

# LES PROPRIETES STRUCTURALES, OPTIQUES ET ELECTRIQUES DES COUCHES MINCES DE ZnO: AL ELABOREES PAR SPRAY PNEUMATIQUE

ABDELKRIM ALLAG, SAAD RAHMANE

Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications, Université de Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie

Email : rahmanesa@yahoo.fr

**MOTS CLES:** couches minces, ZnO : Al, spray pneumatique, propriétés.

## RESUME

Les couches de ZnO ont été déposées par la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique sur des substrats en verre chauffés à la température fixe 400 °C, en utilisant le chlorure de zinc avec une molarité de 0.1 mol/l. Notre intérêt porte sur l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches. Pour cela, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour les caractérisations structurales, la spectroscopie de transmission optique UV Visible pour les caractérisations optiques et la technique de quatre pointes pour les caractéristiques électriques de nos films. L'analyse structurale a montré que les films déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002). Les spectres de transmission UV Visible confirment qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de l'ordre de 70 % pour chaque film dans le visible. La caractérisation électrique, réalisée à l'aide de la technique de quatre pointes, a donné une conductivité électrique maximale de 45.35 ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> pour le film dopé à 3 % Al.

## 1 INTRODUCTION

Durant ces dernières décennies, les couches minces de ZnO ont suscité un grand intérêt, comme oxydes transparents conducteurs. Ceci est dû au compromis entre les propriétés optiques et électriques d'oxyde de zinc, sa stabilité thermique et chimique très élevées, sa non toxicité ainsi que son abondance dans la nature. De plus, il présente un gap de 3,3 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [1]. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que: capteurs à gaz conducteurs [2], la barrière thermique [3], les fenêtres optiques dans les cellules solaires [4]. Les films de ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation [5], dépôt chimique en phase vapeur [6], sol gel et spray pyrolyse [7].

Dans cet travail, des couches minces de ZnO ont été déposées par la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique, à partir d'une solution de chlorure de Zinc, sur des substrats en verre chauffés. L'objectif visé dans ce travail consiste à étudier l'effet du taux de dopage par l'aluminium sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO:Al.

## 2 METHODES EXPERIMENTALES

Les films sont déposés à l'aide d'un montage expérimental réalisé au laboratoire de *Physique des Couches Minces et*

*Applications, Université de Biskra.* À partir du chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) de masse moléculaire M=136,3 (g/mole) dissous dans l'eau distillée tandis que la source de dopage est le chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>). Le taux de dopage, a été varié de 0 à 8 wt.%. Tandis que les autres conditions opératoires tels que la température du substrat, distance bec-substrat, molarité et pression ont été gardées constantes à 400 °C, 30 cm, 0.1 mol et 1 bar, respectivement. Le liquide précurseur sera pulvérisé en fines gouttelettes de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre, sur les substrats en verre placés au dessus d'un porte substrat chauffé.

Pour l'étude des propriétés de ces films, diverses techniques de caractérisations ont été utilisées. La microscopie électronique à balayage MEB pour l'étude microstructurale (Jeol JSM 6390LV), La diffraction des rayons X (Bruker D8 Advenc) avec une source de radiation CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.541838\text{\AA}$ ) pour l'étude structurale, la spectrophotométrie UV-visible (3101PC SHIMADZU) pour la caractérisation optique dans la gamme du visible (200 à 800 nm) et la technique de quatre pointes pour la mesure de la conductivité électrique.

## 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Les propriétés structurales

La figure 1 montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO:Al. Tous les films obtenus sont

polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [8] et d'une orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculaire au substrat. En effet, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002) qui est situé autour de l'angle 34° et qui signifie que l'axe cristallographique c, perpendiculaire au substrat, est celui de la croissance des couches ZnO:Al.

En utilisant la relation de Scherrer :

$$D = \frac{(0.9 \times \lambda)}{\beta \cos \theta_{klm}}$$

On peut déterminer la taille des grains et on peut déduire les contraintes intrinsèques à partir de la relation suivante :

$$\sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz}$$

Avec  $C_{33}^{couche} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4}$  et  $e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$ ,

Où  $C_0 = 5.205 \text{ \AA}^\circ$  paramètre de maille de ZnO, et

$C_{ij}$  les constants élastiques de ZnO donnée par les valeurs suivantes [3] :

$$C_{11} = 209.7 \text{ GPa}, C_{12} = 121.1 \text{ GPa}, C_{13} = 105.1 \text{ GPa}, \\ C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$$

Nous remarquons que les valeurs de la taille de grains évoluent entre 29 et 54 nm, ce qui est en bon accord avec d'autres études [9]. La valeur maximale trouvée de la taille de grain 54 nm correspond à un pourcentage de 3 wt.% d'Al.

On remarque que les contraintes ont une variation inverse à celle de la taille des grains, où autant qu'il y a une augmentation dans la taille des grains, donc une amélioration de la qualité cristalline, il y aura une diminution dans les contraintes, et ça dû à la diminution des joints des grains.

Les micrographies MEB de la surface des couches obtenues sont représentées dans la figure 3.

Les observations au MEB ont montré une rugosité élevée de toutes les surfaces de ces couches de ZnO et qui ne présentent aucune anomalie structurale en surface. Les morphologies extérieures indiquent aussi une distribution uniforme (homogène) du matériau déposé.

### 3.2 Les propriétés optiques

Nous avons regroupé sur la figure 4 les spectres de transmission optique des films ZnO élaborés avec différents taux de dopage en Al. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes: 300 - 800 nm. Comme on peut le voir sur cette figure la présence d'une région de forte transparence située entre 400 et 800nm, la valeur de la transmission moyenne est de l'ordre de 70% dans le visible avec une valeur maximale obtenue pour la concentration 2wt.% d'Aluminium. La région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique inter bande.

A partir de cette région, on peut rapidement déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du ZnO, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation :

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

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on continue la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ . La largeur de la bande interdite varie dans l'intervalle [3.16 à 3.26 eV].

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [10]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu / E_U)$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_U$  :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + h\nu / E_U$$

La valeur de l'énergie d'Urbach varie dans l'intervalle [0.08 à 0.25 eV].

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach (figure 5), cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre, lorsque la concentration des atomes étrangers (dopants) augmente, est accompagnée par une diminution du gap optique.

### 3.3 Les propriétés électriques

La figure 6 montre l'évolution de la conductivité électrique des films de ZnO:Al en fonction du taux de dopage (Al). On observe une augmentation de la conductivité électrique des films ZnO:Al avec l'augmentation du dopage jusqu'à 3 wt.%, où elle passe de  $8.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  pour 0% à  $45.35 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  pour 3%; après 3% la conductivité de la couche diminue malgré l'augmentation du dopage jusqu'à la valeur  $8.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  pour le pourcentage 4%; après 4% la variation de la conductivité électrique devient relativement faible au tours de  $15 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , nos valeurs de conductivité sont comparable à celle trouvées par [11]. Dans un premier temps l'augmentation de la conductivité est dû probablement à l'augmentation du nombre des porteurs libres, donc les atomes d'aluminium dans le film sont électriquement actifs. Comme on peut corrélérer cette augmentation de la conductivité à une augmentation de la mobilité des porteurs de charges qui est expliquée par l'augmentation de la taille des grains. Le facteur possible qui peut contribuer à la diminution de la conductivité électrique au delà de 3 wt.% est l'augmentation du nombre d'atomes d'aluminium qui forme des défauts neutres (la densité de défaut agit d'une façon considérable sur le mécanisme de transport des porteurs) et ces atomes ne contribuent pas par ses électrons libres à la conductivité. Comme cette diminution peut être dû à la diminution de la mobilité des porteurs de charge qui est provoquée par la diminution de la taille de grain qui provoque aussi l'augmentation de la diffusion des porteurs de charge par les joints des grains. On peut conclure que 3 wt.% est un taux optimal de dopage ce qui est en bon accord avec d'autres études [11-13].

## 4 CONCLUSION

Les couches minces de ZnO dopées Al ont été déposées par la méthode spray pneumatique sur des substrats en verre. L'effet de la concentration en aluminium sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films a été étudié. Les films déposés de ZnO non dopés et dopés Al ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. Dans la gamme visible la transmission dans la moyenne est de l'ordre de 70 % avec une conductivité de  $45 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  pour une concentration de 3wt.% d'Al qui est un taux optimal. Ces résultats montrent bien que ce matériau peut être utilisé comme un oxyde transparent et conducteur dans les composants optoélectroniques.

## REFERENCES

- [1] M. Mihailovic, A.L. Henneghien, S. Faure, P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, D.A. Buell, F. Semond, C. Morhain, J. Zuniga Perez, *OpticalMaterials*31, 2009,532–536.
- [2] Doyoung Kim, Ilgu Yun, Hyungjun Kim, *Current Applied Physics*10, 2010, 459-462.
- [3] G. GQ.H. Li, D. Zhu, W. Liu, Y. Liu, X.C. Ma, *Appl.*

*Surf. Sci.* 254, 2008, 2922.

- [4] Adly A. Hanna, Sahar M.A. Mousa, Marwa A. Sherief, Gehan M.Elkomy, *Journal of American Science* 6, 2010, 10.
- [5] R. Romero, R. López-Ibáñez, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín and D. Leinen, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43, 2010, 95303.
- [6] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkens, D.Hrunski, and B. Rech, *Journal Of Applied Physics* 107, 2010, 013708.
- [7] Zhang X, Zhang JW, Zhang WF, Wang D, Bi Z, Bian XM, *ThinSolid Films* 516, 2008,3305.
- [8] Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS InternationalCenter for Diffraction Data, Swartmore, PA.
- [9] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics.* 80 438-445, (2003).
- [10] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [11] Saâd Rahmane, Mohamed Salah Aida, Abdelouahad Chala, Hachemi Ben Temam, Abdou Djouadi. *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, S356–S358.
- [12] B. J. Lokhande, M. D. Uplane, *Appl. Surf. Sci.* 2000, 167, 243.
- [13] Hou Q, Meng F, Sun J. *Nanoscale Res. Lett.* 2013 Mar 28;8(1):144.

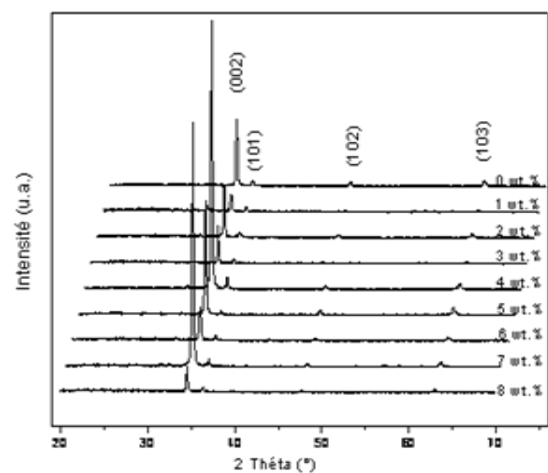


Figure 1 : Spectres de diffraction X des couches minces de ZnO préparées avec différents pourcentage du dopage en Al

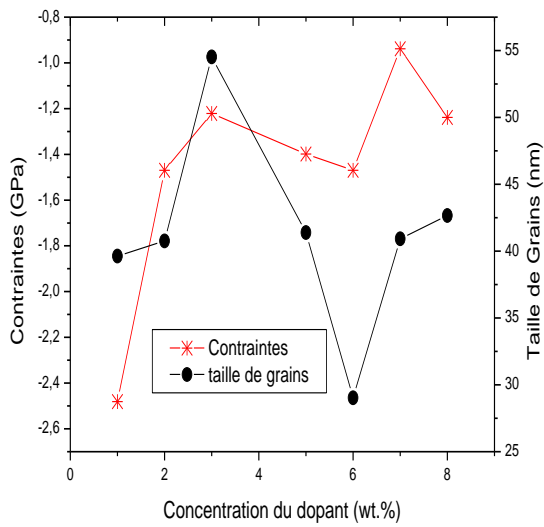


Figure 2 : La variation de la taille des grains et des contraintes des couches minces de ZnO préparées avec différents pourcentage du dopage en Al

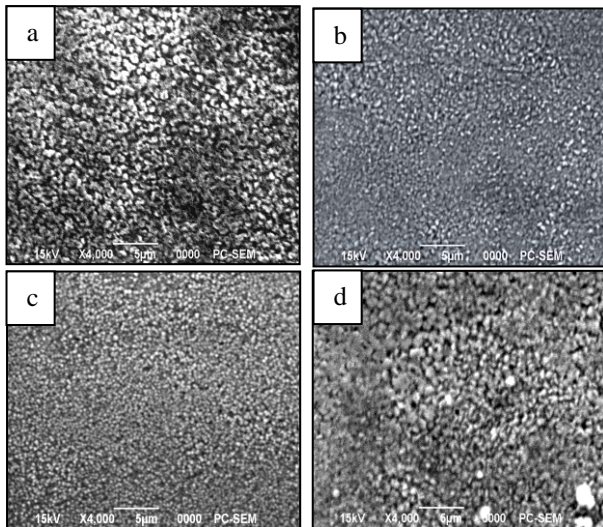


Figure 3: Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO (a) non dopé (b) dopé Al 2wt.% (c) dopé Al 3wt.% (d) dopé Al 4wt.%

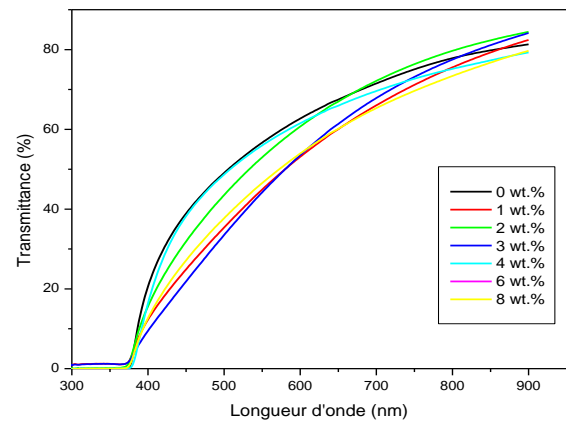


Figure 4: Spectres de transmittance des films de ZnO dopés et non dopés en fonction de la longueur d'onde

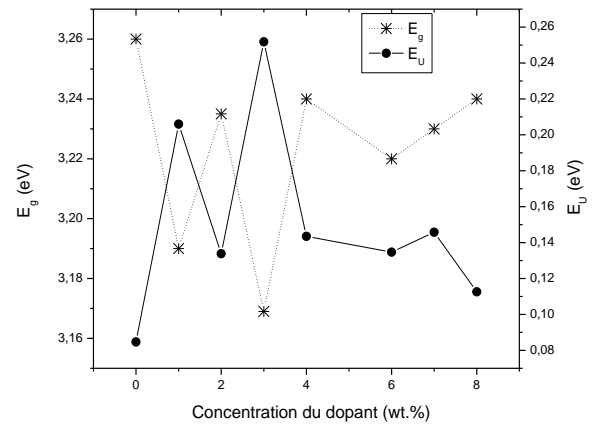


Figure 5: La variation du gap optique et l'énergie d'Urbach du ZnO en fonction du pourcentage de dop

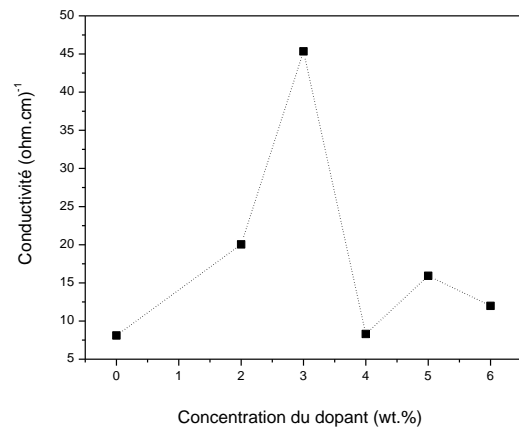


Figure 6 : La variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction du pourcentage de dopage