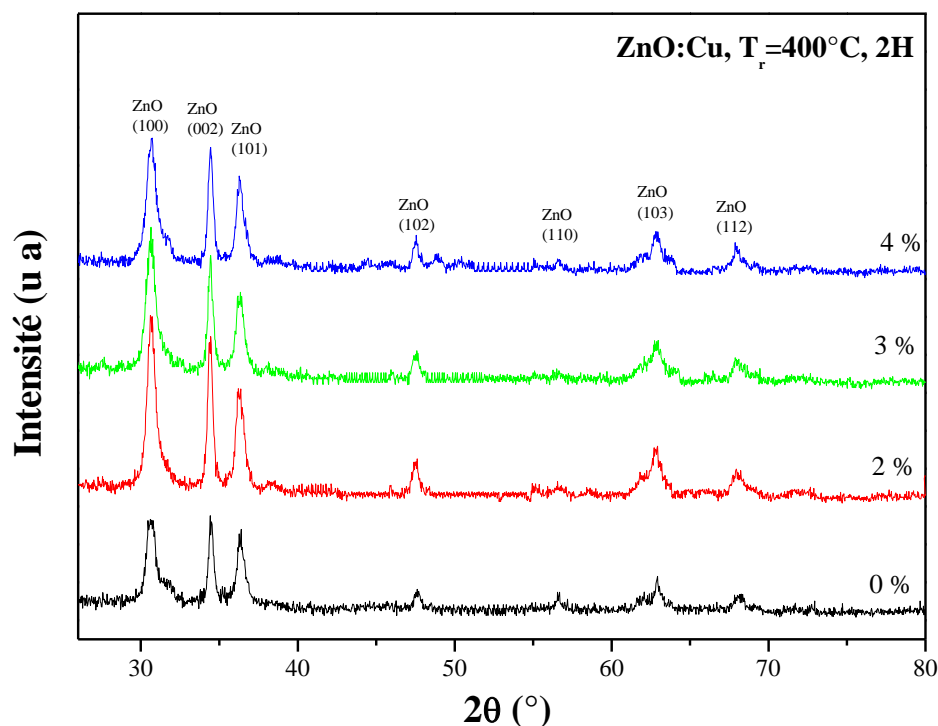


Figure IV.14 : Spectres DRX de couches minces ZnO dopé à 2, 3 et 4% en cuivre et recuit à 400°C pendant 2 heures.

On observe une augmentation de l'intensité des pics de l'échantillon concentré à 2% et une diminution dans les cas des couches dopées à 3% et 4%. Ce qui montre que la cristallinité se détériore au-delà d'un seuil en concentration du dopant comme observé par SAI et al. [Sai 2015].

Cependant, nous n'avons observé aucune phase secondaire reliée aux phases Cu ou CuO. Ce qui montre que le dopage Cu ne modifie pas la structure wurtzite de ZnO, et que les atomes de cuivre occupent le site de zinc dans la structure hexagonale et/ou l'atome d'Al situé dans la région non cristalline dans la frontière des grains (région non cristalline) [Mus 2006].

La taille des cristallites des films sont évaluées à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de pic de diffraction (002), en utilisant l'expression de la formule de Scherrer (Figure III.15). Les tailles des grains de ZnO:Cu trouvés varient entre 12,72 et 17,1 nm. Ce changement suggère à remplacement d'atome Cu dans le Zn ou incorpore à site interstitiels dans le réseau structural de ZnO. Ces résultats indiquent que la cristallinité du film du ZnO détériore avec l'augmentation de concentrations de dopants (Cu) [Sai 2015].

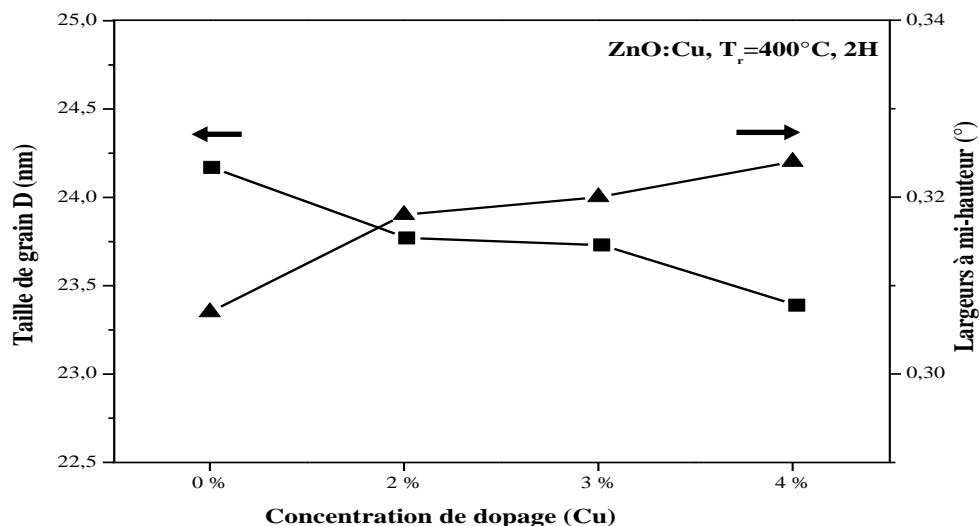


Figure IV. 15 : Variation de la taille des grains et la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la concentration de dopant Cu pour des couches minces recuites à 400°C pendant 2 heures.

Les paramètres de maille « a, b et c » du pic de diffraction (002) sont reportés dans le **Tableau IV.03**. On constate que ces paramètres de maille (a, c et d) augmentent très légèrement avec la concentration du dopage en cuivre. Ce qui peut être expliqué par l'incorporation du Cu dans les sites interstitiels de structure de l'oxyde de zinc.

Dopage en cuivre	(2 θ)	a = b (Å)	c (Å)	D (nm)
0%	34.48	2.999	5.195	2.598
2 %	34.42	3.005	5.205	2.602
3 %	34.44	3.003	5.203	2.601
4 %	34.45	3.002	5.200	2.600

Tableau IV. 03 : Les paramètres des mailles (a, c et d) pour le pic (002) des couches minces du ZnO:Cu en fonction de pourcentage de dopage.

IV. 3. 2. Propriétés optiques :

De même pour étude de l'effet de concertation de cuivre sur les propriétés optiques des couches minces ZnO, nous avons préparé deux séries d'échantillons à différent température de recuit 300 et 400°C. La **Figure IV.16** illustre les courbes de transmission optique en fonction de longueur d'onde.

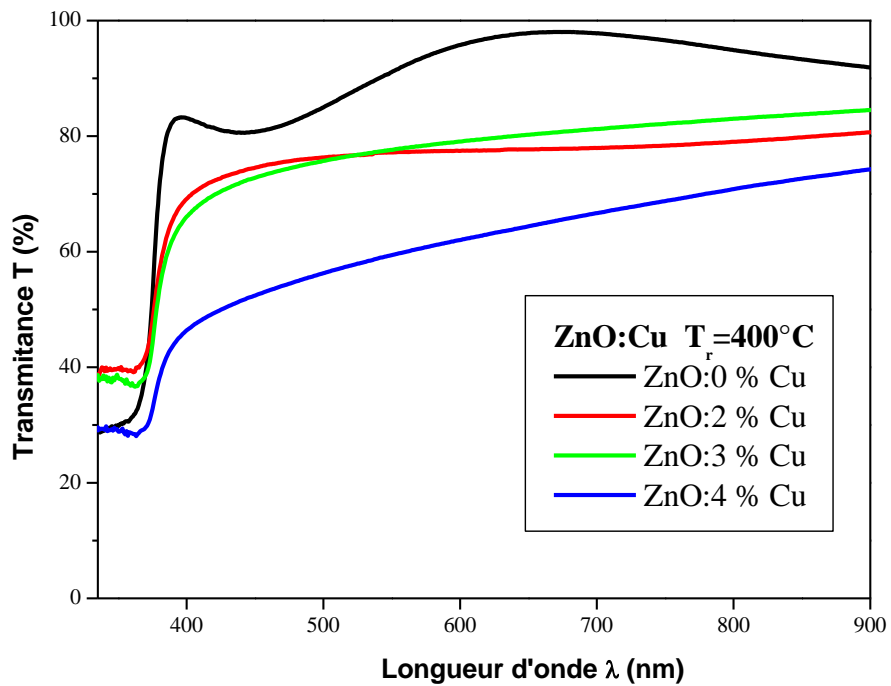
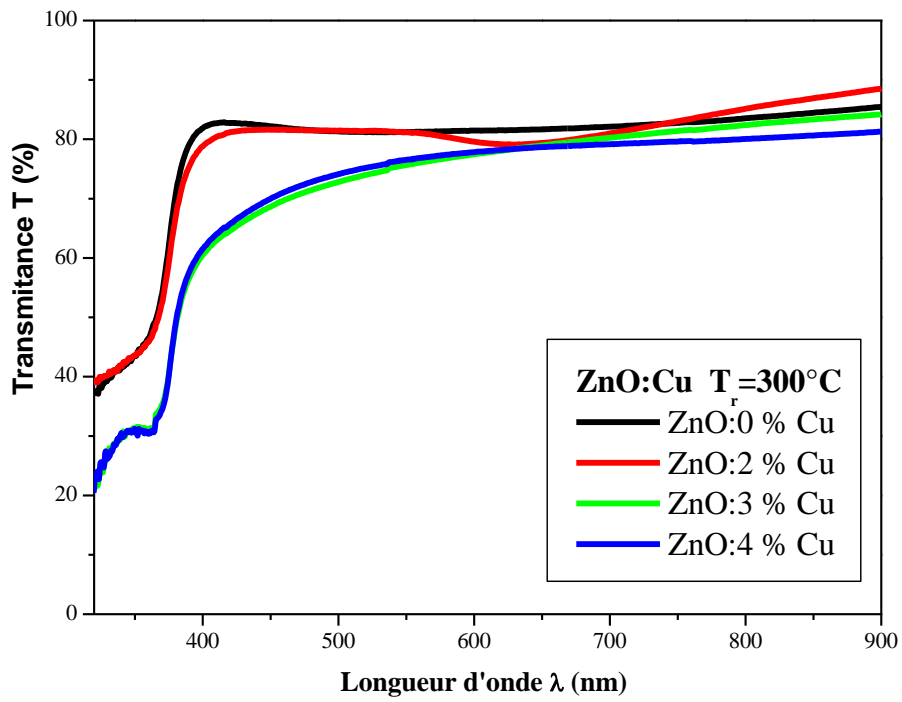


Figure IV.16 : Effet de concentration du dopage en cuivre Cu (%) sur la transmission optique $T(\%)$ des couches ZnO:Cu recuit à 300°C et 400°C pendant 2 heures.

La **Figure IV.17** Présente les épaisseurs des couches ZnO:Cu en fonction de pourcentages de dopant de cuivre, recuit à températures 300 et 400°C pendant 2 heures.

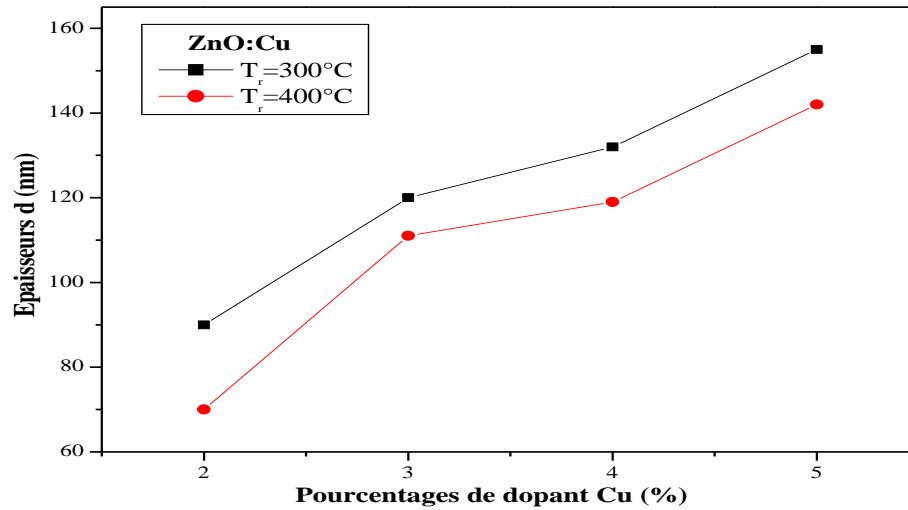


Figure IV.17 : Evolution de l'épaisseur des films, de ZnO:Cu recuit à 300 et 400°C pendant 2 heures, en fonction de la concentration en cuivre.

La **Figure IV.18** montre la variation du gap optique et du désordre des films ZnO dopé au cuivre et recuit à 400°C pendant 2 heures en fonction de la concentration en cuivre.

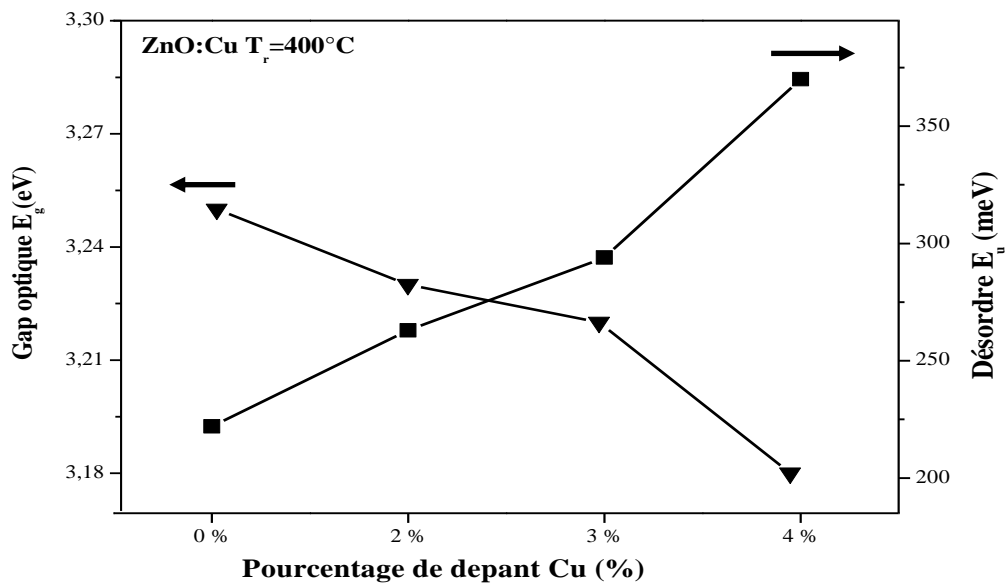


Figure IV.18 : Variation du gap optique et du désordre des films ZnO dopé au cuivre et recuit à 400°C pendant 2 heures en fonction de la concentration en cuivre.

Ce résultat montre le dopage de l'oxyde de zinc par le cuivre s'est déroulé avec succès, affectant ainsi le gap optique et provoquant du désordre. Dans ce cas, les ions Cu^{2+} ont remplacé les ions Zn^{2+} et ont formé du CuO dans les textures de ZnO des couches préparées. Le CuO a un gap de 1,35 eV plus faible que celui du ZnO (3,37 eV). Le fait d'introduire du CuO dans le réseau du ZnO, la bande interdite intrinsèque du ZnO s'est rétrécie [Pun 2014].

L'énergie d'Urbach est une indication du désordre dans les couches étudiées, il devrait donc être compatible avec les résultats de la DRX. Les valeurs de l'énergie d'Urbach déduites à partir de la **Figure IV. 18** montrent que le désordre des films ZnO dopé au Cuivre augmente avec la concentration du dopage Cu confirmant ainsi le désordre structurel observé dans les spectres DRX en fonction de l'incorporation du cuivre.

IV. 3. 3. Propriétés électriques :

La **Figure III.19** montre l'évolution de la résistivité électrique (ρ) des films minces d'oxyde de zinc (ZnO) en fonction de la concentration du dopant (Cu). Les échantillons dopés à 2, 3 et 4 % ont été recuits à 300 et/ou 400°C pendant 2 heures. Une augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la concentration du dopage a été observée.

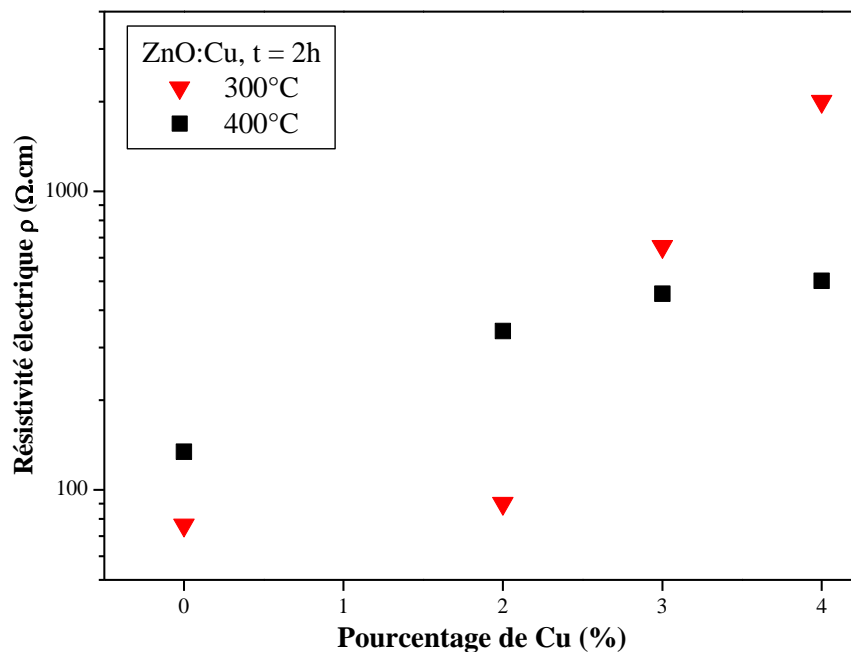


Figure IV.19 : Evolution de la résistivité électrique des couches minces ZnO:Cu en fonction de la concentration en cuivre.

On considère que l'augmentation de la résistivité avec la concentration de Cuivre peut être liée à deux faits. Le premier est que l'incorporation de Cu dans le réseau ZnO diminuera la concentration des défauts du donneur tels que les sites vacants d'oxygène ou les sites interstitiels de zinc. Ce qui entraînera une diminution de la concentration des électrons. La deuxième, est que l'augmentation de la résistivité électrique peut être due à une diminution des tailles de grains avec l'augmentation du pourcentage de Cu (**Figure IV.15**). Les joints des grains représentent des barrières potentielles pour les électrons. Ainsi, lorsque les joints de grains sont nombreux, les électrons sont plus ralentis.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation thermique sur des substrats en verre à partir d'une poudre d'oxyde de zinc (ZnO) pur ou dopé (aluminium ou cuivre). Les échantillons ont subi un recuit thermique de 2 heures à différentes températures.

Les couches minces obtenues ont été caractérisées par plusieurs techniques. Structuralement, elles ont été analysées par la DRX (Diffraction des Rayons X). Les caractérisations optiques et électriques ont été déterminées par la spectrométrie UV-Visible et la méthode des quatre pointes respectivement.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X montrent que :

- Les couches minces ZnO pur ou dopé déposées sur du verre sont polycristallines et cristallisent dans une structure hexagonale de type wurtzite, à partir de la température de recuit de 300°C. On observe que le recuit thermique améliore la cristallinité des couches et n'affecte pas la texture. L'intensité et le nombre de pics de diffraction augmentent avec l'augmentation de la température de recuit.
- Les constantes de réseau «a», «c» et «d», pour tous les films ZnO pur ou dopé préparés, sont en bon accord avec la valeur de ZnO standard (selon le fiche ASTM).
- Les tailles des grains calculées par la formule de Scherrer varient entre 7 à 24,16 nm pour les couches minces de ZnO pur, de 8.29 à 19 nm pour les couches ZnO dopé Al et de 23.77 à 23.39 nm pour les couches ZnO dopé Cu.

Les mesures optiques montrent que :

- Les couches minces ZnO présentent une transmittance élevée dans la région visible (variant de 70 à 90 %).
- La transmission augmente en fonction de la température de recuit et l'augmentation de la concentration en aluminium et diminue avec celle du cuivre.

- Les valeurs du gap optique et de l'énergie d'Urbach des couches minces ZnO déduites à partir des spectres de transmittance sont 3.2 eV et 300 meV respectivement. On constate que le gap optique et l'énergie d'Urbach augmentent avec l'augmentation de la température de recuit. Par contre, le gap optique se rétrécit et l'énergie d'Urbach augmente avec l'augmentation de la concentration du dopage en aluminium ou en cuivre pour les couches ZnO dopé Al ou Cu. Ces observations peuvent être expliquées par la présence d'une nouvelle orientation cristalline et de l'effet de Burstein-Moss.
- La résistivité électrique des couches minces élaborées, augmente avec l'augmentation de la température de recuit et la concentration du dopage en cuivre. Mais, elle diminue dans le cas du dopage par de l'Aluminium pour atteindre une valeur minimale de 0.043 Ω .cm pour la couche préparée à 5 % Al et température de recuit de 400°C.

La principale perspective à ce travail est l'amélioration des propriétés de couches minces :

- En utilisant différents substrats comme l'ITO, la plaquette de silicium et l' Al_2O_3 .
- En effectuant des traitements thermiques dans des milieux de gaz différents (hydrogène, argon...) dans un four de préférence programmable.
- D'autres techniques de caractérisations comme la photoluminescence, la spectrométrie infrarouge et l'analyse de compositions pourraient être utilisées.

Nous concluons que les couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) préparées dans le cadre de cette thèse présentent une bonne transparence optique et une faible résistivité électrique, deux caractéristiques importantes pour un matériau de base dans les applications photovoltaïques.

REFERENCES

Références

A

[**Amm 2014**] Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A. Ridah, et al., *Optical and Quantum Electronic*, Volume 46, Issue 1 (2014), 229–234.

[**Anu 2015**] P. Anuradha S. Chander, A. Sharma, et al., *Optical Materials*, 49 (2015), 51–58.

[**Ani 1995**] V. I. Anisimkin, M. Penza, A. Valentini, F. Quaranta, and L. Vasanelli, *Sensors and Actuators B*, 23 (1995) 197.

[**Asg 2008**] M. Asghar, H. Noor, M. S. Awan, et al., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11 (2008), 30–35.

[**Ata 1999**] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, V. V. Mamedov, A. K. Omaev and R. A. Rabadanov, *J. Cryst. Growth*, 1222 (1999), 198–199.

[**Aza 68**] L.V. Azaroff, *Elements of X-ray Crystallography* (McGraw-Hill, New York, 1968), p. 552.

B

[**Bag 2014**] A. M. Bagher, introduction to organic solar cells, *Sustainable Energy*, Vol. 2, N^o. 3, 2014, 85-90.

[**Bin 2007**] Bin- Zong Dong, Gua-Jia Fang, Jian-Feng Wang, Wen-Jie Guan and Xing-Zhong Zhao, *journal applied physics*, 101 (2007), 033713.

C

[**Cot 2009**] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, and N. Karam, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009), 174–192.

[**Chu 2003**] Sheng-Yuan Chu, Walter Water, Jih-Tsang Liaw, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003), 1593–1598.

[Cul 1968] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction (2nd Ed, Addison-Wesley, Reading, Mass. 1968), 102.

D

[Der 2012] A. Derbouz, A. Slaoui, E. Jolivet, F. deMoro, C. Belouet, Solar Energy Materials & Solar Cells, 107 (2012), 212–218.

[Dim 2016] F. Dimroth, T. N. D. Tibbits, et al, IEEE Journal of Photovoltaics, January 2016, vol.6, N°1.

[Doy 2010] Doyoung Kim, Ilgu Yun, Hyungjun Kim, Current Applied Physics, 10 (2010) S459–S462.

E

[Faÿ 2003] Sylvie. Faÿ, Thèse de Doctorat d'état, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.

[Fer 2008] C. feriasamy, P. Chakrabarti and Rajiv Prakash, Advanced Optoelectronic Materials and Devices, 2008. AOMD 2008. 2end National Workshop.

G

[Gal 2016] V. Galstyan, E. Comini, I. Kholmanov, Royal Society of Chemistry, 6 (2016), 34225–34232.

[Gil 2007] J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, APL, 91 (2007) 113520.

[Goe 2003] A. Goetzberger, C. Hebling et H.W. Schock, Materials Science and Engineering: R: Reports 4 (2003), 1.

[Góm 2007] H. Gómez, A. Maldonado, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, M. de la L. Olvera, Materials Characterization, 58 (2007), 708–714.

[Grä 1991] B. O'Regan et M. Grätzel, Nature Journal, 353 (1991), 737.

[Grä 2005] M. Grätzel. Dye sensitized solid-state heterojunction solar cells. *Mrs. Bull.*, 2005, 30-23.

[Gre 2000] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost," *Progress in Photovoltaics*, vol. 9, 2000, 123.

[Gre 2008] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Progress in Photo.*

J

[Jan 2007] A. Janotti et C. G. Van de Walle. « Native point defects in ZnO ». *Physical Review B* 76.16 (oct. 2007), p. 165202 (cf. p. 108–111, 151, 155, 157).

[Jeo 2008] Jeong. S. H, B.N. Park, S. B. Lee, J. H. Boo, *Thin Solid Films*, 516 (2008), 5586–5589.

[Ji 2010] Ji Bong Park, Se Hun Park, Pung Keun Song, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010), 669–672.

K

[Kan 2014] D. Kania et al., "Pilot line production of industrial high-efficient bifacial n-type silicon solar cells with efficiencies exceeding 20.6%," in *Proc. 28th Eur. Photovoltaic Sol. Energy Conf.*, 2014, 1383–1385.

[Kaz 1970] Kazmerski. L. L, White. F. R. and Morgan. G. K, *Applied Physics Letters*, 29 (1970), 268-270.

[Kad 2007] F. Kadi Allah, S. Yapi Abé, C.M. Núñez, et all, *Applied Surface science*, Volume 253, Issue 23, 30 September 2007, Pages 9241-9247.

[Kau 2015] G. Kaurn, A. Mitra, K. L. Yadav, *Progress in Natural Science: Materials International*, 25 (2015), 12–21.

[Kea 1958] D. Kearns and M. Calvin, *Journal of Chemical Physics*, vol. 29, 1958, 950-951.

[Kla 2006] H. Klauk, *Organic Electronics: Material, Manufacturing and Applications*, 1st ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006.

[Kha 2016] A. Khayatian, M. Almasi Kashi, R. Azimirad, *Optik*, 127 (2016), 4675–4681.

[kim 2004] N. Ho Kim and H. Woo Kim, *Materials Letters*, 58 (2004), 938.

[Kyu 2013] A. Kyung-Jun, J. Park, B. Shin, W. Lee, G. Y. Yeom, *Applied Surface Science*, 271 (2013), 216– 222.

L

[Lan 2007] S. Lany, J. Osorio-Guillen, A. Zunger, *Physical Review B* 75, 24 (2007), (cf. p. 108, 151).

[Lee 2002] J.Y. Lee, Y.S. Choi, J.H. Kim, *Thin Solid Films*, 553 (2002), 403 –404.

[Liv 2000] J. Livage, les procédés sol-gel, *Revue Verre*, 6 (2000), 1-5.

[Lie 2003] S. Lie. Bus, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.

[Lok 2002] B. J. Lokhande, P. S. Patil, M. D. Uplane, *Materials Letters*, 57(2002), 573– 579

M

[May 2007] A. Mayer, *Mater. Today*, 10 (11), 2007, p 28.

[Man 2015] C. Manoharan, G. Pavithra, S. Dhanapandian, P. Dhamodaran, B. Shanthi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141 (2015), 292–299.

[Mah 2009] F. A. Mahmoud, G. Kiriakidis, *Journal of Ovonic Research*, 5 (1) (2009), 15–20.

[Mal 1999] A. Maldonado, R. Asomoza, J. Canetas-Ortega, et all, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 57 (1999), 331-344.

[Mes 2011] Messai Zitouni thèse de docteur en sciences, Université Hadj Lakhder – Batna, 2011.

[Men 2012] X. Meng, C. Yang, W. Fu, J. Wan, *Materials Letters*, 83 (2012), 179–182.

[Moh 2012] Mohsen Ghasemi Varnamkhasti, Hamid Reza Fallah, Mehdi Zadsar, *Vacuum* 86 (2012), 871-875.

[Moh 2015] Mohammad. S. Z, Yue. W, Ryan. F, et al, IEEE Journals & Magazines, Volume : 30, Issue :12,2015, 7230-7244.

[Moh 2013] H. A. Mohamed, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 113 (2013), 093105.

[Mus 2006] Mustafa Oztas, Journal Mater Science Mater Electron, 17 (2006), 937–941.

[Mul 2007] J.-C. Muller, Techniques de l'Ingénieur, dossier BE8579 voltaics: Research and Applications, 2008, 16, 61.

N

[Nun 2002] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, et al, Vacuum, 64 (2002), 281–285

[Nre 2016] National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy. Best Research-Cell Efficiencies. August 2016. (Most recent version of chart can be found at, [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart/.](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart/))

O

[Ozg 2005] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, et al, Journal of Applied Physics, 98 (2005), 041301

P

[Pan 2012] S.K. Panda, C. Jacob, Solid-State Electronics, 73 (2012), 44–50.

[Pin 2017] Pin Tang, Bing Li, Lianghuan Feng, Lili Wu, Jingquan Zhang, et al, Journal of Alloys and Compounds, 692 (2017), 22-25.

[Pun 2014] S.Y. Pung, C.S. Ong, K. Mohd Isha, M.H. Othman, Sains Malaysiana, 43 (2) (2014), 273–281.

R

[Rab 1979] R. A. Rabadanov, S. A. Semiletov, and Z. A. Magomedov, Solid State Phys., 12 (1979), 1431.

[Ryu 2000] Y. R. Ryu, S. Zhu, J. D. Budai, et al, Journal of Applied Physics, 88(1), 2000, 201.

[Rot 2014] P. Rothhardt, S. Meier, K. Jiang, A. Wolf, and D. Bi Ro, “19.9 % efficient bifacial n-type solar cell produced by co-diffusion-CoBiN,” presented at the 29th Eur. Photovoltaic Sol. Energy Conf., Amsterdam, Netherlands, 2014.

S

[Sah 2008] Sahal.M, Hartiti.B, Ridah.A, Mollar.M and Mari.B, *Microelectronics Journal*, 39 (2008), 1425–1428.

[Sai 2015] T. Saidani, M. Zaabat, M. S. Aida, B. Boudine, *Superlattices and Microstructures*, 88, (2015), 315-322.

[San 2010] J. L. Santailier, C. Audoin, G. Chichignoud, R. Obrecht, B. Kaouache, P. Marotel, D. Pelenc, S. Brochen, et al., *Journal of Crystal Growth*, 312, 23 (2010), 3417–3424 (cf. p. 25, 102–103, 151).

[San 2011] Eric Vinod Sandana, Thèse De Doctorat, L'école polytechnique de Paristech, 2011.

[Sol 1998] O. E. Soltermann et E. P. Da Silva, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(9), 1998, 735.

[Sri 1998] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys*, 83 (1998), 5447.

[Sté 2003] Stéphanie. Liebus, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003.

[Seo 2013] Seong. G. C, Dong. U. L, Eun. K. K, *Thin Solid Films*, 545 (2013), 517–520.

[Shi 2009] C. Y. Shi, Yun S, Q. He, F. Y. Li and J. C. Zhao, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009), 654-656.

T

[Taa 2013] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3 (2013), 209-213.

[Tan 1986] C.W. Tang, *Applied Physics Letters*, 48 (1986), 183.

[Tau 1966] J. Tauc, R.G. Rovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, 15 (1966), 627.

U

[**Uri 2008**] M. Urien, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, 2008.

[**Urb 1953**] F. Urbach, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids Phys. Rev., 92 (1953), 1324.

V

[**Vah 2013**] Vahid G, Akbar E, Mohsen S, Scientia Iranica, Volume 20, Issue 3, (2013), 1039-1048.

[**Van 2009**] C. G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, S. T. Pantelides, Physical Review B, 2009, The American Physical Society, p. 9425 (cf. p. 151).

[**Vis 2010**] M. Vishwas, K. Narasimha Rao, K.V. Arjuna Gowda, R.P.S. Chakradhar, Spectrochimica Acta Part A, 77 (2010), 330–333.

W

[**Wal 2003**] Walle, C. G. Van de et J. Neugebauer, Nature journal, 423.6940 (juin 2003), p. 626–628 (cf. p. 33).

[**Wil 2006**] William L. Hughes, Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanostructures for Piezoelectric Applications, Doctoral Thesis, Georgia Institute of Technology (2006).

X

[**Xu 2014**] Z. Xu, C. Kleinstreuer, Computational Analysis of Nanofluid Cooling of High Concentration Photovoltaic Cells, J. Thermal Sci. Eng. Appl., 6 (3) 2014, 031009.

[**Xin 2005**] Xin Chen, Wenjie Guan, Guojia Fang and X-Z-Zhao, Applied surface science, 252 (2005), 1561.

Y

[**You 2013**] J. B. You, L. T. Dou, K. Yoshimura, et al, A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency, Nature Communications, vol. 4, Feb 2013, pp. 1-10.

[**Yun 2012**] Yung-Hao Lin, Hsin-Ying Lee, Ching-Ting Lee, Cheng-Hsu Chou, Materials Chemistry and Physics, 134 (2012), 1203-1207

Z

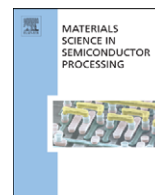
[**Zha 1994**] D. H. Zhang, D. E. Brodie, Effects of annealing ZnO films prepared by ion-beam-assisted reactive deposition, Thin Solid Films, 238 (1994), 95-100.

[**Zhu 2012**] Zhu H, Hüpkes J, Bunte E, et al., Reactive sputtering of ZnO:Al thin films from rotatable dual metallic targets Appl Surf Sci., 259 (4) 2012, 582.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp

Review

Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis

A. Zaier^{a,*}, F. Oum El az^a, F. Lakfif^a, A. Kabir^a, S. Boudjadar^a, M.S. Aida^b^a Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces, Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénierat Département des sciences fondamentales Université de Skikda 21000, Algérie^b Laboratoire des Couches Minces et d'Interface, Faculté des sciences, Département de Physique Université de Constantine 25000, Algérie

ARTICLE INFO

Available online 18 January 2010

Keywords:

Thin films

ZnO

Spray pyrolysis

Structural properties

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) was largely studied in various applications such as photovoltaic conversion, optoelectronics and piezoelectric, because of its interesting physical properties (morphological, structural, optical and electrical). The present work deals with the preparation of zinc oxide thin films (ZnO) deposited by the spray pyrolysis method. The starting solution was zinc chloride (ZnCl₂). Effects of solution molarity and substrate temperature on films properties were investigated. All films deposited were characterized by various techniques such as X-ray diffraction for structural characterizations, profilometry for thickness measurements, UV–vis transmission spectrophotometry for optical properties and the four probes conductivity measurements for electrical characterization. The X-ray diffraction (XRD) patterns show that the films deposited are polycrystalline with (002) plan as preferential orientation. The UV–vis spectroscopy confirms the possibility of good transparent ZnO thin films deposition with an average transmission of about ~85% in the visible region. However, the measured electrical resistivities of the deposited films were in the order of 10⁴ Ω cm

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	207
2. Experimental details	208
3. Results and discussion	208
3.1. Structural properties	208
3.2. Optical properties	209
3.3. Electrical properties	210
4. Conclusion	210
References	211

1. Introduction

Transparent conductive oxide (TCO) thin films occupy an important part in the domain of the microelectronic and the optoelectronics. Among this family of TCO, zinc

* Corresponding author.

E-mail address: zaier_abdelhakim@yahoo.fr (A. Zaier).

oxide thin films (ZnO) are regarded as a promising material in this technology because of their non-toxicity, abundance on the earth, and their chemical and thermal stability even in an atmosphere of hydrogen plasma [1–3]. ZnO metal is an n-type semiconductor with an optical gap of about 3.3 eV. Consequently, it exhibits a high transmittance in the visible region of the radiation spectra [3–5]. ZnO thin films are easy to prepare; several techniques are well described in the literature such as sol-gel [6], spray pyrolysis [4,5,7,8], thermal evaporation [10,11], pulse laser deposition [12] and r.f. sputtering [9,13], etc.

We used the spray pyrolysis technique (SP) to prepare thin films of ZnO. The starting solution was zinc chloride (ZnCl_2). The current paper studies the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films deposited by this technique.

2. Experimental details

The experimental system is very simple. It is a manual sprayer generally used in parfum bottle. The sprayer is fixed with support at a distance of 25 cm from a heated glass substrate. The substrate temperature was regulated to fix it to a constant level in order to evaporate the volatile elements in the aqueous solution. The solution to pulverize has been prepared with zinc chloride (ZnCl_2) dissolved in distilled water with different molarities (M)

and it varied between 0.1 and 0.3 mole. The deposition time is roughly about 30 s.

The obtained films have been characterized by an X-ray diffraction (Ray $\text{K}_{\alpha 1}$ of the Cu 1.54056 \AA) system in order to determine the structural properties. The thicknesses of the films were measured by a Dektak⁽³⁾ profilometer. The optical properties were obtained with a spectrophotometer UV-vis model 1650 PC-Shimadzu in the wavelength range 190–1100 nm. The electric properties of our films were characterized by four probes measurement.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Fig. 1 shows the X-ray diffraction spectra of films prepared with different values of molarity. We observed an increase in the intensity of the peak (002) with increase in molarity; another peak of low intensity situated at $2\theta = 36.84^\circ$, which corresponds to (101) the plane, in films prepared with 0.3 M. In the spray technique ZnO film formation proceeds according to the following reactions:

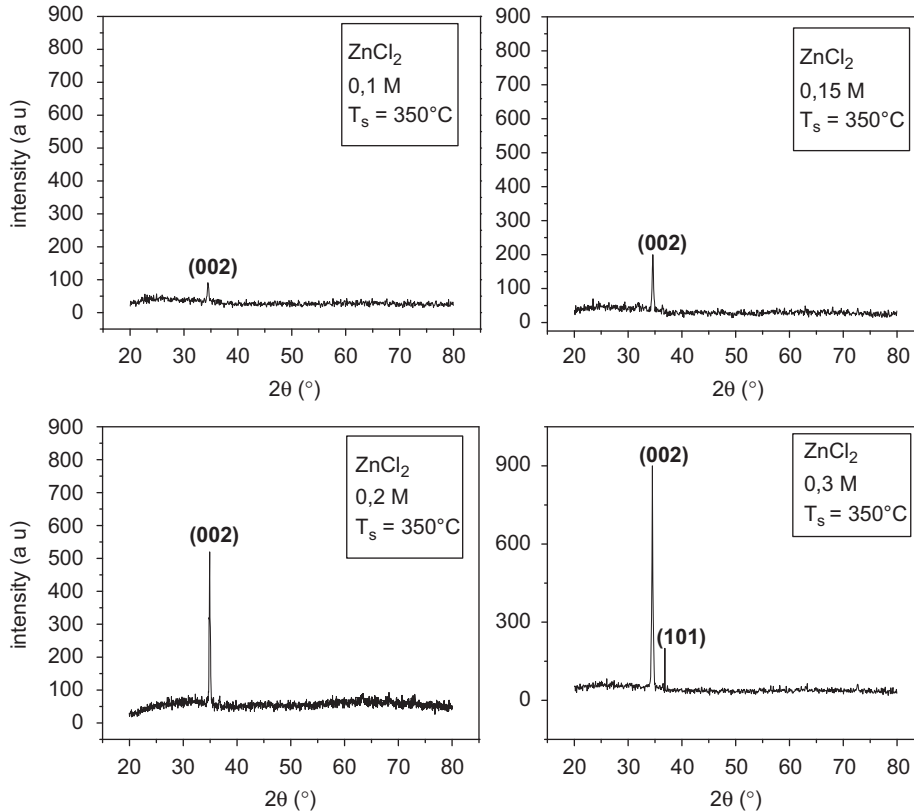
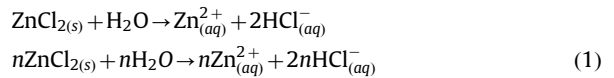


Fig. 1. Influence of the solution molarity on the XRD spectra of ZnO films deposited at $T_s = 350^\circ\text{C}$.

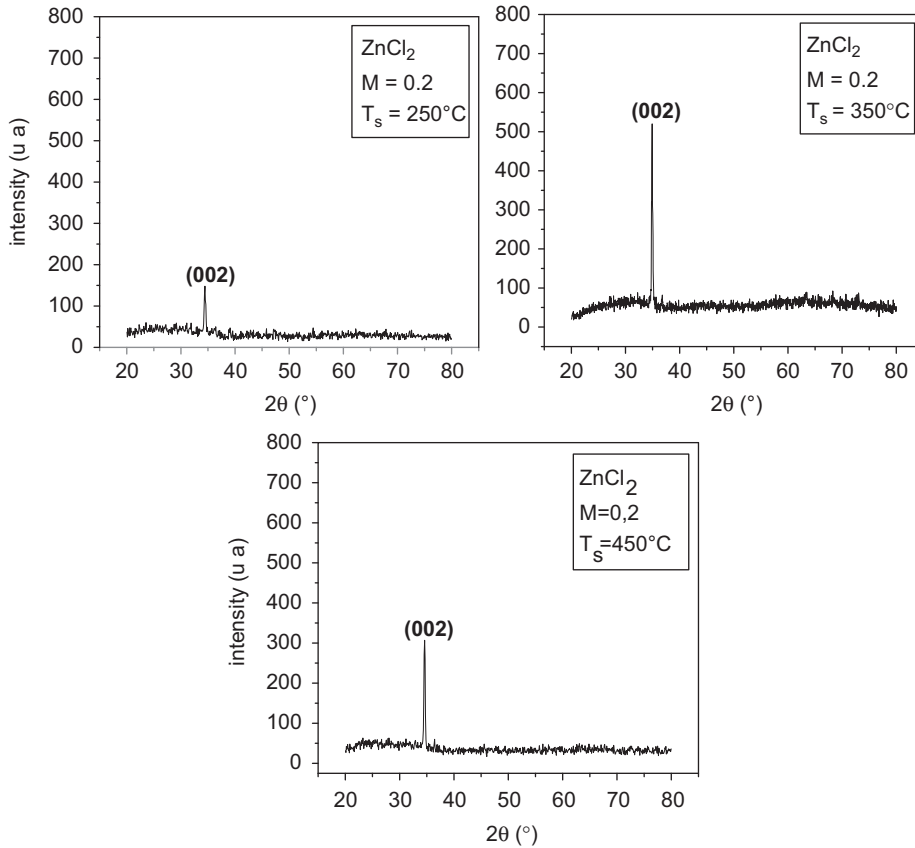
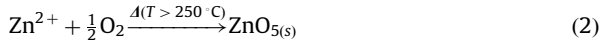


Fig. 2. XDR spectra for ZnO films deposited at different values of substrate temperatures T_s (250, 350 and 450 °C).



Thereafter, with increase in molarity, the solution contains more ions of zinc (Eq. (1)), and which proceeds according to chemical reaction (Eq. (2)). This results in ZnO films growth rate and in the intensity of the peak (002) enhancement.

Fig. 2 shows the X-ray diffraction spectra for films deposited at 250, 350 and 450 °C. We notice in these spectra that the intensity of the peak increases with temperature until 350 °C, where it passes by a maximum and decreases with further increase in substrate temperature. This evolution can be interpreted by the fact that increase in the substrate temperature improve the crystallization of films of ZnO. However, at higher temperatures, the temperature effect yields to the formation of the defects in the film and can also lead to the deterioration of the structural quality of films [14,15].

3.2. Optical properties

Fig. 3 shows the spectral transmittance as a function of wavelength for films obtained from a solution with varied molarity between 0.1 and 0.3M at a fixed substrate temperature of $T_s=350^\circ\text{C}$. The maximum transmittance of our films is varied between 93 and 84% similar to that of Venables et al. [16]. As seen, the transmittance decreases

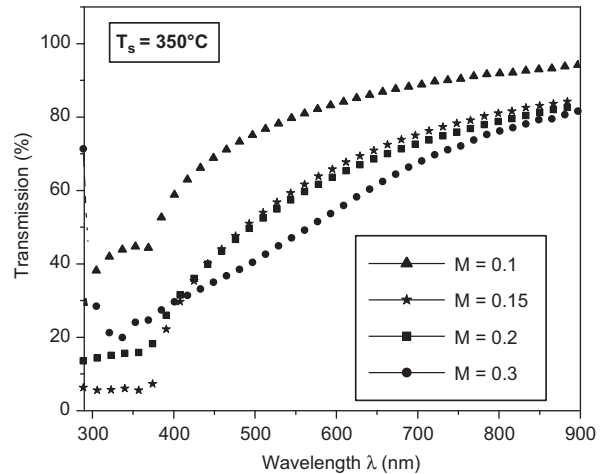


Fig. 3. Variation of transmittance T (%) as a function of wavelength for films deposited by various molarity.

with increase in solution molarity. This decrease can be explained by chemical reactions (Eqs. (1) and (2)). The high molarity solution is rich in Zn^{2+} ions; therefore films prepared with this solution are thicker and consequently less transparent.

In Fig. 4 we have reported the spectral transmittance variation with the wavelength for the films deposited at various substrate temperatures. Increase in transmission of the films with an increase in the substrate temperature suggests that high temperature provides the thermal energy necessary to form ZnO. Indeed, several elements of the solution are vaporized; therefore the film will be more transparent.

3.3. Electrical properties

Fig. 5 shows the variation of electrical resistivity with the solution molarity at a fixed substrate temperature of 350 °C. As can be seen the resistivity decreases from 44.8×10^4 to $8.4 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ with increase in molarity. This resistivity behaviour is due, on the one hand, to the increase in the regular sites of the Zn atoms in the films network. Consequently, Zn^{2+} ions have more

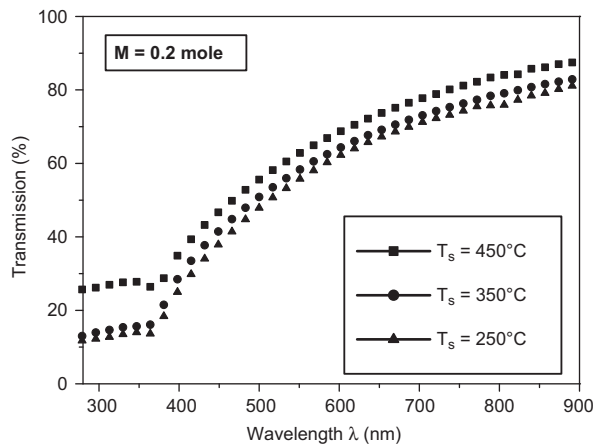


Fig. 4. Variation of transmittance T (%) with wavelength for films deposited by various substrate temperatures T_s (°C).

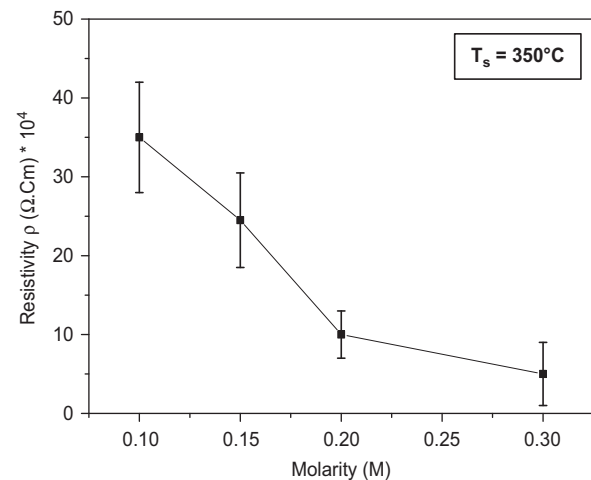


Fig. 5. Electrical resistivity variation as a function of the solution molarity.

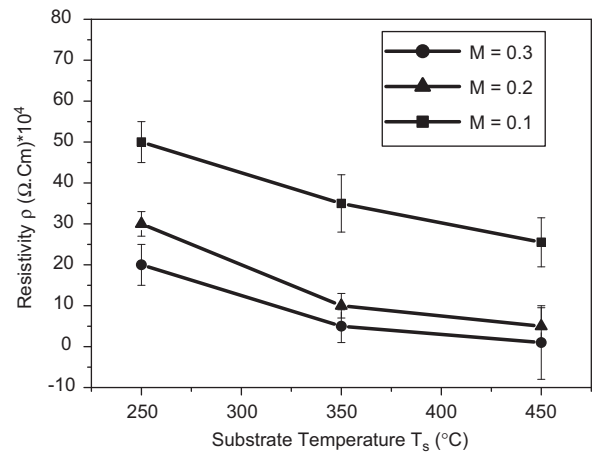


Fig. 6. Electrical resistivity variation of ZnO thin films prepared with the substrate temperature T_s (°C), at different molarity.

concentration in films prepared with high molarity regarding the oxygen ions, which results in an increase in the free electron concentration; thereafter there is a decrease in film's resistivity. On the other hand, the reduction in the resistivity can be also due to the increases in electron mobility as a consequence of the grains size enhancement with increase in molarity.

Fig. 6 shows the variation of the electrical resistivity as a function of the substrate temperature T_s , for the films deposited with various molarity. As seen, for the three molarities used, the films' resistivity is reduced with increase in deposition temperature up to a minimum value of $6 \times 10^4 \Omega \text{cm}$. This resistivity behaviour observed in our films is also reported by Fiddes et al., Kaid and Ashour [17,8]. This decrease of resistivity with elevation of substrate temperature is due to the improvement in the film's structure; the latter enhances the free electron mobility.

4. Conclusion

In this work, ZnO thin films were deposited by spray technique with a simple and cheap deposition, consisting of a manual spray with a simple bottle of perfume. The structural study of the films by X-ray diffraction showed that films have a crystalline structure with an orientation according to the c -axis corresponding to the (002) crystallographic orientation. With the increase in molarity, the intensity of this peak increases. The crystallinity of the spray films increases with substrate temperatures (T_s) as seen in Fig. 3, but until $T_s=350$ °C (optimal substrate temperature) and if T_s increases again, the crystallinity decreases. Also, we explain this behaviour of crystallinity with both T_s and molarity in Ref. [8]. The optical measurements have shown an increase in the transmission T (%) with a decrease in the molarity and an increase in the substrate temperature. The film's resistivity decreases with increase in molarity and substrate temperature T_s up to a value of $6 \times 10^4 \Omega \text{cm}$.

References

- [1] Major S, Kumar S, Bhatnagar M, Chopra KL. *Appl Phys Lett* 1986;49:394.
- [2] Yoo JB, Fahrenbruch S, Bube RH. *Appl Phys* 1990;68:4694.
- [3] Nunes P, Malik A, Fernandes B, Fortunato E, Vilarinho P, Martins R. *Surface engineering. Surf Instrum Vac Technol* 1999;52:45–9.
- [4] Romero R, Lopez MC, Leinen D, Martin F, Ramos-Barrado JR. *Mater Sci Eng B* 2004;110:87–93.
- [5] Ayouchi R, Leinen D, Martin F, Gabas M, Dalchiale E, Ramos-Barrado JR. *Thin Solid Films* 2003;426:68–77.
- [6] Kang XY, Wang TD, Han Y, Minde Tao. *Mater Res Bull* 1997;32(9):1165.
- [7] Uplane MD, Pawar SH, Shivaji J. *Univ Sci* 1985;22:257.
- [8] Kaid MA, Ashour A. *Appl Surf Sci* 2007;253:3029–33.
- [9] Liu ZW, Sun CW, Zhang QY, Wang YN, Wu B, Jin ZX. *Surf Coat Technol* 2007;201:5422–6.
- [10] Ma Jin, Ji Feng, Ma Hong-lei, Li Shu-ying. *Thin Solid Films* 1996;279:213–5.
- [11] Aida MS, Tomasella E, Cellier J, Jacquet M, Bouhssira N, Abed S, Mosbah A. *Thin Solid Films* 2006;515:1494–9.
- [12] Jin BJ, Woo HS, Im S, Bae SH, Lee SY. *Appl Surf Sci* 2001;169/170:521.
- [13] Mahmood FS, Gould RD, Hassan AK, Salih HM. *Thin Solid Films* 1995;270:376–9.
- [14] Van Heerden JL, Swanepoel R. *Thin Solid Films* 1997;299:72–7.
- [15] Penza M, De Riccardis MF, Mirengi L, Tagliente MA, Verona E. *Thin Solid Films* 1995;259:154.
- [16] Venables JA, Spiller GDT, Hanvucken M. *Rep Prog Phys* 1984;47:399.
- [17] Fiddes AJC, Durose K, Brinkman AW, Woods J, Coates b PD, Banister AJ. *J Cryst Growth* 1996;159:210–3.



ORIGINAL ARTICLE

Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique



A. Zaier ^{a,b,*}, A. Meftah ^b, A.Y. Jaber ^c, A.A. Abdelaziz ^c, M.S. Aida ^d

^a Department of Pharmacy, Faculty of Medicine, University of Constantine 3, Algeria

^b LRPCSI, Faculty of Sciences, University of Skikda, BP 26, 21000 Skikda, Algeria

^c Laboratory of Thin Films and Solar Cells, Department of Physics, Faculty of Sciences, Taibah University, Al Madinah, Saudi Arabia

^d Thin Films and Interfaces Laboratory, Faculty of Sciences, University of Constantine 1, Algeria

Received 31 December 2014; accepted 28 April 2015

Available online 6 May 2015

KEYWORDS

Thin films;
Zinc oxide (ZnO);
Thermal evaporation;
Annealing temperature

Abstract Zinc oxide (ZnO) thin films have been prepared on glass substrates at room temperature by thermal evaporation technique using ZnO powders and then are annealed at different temperatures ranging from 200 °C to 500 °C for 2 h in air. The effect of the annealing temperature (T_r) on the structural, optical and electrical properties of the ZnO thin films was studied.

Experimental results show that annealing temperature has an important role in the changes observed in the structural, optical and electrical properties of the ZnO thin films. The XRD measurements confirm that the thin films grown by this technique have good crystalline hexagonal wurtzite structures. The optical transmittance spectra show transmittance higher about ~90% within the visible wavelength region. Hence, the values of the gap are found to be between 3.13 and 3.25 eV. The resistivity values of the films have changed between 2.10^{-3} and $4.10^{-2} \Omega \text{ cm}$ with annealing temperature.

© 2015 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a wide-band gap n-type semiconductor of the II–VI semiconductor group with a zinc excess in interstitial position. It is currently the subject of numerous studies because of its exceptional properties, such as more elevated chemical and thermal stability even in atmosphere of hydrogen plasma compared to other oxides (SnO₂, ITO), large exciton binding energy of 60 meV at room temperature, non-toxicity and its low price (Volkan et al., 2014; Chrissanthopoulos

* Corresponding author at: Department of Pharmacy, Faculty of Medicine, University of Constantine 3, Algeria.

E-mail address: zaier_abdelhakim@yahoo.fr (A. Zaier).

Peer review under responsibility of King Saud University.



Production and hosting by Elsevier

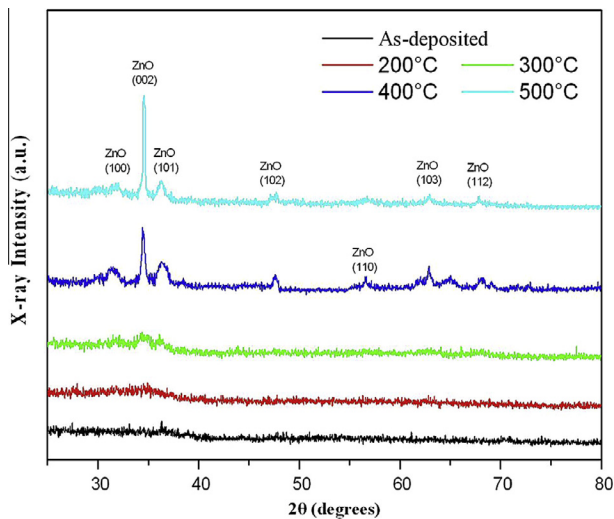


Figure 1 XRD patterns of ZnO thin films annealed at various temperatures.

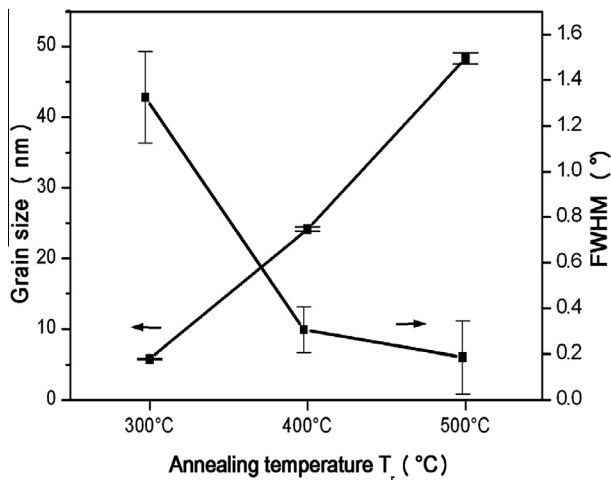


Figure 2 FWHM of the main XRD peak and corresponding grain sizes of ZnO films as a function of the annealing temperature.

et al., 2011; Mimouni et al., 2015), which allow it to be like a material model especially in its extremely various applications (electronics, optics, optoelectronics, conversion photovoltaic) (Chuen et al., 2012; Djuricic et al., 2010; Al-Hardan et al., 2014; Keun et al., 2013). ZnO thin films have been prepared by various techniques such as thermal evaporation (Chrissanthopoulos et al., 2011; Ghislain et al., 2013; Yuvaraj et al., 2008; Feng et al., 2010; Nguyen et al., 2014), Pulsed laser deposition (Raied et al., 2014), molecular beam epitaxy (Zhang et al., 2011), magnetron sputtering (Ismail and Abdullah, 2013; Mosbah and Aida, 2012), sol-gel (Hashim et al., 2013; Linhua et al., 2012), chemical vapour deposition (Hsiao et al., 2013; The-Long et al., 2010; Jeon et al., 2014) and spray pyrolysis (Zaier et al., 2009; Lucio et al., 2006). Thermal evaporation is an interesting technique because of its simple process of deposition, films uniformity and mainly species evaporation controllability. The present

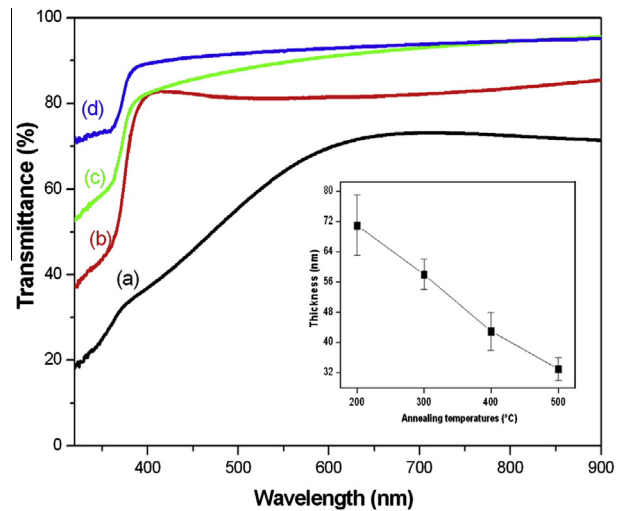


Figure 3 The transmission (%) spectra of ZnO thin film annealed at different temperatures (T_r): (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, and (d) 500 °C. The inset shows the films thickness variation of different annealing temperatures.

work deals with ZnO thin film deposition using thermal evaporation. The structural, optical and electrical properties of the films were studied as a function of annealing temperature.

2. Experimental

ZnO thin films, used in this study, were deposited onto glass substrates at room temperature by thermal evaporation technique using ZnO powders (99.99% purity). The distance between Substrate to source was 6 cm. The base pressure in the deposition chamber was evacuated to 10–5 mbar. The source current was increased slowly (up to 3 A) and the vapour species condenses onto glass substrates. After deposition, these films were followed by thermal oxidation in air using furnace Linn High Therm GmbH (Model LM 312) at various temperatures ranging from 200 °C to 500 °C for a fixed time of 2 h. The films structural characterisation was carried out using X-ray diffraction (ray $K_{\alpha 1}$ of the Cu, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) system. Films thickness was measured by Dektak profilometry. For the optical properties measurements, we used a double beam Shimadzu 1700 UV–vis spectrophotometer with an integrating sphere in the wavelength range from 200 to 1100 nm. The electrical properties measurements were performed with four probe method.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Fig. 1 shows the recorded XRD diffraction pattern of ZnO samples deposited by thermal evaporation technique and annealed at different temperatures. This result clearly shows that ZnO thin film is polycrystalline hexagonal wurtzite structure (according to JCPDS card No. 00-036-1451), these results were found by Raied et al. (2014). Strong (002) preferential orientation indicates polycrystalline nature of the thin films ZnO.

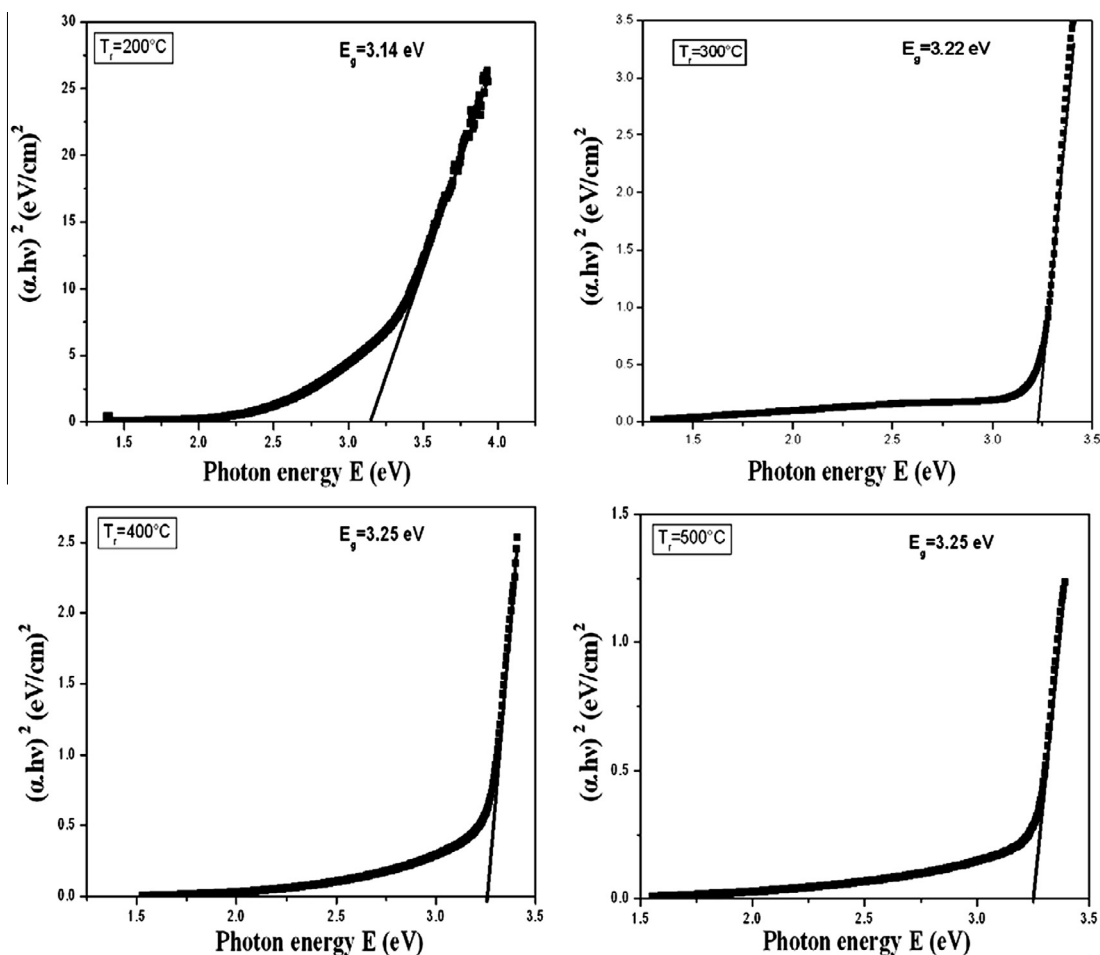


Figure 4 The plot of $(\alpha hv)^2$ versus photon energy (hv) for ZnO thin films prepared at various temperatures (T_r).

The crystallite size of the ZnO thin films was calculated by using the Debye–Scherrer formula (Hosseinmardi et al., 2012):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where λ is wavelength of the incident X-ray ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), β is the full width at half maximum (corrected for instrumental broadening), and θ is the Bragg's angle.

Fig. 2 shows ZnO diffraction peak (002) full width at half-maximum (FWHM) and mean grain size as a function of the annealing temperatures (T_r). With elevating annealing temperature the film's mean grain size increases, and FWHM of the (002) peak becomes narrower indicating the improvement of the crystalline of ZnO.

3.2. Optical properties

The optical transmittance spectra with wavelengths from 320 to 900 nm ZnO films annealed for different temperatures are presented in Fig. 3. Optical transmission increases according to the annealing temperature from 200 °C to 500 °C until a value of 90% for the films annealing at 500 °C, because of structural homogeneity, crystallinity and the thicknesses of films, as reported by Hamid et al. (2007).

The band gap of the films corresponding to annealing temperature for 200–500 °C was calculated by plotting $(\alpha hv)^2$ vs hv using the relation (Ayouchi et al., 2003):

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

where, α : is the absorption coefficient, hv : is the photon energy, E_g : is the band-gap. A : is an energy-independent constant.

The energy gap (E_g) value is calculated by extrapolation of the straight line of the plot of $(\alpha hv)^2$ versus photon energy (hv) for the different annealing temperatures, are shown in Fig. 4. The energy band gap increases with the annealing temperature. It varies from 3.13 eV to 3.25 eV for 200 °C to 500 °C annealing temperatures, respectively. These values of the band gap are in agreement with those found by Malek et al. (2014). This change in energy band gap can be attributed to the reduction of the structural defects in films network and also to the increase of grain size with annealing.

3.3. Electrical properties

The resistivity of the films is calculated using the following equation:

$$\rho = \frac{kV}{I} d$$

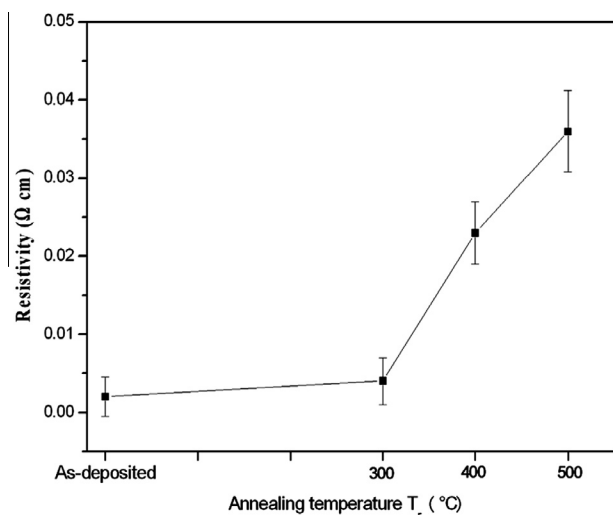


Figure 5 Variation of the electrical resistivity with the annealing temperature.

where: d is the thickness of the sample, V is the voltage and I is the current. K is a constant dependent on the geometry is equal with $\frac{\pi}{\ln 2}$.

The resistivity variation with annealing temperature of the ZnO films is shown in Fig. 5. As can be seen, the resistivity increases with annealing temperature from 2.10^{-3} to $4.10^{-2} \Omega$ cm for 0 °C (As deposited) and 500 °C respectively. This can be attributed to the increase of oxygen when increasing the annealing temperature that reduces the number of oxygen vacancies (free carrier) in ZnO films. Asghar et al. (2008) and Bouhssira et al. (2006) have reported similar results.

4. Conclusion

In summary, ZnO thin films have been deposited by thermal evaporation method on glass substrates. The films have been annealed in a furnace at different temperatures. The XRD results reveal that the deposited thin film has a good polycrystalline hexagonal wurtzite structure. The size of crystalline (grains) for annealing at 500 °C is about 1.5 nm. The average transmittance in visible region is about ~90% increasing with annealing temperature. The optical band gap of ZnO films is in the range of 3.13–3.25 eV. The more the electrical resistivity of the films increases, the more the annealing temperature rises. Finally, we can say that we have prepared samples of ZnO of good optical and electrical properties which can be used in many opto-electrical applications and mainly in the field of photovoltaic cells.

Acknowledgments

The authors would like to thank Dr. A. Ayad, Laboratory of Microstructures and Defects in Materials, Constantine University 1 – Algeria, for his help in the DRX characterization.

References

Ayouchi, R., Leinen, D., Martin, F., Gabas, M., Dalchiele, E., Ramos, B.J.R., 2003. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 426, 68–77.

- Asghar, M., Hadia, N., Awan, M.S., Naseem, S., Hasan, M.A., 2008. Post-annealing modification in structural properties of ZnO thin films on p-type Si substrate deposited by evaporation. *Sci. Semicond. Process.* 11, 30–35.
- Al-Hardan, N.H., Jalar, A., Abdulhamid, M.A., Lim, K.K., Ahmed, N.M., Shamsudin, R., 2014. A wide-band UV photodiode based on n-ZnO/p-Si heterojunctions. *Sens. Actuators A* 207, 61–66.
- Bouhssira, N., Abed, S., Tomasella, E., Cellier, J., Mosbah, A., Aida, M.S., Jacque, M., 2006. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation. *Appl. Surf. Sci.* 252, 5594–5597.
- Chrissanthopoulos, A., Baskoutas, S., Bouropoulos, N., Dracopoulos, V., Pouloupoulos, P., Yannopoulos, S.N., 2011. Synthesis and characterization of ZnO/NiO p-n heterojunctions: ZnO nanorods grown on NiO thin film by thermal evaporation. *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.* 9, 132–139.
- Chuen, S.C., Feng-Cheng, C., Yi-Geng, D., Ping, W., 2012. The effect of ZnO-coating on the performance of a dye-sensitized solar cell. *Sol. Energy* 86, 1435–1442.
- Djurisic, A.B., Ng, A.M.C., Chen, X.Y., 2010. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications. *Prog. Quantum Electron.* 34, 191–259.
- Feng, L., Liu, A., Mei, L., Yuying, M., Jing, W., Baoyuan, M., 2010. Fabrication and characterization of tetrapod-like ZnO nanostructures prepared by catalyst-free thermal evaporation. *Mater. Charact.* 61, 128–133.
- Ghislain, J.F., Yamin, F., Moussa, S., Xintang, H., 2013. Synthesis of ZnO nanostructure films by thermal evaporation approach and their application in dye-sensitized solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 652–658.
- Hashim, A.J., Jaafar, M.S., Alaa, J.G., Ahmed, N.M., 2013. Fabrication and characterization of ZnO thin film using sol-gel method. *Opt. Int. J. Light Electron. Opt.* 124, 491–492.
- Hsiao, J.C., Chien, H.C., Hung, J.Y., Chien, L.W., Chia, M.F., Chien, F.H., Chao, C.L., Peichen, Y., Jenn, C.H., 2013. Highly textured ZnO:B films grown by low pressure chemical vapor deposition for efficiency enhancement of heterojunction silicon-based solar cells. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 758–761.
- Hosseinmardi, A., Shojae, N., Keyanpour-Rad, M., Ebadzadeh, T., 2012. A study on the photoluminescence properties of electrospray deposited amorphous and crystalline nanostructured ZnO thin films. *Ceram. Int.* 38, 1975–1980.
- Hamid, R.F., Mohsen, G., Ali, H., Hadi, S., 2007. The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ITO films prepared by e-beam evaporation. *Mater. Res. Bull.* 42, 487–496.
- Ismail, A., Abdullah, M.J., 2013. The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power. *J. King Saud Univ. Sci.* 25, 209–215.
- Jeon, H.-J., Lee, S.-G., Kim, H., Park, J.-S., 2014. Enhanced mobility of Li-doped ZnO thin film transistors fabricated by mist chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* 301, 358–362.
- Keun, J., Won, K.C., Keun, H.C., Jong, H.S., Seok, J.Y., Myung, H.L., Ji, W.C., 2013. Highly conductive and damp heat stable transparent ZnO based thin films for flexible electronics. *J. Alloys Compd.* 554, 240–245.
- Linhua, X., Gaige, Z., Juhong, M., Fenglin, X., 2012. Dependence of structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films on sol concentration. *Appl. Surf. Sci.* 258, 7760–7765.
- Lucio, L.M.A., Luna, A.M.A., Maldonado, A., Olvera, M.L., Acosta, D.R., 2006. Preparation of conducting and transparent indium-doped ZnO thin films by chemical spray. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (6), 733–741.
- Mosbah, A., Aida, M.S., 2012. Influence of deposition temperature on structural, optical and electrical properties of sputtered Al doped ZnO thin films. *J. Alloys Compd.* 515, 149–153.
- Mimouni, R., Boubaker, K., Amlouk, M., 2015. Investigation of structural and optical properties in Cobalt-Chromium co-doped

- ZnO thin films within the Lattice Compatibility Theory scope. *J. Alloys Compd.* 624, 189–194.
- Malek, M.F., Mamat, M.H., Musa, M.Z., Khusaimi, Z., Sahdan, M.Z., 2014. Thermal annealing-induced formation of ZnO nanoparticles: minimum strain and stress ameliorate preferred *c*-axis orientation and crystal-growth properties. *J. Alloys Compd.* 610, 575–588.
- Nguyen, T., Tuan, N.T., Nguyen, V.D., Cuong, N.D., Kien, N.D.T., Huy, P.T., Nguyen, V.H., Nguyen, D.H., 2014. Near-infrared emission from ZnO nanorods grown by thermal evaporation. *J. Lumin.* 156, 199–204.
- Raied, K.J., Mohammed, A.H., Kadhim, A.A., 2014. Optical properties of nanostructured ZnO prepared by a pulsed laser deposition technique. *Mater. Lett.* 132, 31–33.
- The-Long, P., Yu, S.C., Vincent, R., Dan, N.H., Shi, W.S., et al, 2010. Photoluminescence properties of various CVD-grown ZnO nanostructures. *J. Lumin.* 130, 1142–1146.
- Volkan, S.E., Suat, P., Adan, S.K., Tuna, A., Saliha, E., Soner, O., Naci, E., Zafer, M.B., 2014. ZnO thin film synthesis by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 318, 2–5.
- Yuvaraj, D.K., Rao, N., 2008. Optical and electrical properties of ZnO films deposited by activated reactive evaporation. *Vacuum* 82, 1274–1279.
- Zaier, A., OumElaz, F., Lakfif, F., Kabir, A., Boudjadar, S., Aida, M.S., 2009. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12 (6), 207–211.
- Zhang, T.C., Mei, Z.X., Kuznetsov, A.Y., Du, X.L., 2011. Realization of non-polar ZnO (1120) homoepitaxial films with atomically smooth surface by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* 325, 93–95.

Résumé : Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) pur, dopé en aluminium ou en cuivre sur des substrats en verre par évaporation thermique à partir d'une poudre d'oxyde de zinc (ZnO) dans le but d'améliorer les propriétés physiques des couches pour des applications photovoltaïques. Les couches déposées ont été analysées par la Diffraction des Rayons X (DRX), le profilomètre de surface, la spectrométrie UV-Visible et le dispositif des quatre pointes. La DRX confirme que les couches minces se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite. La caractérisation optique sur une gamme de 200 à 900 nm montre que les films sont transparents à 90 % dans la région visible. La valeur minimale de la résistivité électrique dans les couches minces de ZnO dopé en aluminium est de 0.043 Ω .cm.

Mots clés : oxyde de zinc (ZnO), couches minces, évaporation thermique, traitement thermique.

Summary: In this work, we have prepared thin films of zinc oxide (ZnO) pure and doped (aluminum or copper) on glass substrate by thermal evaporation from a zinc oxide powder (ZnO) in order to improve the physical properties of the films for the application in solar cells. Using X-ray Diffraction (XRD), the profilometer of surface, the UV-Visible spectrometry and the four-point probe method, we have analyzed the deposited films. The X-ray diffraction confirms that the thin films crystallize in the hexagonal wurtzite structure. The optical characterization of a range 200 to 900 nm shows that the films are transparent of 90% in the visible area. The minimal value of the electrical resistivity in the thin layers of ZnO doped out of aluminum is of 0.043 Ω .cm.

Keywords: zinc oxide (ZnO), thin films, thermal evaporation, heat treatment.

ملخص : في هذا العمل، قمنا بتحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) النقية والمشوبة (بالألومنيوم والنحاس) على ركائز من الزجاج بتقنية التبخير الحراري، انطلاقاً من مسحوق الزنك وذلك بهدف تحسين الخصائص الفيزيائية للطبقات أكسيد الزنك لاستخدامها في مجال الخلايا الشمسية. الطبقات المحضرة قمنا بتوصيفها بتقنية انحراف الأشعة السينية (DRX)، جهاز قياس السمك (Profilomètre)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-visible) وطريقة الأربع نقاط. التوصيفات بواسطة طريقة الأشعة السينية (DRX) أكدت أن أغشية أكسيد الزنك المحضرة ذات بنية سداسية (wurtzite). الخصائص الضوئية لهذه الأغشية قيست في مجال 200-900 نانومتر أظهرت أن الطبقات الرقيقة المحضرة ذات نوعية جيدة وشفافية عالية حوالي 90 % في المجال المرئي. القيمة الدنيا للمقاومية الكهربائية، موجودة في الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المشوبة بالألمنيوم تقدر بحوالي 0.043 أوم سنتيمتر.

كلمات البحث: أكسيد الزنك (ZnO)، الأغشية (الطبقات) الرقيقة، التبخير الحراري، المعاملة الحرارية.