

Elaboration et caractérisation de couches mince de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque

H. Mahdhi ¹, Z. Ben Ayadi ¹, J. L. Gauffier ², K. Djessas³ and S. Alaya¹

¹Laboratoire de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux appliquée à l'Environnement, Faculté des Sciences de Gabès, Cité Erriadh Manara Zrig, 6072 Gabès, Tunisie.

²Département de Physique, INSA de Toulouse, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 4, France.

³Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES-CNRS), Université de Perpignan, Rambla de la thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan Cedex, France.

E-mail: hayetmahdhi@yahoo.fr

Résumé

Dans ce travail, nous présentons des études structurales et électriques de couche mince de ZnO dopées au gallium élaborées par pulvérisation cathodique rf- magnétron. Tout d'abord, les nanoparticules de ZnO:Ga sont synthétisés par procédé sol-gel. Ces nanoparticules sont utilisés après comme un cible pour déposer des films par pulvérisation cathodique rf-magnétron sur un substrat de verre. L'effet de la température de dépôt et concentration de dopants [Ga / Zn], sur les propriétés physiques des films minces a été analysée. Nous avons effectué des analyses structurales d'échantillons élaborés par différentes techniques de caractérisation, telle que la diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage MEB et microscopie à force atomique (AFM), des mesures électriques et optiques telles que la mesure de résistivité, la transmission. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les films déposés ont été polycristallin avec une structure de structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle selon la direction (002). La taille des cristallites varie de 20 à 31 nm en fonction de la température de dépôt. La valeur minimale de la résistivité est de l'ordre de $2,2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ont été obtenus dans les conditions de dépôt optimales ($T_s = 200^\circ \text{C}$), [Ga / Zn] = 3%). Les mesures optiques ont montré que les couches déposées présentent un coefficient de transmission de 90% dans la gamme de visible.

Mots-clés : ZnO: Ga; rf- magnétron; oxyde conducteur transparent, les propriétés électriques et optiques.

1. Introduction

Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde de zinc ont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique en comparaison avec le Cds. C'est un semi conducteur de type n et caractérisé par une structure hexagonale de type Wurtzite. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible. Sa conductivité peut être contrôlée par les paramètres d'élaboration au moyen d'un dopage avec des impuretés, habituellement les éléments du groupe III. En outre, les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique contre le plasma d'hydrogène [1] ce qui est important dans la fabrication des cellules solaires basés sur le Si-H. Les couches minces de ZnO peuvent tout

aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [1,2] en plus de leur utilisation dans les varistors [3] et les sondes de gaz [4]. De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser [5], rf- magnétron Sputtering [6], CVD [7], le Spray pyrolyse [8] et le processus sol-gel [9,10], etc.

Dans ce travail, les couches minces de ZnO dopées Ga ont été élaborée par pulvérisation cathodique rf- magnétron à partir de nanoparticules synthétisées par la méthode sol-gel, sur des substrats en verre à différentes températures du substrat. Nous rapportons les résultats de l'étude structurale, électrique et optique des couches minces élaborées.

2. Partie expérimentale

Nous avons dissous 16g du [Zn(OOCCH₃ .2H₂O) : 98%] dans 112 ml de méthanol (CH₃OH), sous agitation magnétique pendant 30 minute, puis nous avons ajouté une quantité du précurseur de gallium (GaN₃O₉) , qui correspondant à chaque concentration de dopage, sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution totale des précurseurs. Le rapport molaire du dopant (nitrate de gallium) dans la solution [Ga/Zn] est varié de 1 à 5 %. Ensuite l'ensemble est introduit dans un autoclave qui permet d'attendre les conditions supercritiques de l'éthanol, l'évacuation du solvant est très rapide et sans laisser du temps pour la stabilisation. La poudre obtenue est un aérogel de ZnO dopée. Puis, dans la deuxième étape, ces nanoparticules sont utilisées comme une cible pour élaborer de couches minces par pulvérisation cathodique rf-magnétron. Les conditions de dépôts de couches minces sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Principaux paramètres de dépôt de la technique.

Composition de la cible	ZnO:Ga (1 à 5%)
Diamètre de la cible	50 mm
Epaisseur de la cible	4 mm
Distance inter-électrode	75 mm
Température de substrat	Ambiante, 100 et 200°C
Fréquence rf	13,56 MHz
Puissance	60 Watt

3. Résultats et discussion

3.1. Propriétés structurales

La figure 1 représente les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre nanostructurée du ZnO dopée au gallium à différentes concentrations. Six pics prononcés apparaissent à $2\theta = 31.69^\circ, 34.33^\circ, 36.11^\circ, 47.41^\circ, 56.54^\circ$ et 66.81° , et ils sont attribués, respectivement, aux plans (100), (002), (101), (102), (110) et (103) de ZnO [11]. Les paramètres de maille, déterminés à partir des positions des raies, sont : $a = 3.249\text{Å}$ et $c = 5.205\text{Å}$. Ainsi, les résultats obtenus permettent d'affirmer que la structure du ZnO est polycristalline hexagonale wurtzite ($a = 3.250\text{Å}$ et $c = 5.207\text{Å}$). Le pic de diffraction (002) est plus fin que les pics (101) et (100). Ceci indique que la forme cristalline est asymétrique. La forme des cristallites est prismatique cylindrique, avec une longueur orientée selon l'axe c plus grande que les dimensions de la base du prisme (axes du cristal, a et b). La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Scherrer [12].

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

où λ , θ_B et β sont respectivement la longueur d'onde, l'angle de diffraction de Bragg et la largeur à mi-hauteur de la raie.

Les valeurs comprises entre 14 et 20 nm pour les bases de forme cylindrique et une hauteur des cristallites entre 18 et 34 nm.

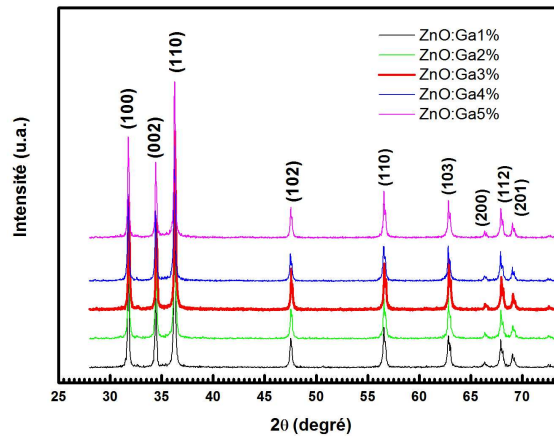


Figure 1 : Spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules ZnO:Ga.

L'observation au MET et MEB des nanoparticules ZnO:Ga montre que ces nanoparticules sont fines et de forme prismatique cylindrique (figure 2) et que la taille de la majorité des nanoparticules varie entre 20 et 34 nm, comparable à celle obtenue par DRX dont la taille de grain est approximativement égale à la taille des nanoparticules d'aérogel de ZnO pure.

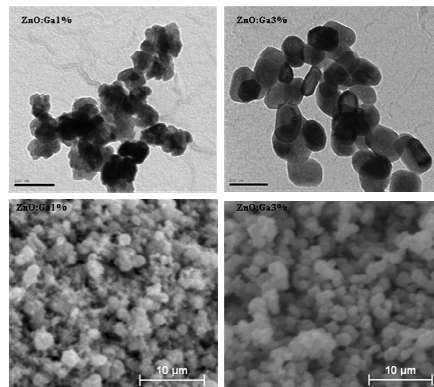


Figure 2 : Image MEB et MET de la poudre de ZnO :Ga1% et de ZnO :Ga3% .

La Figure3, montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO dopées Ga déposée à ambiante et ZnO :Ga3% déposées à différentes température de substrat. Les pics du spectre XRD indiquent que tous les films obtenus ont une structure hexagonale wurtzite [13] orientée préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat.

Lorsque la température du substrat augmente, on assiste à une augmentation de l'intensité du pic (002). Ceci indique l'amélioration de la qualité cristalline de couches ZnO:Ga. De plus, nous observons que le pic (002) présente un décalage par rapport à la position de même pic de la poudre de ZnO : $2\theta = 39,9^\circ$, présenté sur la fiche JCDN°36-1451. Ces décalages indiquent la présence de contraintes dans les couches déposées.

Nous constatons une augmentation de la taille de grain résultats avec la température du substrat. Pour une température de 200°C, on obtient la taille de grain le plus grande (31 nm). Ceci établit que la qualité cristalline est améliorée avec la température du substrat. Les études microstructurales de couches minces de ZnO dopée montrent que ces couches sont constituées de particules nanométriques assez denses et de dimensions voisines de celles de grains de la poudre et avec une surface polie et d'une bonne rugosité.

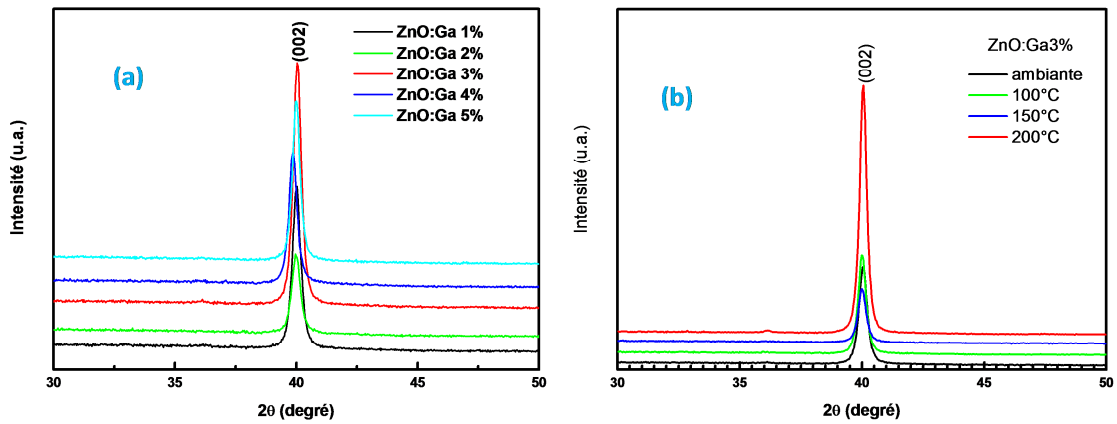


Figure 3: Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO :Ga (a) et ZnO :Ga3% à différentes températures de dépôt (b).

3.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmissions de couches minces de ZnO :Ga déposées par pulvérisation cathodique rf-magnétron à différentes températures du substrat sont représentés sur la figure 4. Toutes les couches sont fortement transparentes avec une transmission qui atteint 90% dans la gamme de visible. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette région est exploitée pour déterminer l'énergie du gap optique. D'autre part, ces spectres présentent des franges d'interférences qui sont dues à des réflexions multiples indiquant l'homogénéité des couches. De plus, nous constatons que l'augmentation de la température du substrat améliore la transparence des films.

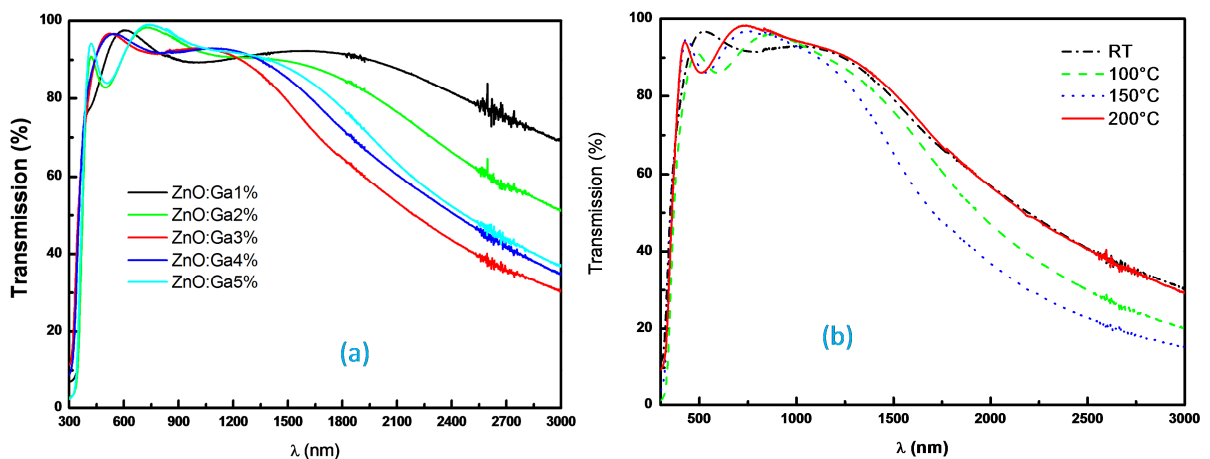


Figure 4 : (a) Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO :Ga (b) ZnO :Ga3% à différentes température du substrat.

Dans le cas d'une transition bande à bande directe, la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon est donnée par l'équation [14] :

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

où A est une constante et E_g est l'énergie du gap. La valeur de cette énergie du gap peut être déterminée par la variation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$). Ainsi, la tangente à la partie linéaire de la courbe peut donner une bonne estimation de l'énergie de la bande interdite pour cette transition directe. Le gap optique calculé des films augmente avec l'augmentation de la température de 3.35 à 3.65 eV. Cette augmentation du gap est provoquée par l'effet de Burstein-Moss [15,16]. Le décalage vers le bleu de début d'absorption de couche de ZnO dopée est lié à l'augmentation de la concentration de porteurs de charges bloquant les états les plus bas de la bande de conduction (effet de Burstein-Moss).

3.3. Propriétés électriques

La Figure 5, montre l'évolution de la résistivité, la mobilité et la concentration de porteurs des films de ZnO:Ga en fonction de la concentration du dopage. Cette courbe montre que la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint une valeur minimale de $3.510^{-3} \Omega\text{cm}$ à une concentration de 3 % de Ga, ensuite elle augmente de nouveau. Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de la concentration en Ga peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Ga^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{2+} [17]. L'accroissement de la concentration en Ga produit une élévation de la résistivité, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité de porteurs résultant de l'excès de Ga.

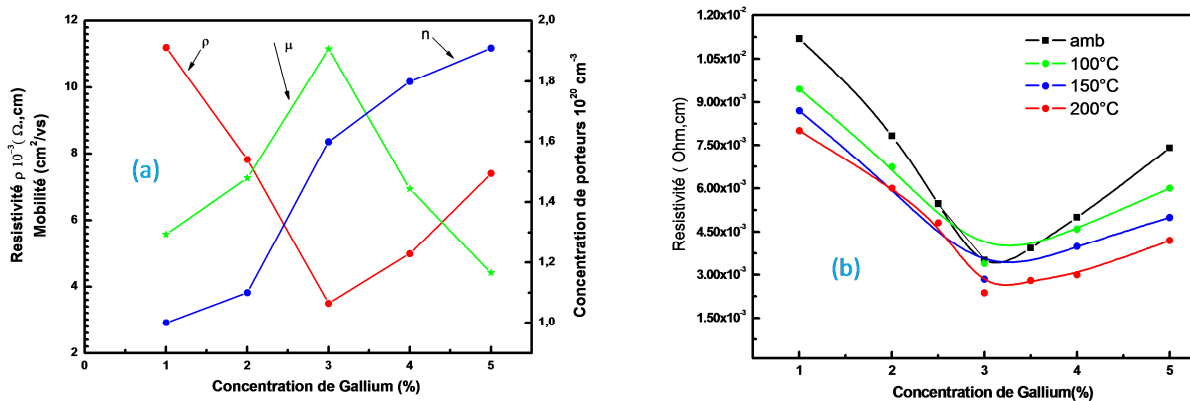


Figure 5 : (a) Propriétés électrique des films de ZnO:Ga en fonction de la concentration du dopant (Ga) (b) variation de la résistivité de ZnO :Ga en fonction de la température du substrat.

On peut le constater que la résistivité diminue avec l'augmentation de la température du substrat. La valeur minimale est de l'ordre de $2,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ obtenue pour l'échantillon de ZnO :Ga3% déposée à une température de substrat de 200°C. La diminution de la résistivité avec l'augmentation de la température du substrat est due à l'amélioration de la cristallinité. Ceci est dû à la réduction de la dispersion des porteurs de charges aux joints de grains et les défauts cristallins.

Conclusion

Les couches minces de ZnO dopées Ga ont été déposées par rf-magnétron associée à la méthode de sol-gel sur des substrats en verre. L'effet de la concentration en gallium ainsi que la température du substrat sur les propriétés structurales, électriques et optiques des films a été étudié.

Les films déposés de ZnO dopés Ga ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire sur la surface de substrat. Une résistivité minimale d'environ de $2.210^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ a été également obtenue pour les films dopés Ga de 3 % déposées à 200°C.

Les échantillons élaborés ont présenté une transmission élevée qui est supérieure à 90 % dans la région UV-Vis et une augmentation du gap optique avec l'augmentation de concentration en Ga et avec la température du substrat.

Nomenclature

Symbole		Symboles grecs		
G	taille de grain	nm	λ longueur d'onde	\AA
h	constante de Planck	J.S	β largeur à mi-hauteur de la raie	radiant
A	constante		θ_B l'angle de diffraction de Bragg	degré
E_g	bande interdite	eV	α coefficient d'absorption	cm ⁻¹
			ν fréquence du rayonnement électromagnétique	Hz

Références

- [1] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide; J. Mater. Sci. vol.27, 4705, 1992.
- [2] R. Bhatt, H. Sankaranarayanan, C.S. Ferekides, D.H. Morel; Proceedings of the 26th PVSC, Anaheim, CA, vol. 171, 383,1997.
- [3] S. Ezhilvalavan, T.R.N. Kutty; Mater. Chem. Phys. Vol.49, 258, 1997.
- [4] M.L. de la Olvera, R. Asomoza, Sens. Actuators vol.45, 49,1997.
- [5] J.A. Sans, A. Segura, M. Mollar and B. Marí; Thin Solid Films vol.251, 453-454, 2004.
- [6] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, H. Watanabe; J. Crystal Growth vol. 221,431 2000.
- [7] F. Paraguay, D. W.Estrada, L.D.R. Acosta, N.E. Andrade, M. Miki-Yoshida; Thin Solid Films vol.350, 192,1999.
- [8] - M.N. Kamalasanan, S. Chandra; Thin Solid Films 288 (1996) 112.
- [9] - M. de la Olvera, A. Madonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira ; Sol. Enegy Mater and Solar Cells vol.41, 61-71, 2002.
- [10] S. Kuo, W. Chen, F. Lai, C. Cheng, H. Kuo, S. Wang, W. Hsieh; J. Cristal Growth,vol. 78, 287, 2006.
- [11] Y. Chem, D.M. Bagnall, H.K. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z.Q. Zhu, T. Yao, J. Appl. Phys. Vol.84,3912,1998.
- [12] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, 102, 1978.
- [13] Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA
- [14] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York, 1976.
- [15] E. Burstein, Phys. Rev. 93,632, 1954.
- [16] T. S. Moss, Phys. Soc. Lond. B vol.67, 775, 1954.
- [17] S.S. Lin, J.L. Hung, P. Sajgalik; Surf. Coat. Technol. 185, 254, 2004.