



Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées Aluminium

Halima HABIEB et Nasr-Eddine HAMDADOU

Laboratoire de Micro et de Nanophysique (LaMiN), Ecole Nationale

Polytechnique d'Oran Maurice Audin (ENPO-MA), BP 1523 El

Mnaouer, Oran 31000, Algérie

habieb.halima@gmail.com

RÉSUMÉ

Des couches minces de ZnO dopées aluminium (ZnO:Al) ont été élaborées par la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide (Spray Pyrolysis) sur des substrats en verre préchauffés à la température de 350°C. Des solutions aqueuses de chlorure de zinc de concentration 0.1M et dopées à partir de chlorure d'aluminium hydraté ont été utilisées pour le dépôt. Le pourcentage de l'aluminium dans la solution variait de 1%, 3% et 5%. Après le dépôt, les couches minces ont été traitées thermiquement sous air à la température $T_a = 500^\circ\text{C}$ pendant $t_a = 2\text{h}$. Ensuite, les couches minces ont été caractérisées et les propriétés structurales et optiques ont été étudiées. Les résultats expérimentaux obtenus par profilométrie ont permis de vérifier que les couches minces de ZnO déposées sont lisses et homogènes. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les couches minces sont polycristallines de structure hexagonale wurtzite et que le dopage de l'aluminium avait un effet important sur la taille moyenne des grains, l'intensité et le déplacement des pics. Les couches minces de ZnO:Al obtenues ont une transmission optique variant de 60% à 70% dans la région visible du spectre, et la largeur de la bande interdite est d'environ 3.8 eV.

MOTS-CLES : *OTC / couches minces / spray pyrolysis / ZnO dopé Al / DRX / spectrophotométrie / profilométrie.*

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a TCO material with interesting physical properties, which places it among the most promising materials for the use in various fields such as piezoelectricity, photovoltaic effect, optoelectronics.... In this

work of experimental nature, the aim is to study the structural, electrical and optical properties of thin films. To accomplish this, we have deposited Al-doped ZnO thin films by spray pyrolysis technique from an aqueous solution of zinc chloride doped from hydrated aluminum chloride. Transparent conductive thin films of zinc oxide were deposited on ordinary glass substrate preheated at the temperature of 350°C. The effect of doping percentage (1%, 3% and 5%) has been investigated. X-ray diffraction showed that all films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure, and revealed the effect of doping on grain size. Spectrophotometric measurements showed that the ZnO: Al is transparent (60%-70%) in the visible zone.

KEYWORDS: TCO / thin films / spray pyrolysis / doped ZnO / XRD / spectrophotometry / profilometry.

1. Introduction:

Le besoin des dispositifs optoélectroniques à bas coût et à haute performance a poussé au développement des couches minces d'oxydes transparents conducteurs avec des propriétés optiques et électriques améliorées. Jusqu'à nos jours, un large nombre d'oxydes transparents conducteurs tels que l'ITO (Oxyde d'Indium dopé Étain), SnO_2 , In_2O_3 , ZnO ont été étudiés. Durant ces dernières années, l'oxyde de zinc non dopé et dopé est intensivement étudié grâce à ses multiples propriétés intéressantes et surtout grâce à la disponibilité et la non toxicité de l'élément Zn. Ce matériau en couche mince est approprié pour la fabrication des électrodes dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED), les transistors transparents et les capteurs de gaz. De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO , telles que la pulvérisation RF [1], l'évaporation sous vide [2], le dépôt par le bain chimique (CBD) [3], le Spin coating [4] et le spray pyrolysis [5, 6]. Parmi ces techniques, le spray pyrolysis est une technique simple, à bas coût et permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons. Dans ce travail, nous

rapportons la synthèse des couches minces de ZnO:Al par la technique spray pyrolysis et l'étude des propriétés structurale, optique.

2. Partie expérimentale:

Les couches minces de ZnO:Al ont été déposées par la technique spray pyrolysis. La solution de dépôt contenait 0.1M de chlorure de zinc. Le dopage par l'aluminium a été réalisé en ajoutant le chlorure d'aluminium hydraté avec une concentration variant de 1%, 3% et 5%. La solution obtenue a été pulvérisée sur des substrats de verre ordinaire préchauffés à la température de 350°C et à débit de solution 200 μ l/min utilisant de l'air comme gaz vecteur. Après le dépôt, les couches minces ont été traitées thermiquement sous air à température $T_a = 500^\circ\text{C}$ pendant $t_a = 2\text{h}$. Ensuite, les échantillons ont été caractérisés par la profilométrie et la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale et par la spectrophotométrie UV-VIS pour l'étude des propriétés.

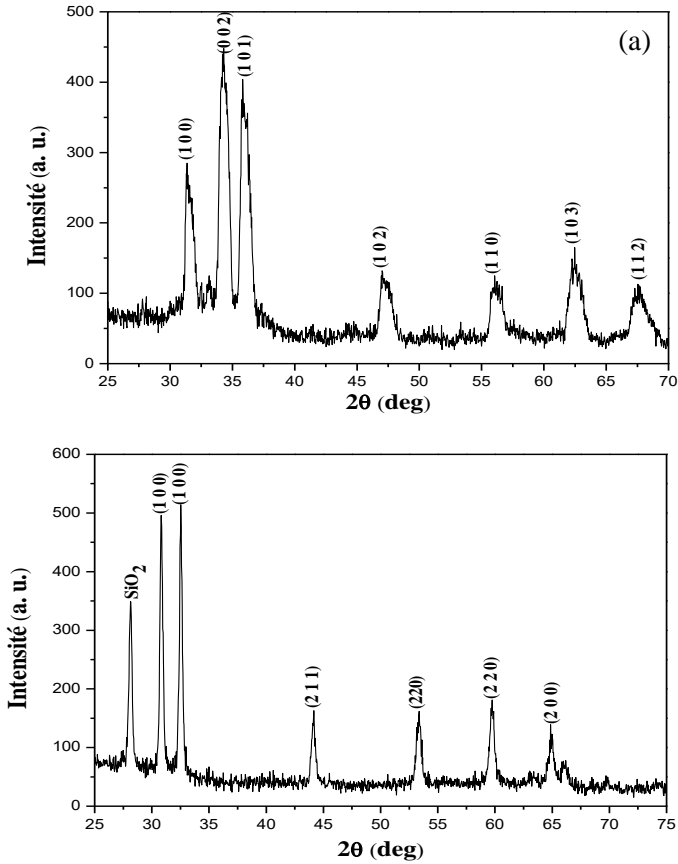
3. Résultats et discussion:

3.1. Propriétés structurales:

3.1. 1. Couches minces de ZnO :1% Al:

Les figures 1, 2 et 3 montrent les diagrammes des rayons X des couches minces de ZnO dopées Al avec différentes concentrations avant et après le traitement thermique. La figure 1.a montre une structure hexagonale wurtzite avec trois pics de diffraction (100), (002) et (101), indiquant la multi orientation des couches minces de ZnO dopées Al, l'intensité des pics augmente après le traitement thermique (b). Cette amélioration est interprétée par l'effet du

traitement thermique qui améliore la cristallisation des couches

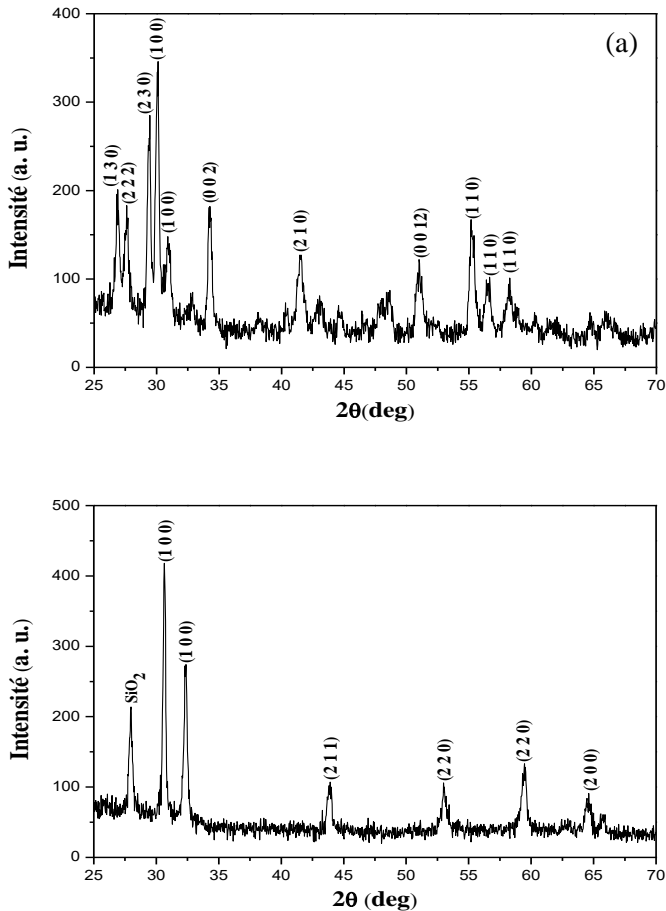


minces.

Figure 1. Diffractogrammes des rayons X des couches minces de ZnO dopées 1% Al, avant le traitement thermique (a) et après le traitement thermique (b)

3.1. 2. Couches minces de ZnO :3% Al:

La figure 2 montre les diagrammes des couches minces de ZnO : 3% Al avant et après le traitement thermique. D'après cette figure les deux échantillons montrent une structure hexagonale avec une forte intensité du pic (100), et d'autres pics figurent



également et qui ont une faible intensité, ce qui confirme l'aspect poly-cristallin de nos couches minces.

Figure 2. Diffractogrammes des rayons X des couches minces de ZnO dopées 3% Al, avant le traitement thermique(a) et après le traitement thermique (b)

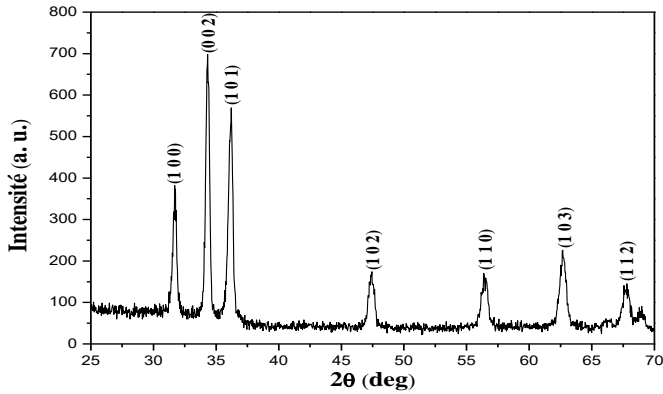
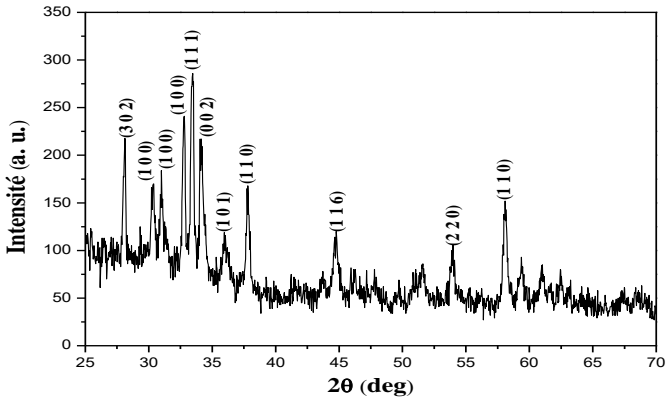
Une diminution des intensités des pics est observée quand le taux de dopant Al augmente, qui explique une faible cristallinité. L'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la concentration 3% en Al, puis elles diminuent avec la diminution de ce dernier. Ce comportement indique que le dopage avec une concentration supérieure à 3 % améliore la cristallinité et le dopage avec les concentrations inférieure détruit la cristallinité. Ces résultats sont semblables avec beaucoup des résultats d'autres chercheurs [7, 8, 9], nous concluons que la concentration atomique du dopant influe sur la cinétique de la croissance des couches minces.

3.1. 3. Couches minces de ZnO :5% Al:

La figure 3 montre les diagrammes DRX des couches minces de ZnO : 5%Al avant et après le traitement thermique. On peut voir sur la figure 3.a. que les échantillons sont polycristallines, Les pics de diffraction correspondent à la structure hexagonale de ZnO identifiée à l'aide des fiches JCPDS de l'oxyde de zinc.

Après le traitement thermique, les pics indiquent que les couches minces obtenues sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite (JCPDS : Joint Committee of Powder Diffraction Standards, 36-1451). Le diagramme représente le pic dominant (002) qui est situé à $2\theta = 34.33^\circ$, il est apparu dans la même position 2θ de ZnO pur. L'intensité du pic principal est croissante selon l'augmentation de la concentration du dopant et après le traitement thermique. Ceci atteste de l'amélioration de la qualité

cristalline des couches minces déposées. Les pics secondaires



(102), (110), (103) et (112) sont toujours présents.

Figure 3. Diffractogrammes des rayons X des couches minces de ZnO dopées 5% Al, avant le traitement thermique (a) et après le traitement thermique (b) (a)

3.1. 4. Taille moyenne des grains:

La figure 4 montre la variation de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration du dopant Al. La taille



moyenne des grains de chaque couche de ZnO : Al est déterminé en utilisant la formule de Scherrer :

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

Avec, D: taille moyenne des grains, ([D] = nm), λ : longueur d'onde des rayons X (Å), β : Élargissement réel de la raie de diffraction, θ : Angle de diffraction (degrés).

Le tableau 1 représente les différentes valeurs de la taille moyenne des grains des couches minces de ZnO : Al avant le traitement thermique :

Taux du dopage	1%	3%	5%
Taille moyenne des grains (nm)	16	32	34

Tableau 1. La taille moyenne des grains des couches minces de ZnO : Al

Les résultats obtenus confirment les observations des rayons X. Les couches minces dopées à 5% aluminium, déposées à la température de 350°C présentent la taille moyenne des grains la plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches minces dopées en aluminium.

Nous remarquons que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du taux de dopage et la valeur la plus élevée de D est obtenue pour la couche mince de ZnO dopé 5% Al. Alors, nous constatons que l'augmentation de l'intensité des pics est en fonction de la nature du dopant (Al), ainsi que l'augmentation de la concentration atomique du dopant et de la température du traitement thermique conduisent à une diminution de la largeur à

mi-hauteur du pic qui se traduit par une augmentation de la taille moyenne des grains.

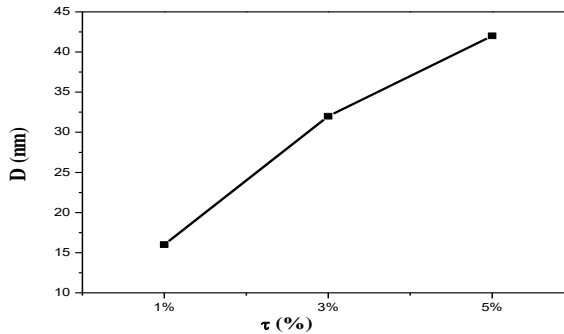


Figure 4. Variation de la taille moyenne des grains D en fonction du taux de dopage τ

3.2. Propriétés optiques:

3.2. 1. Transmittance optique:

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dopées Al sont obtenues à une température ambiante dans la gamme de (190 nm-1100 nm).

À la figure 5, on peut voir que les couches minces de ZnO : Al présentent une transmittance moyenne variant entre 60% et 70%, avec une valeur maximale de transmittance mesurée dans les couches minces dopées 1% Al. Nous constatons aussi que la transmittance est influencée par la concentration du dopant où elle diminue quand la concentration de dopant augmente. Les résultats obtenus sont en bon accord à ceux trouvés par d'autres auteurs [10].

On constate, que l'augmentation du dopage en aluminium a décalé les transmissions vers des petites longueurs d'onde. Cela signifie que le gap augmente avec le dopage en Al. Comme on peut voir sur la figure, l'absence des franges d'interférence, est générée

par l'homogénéité de la surface, Ceci indique que les films préparés sont bien lisses et que l'épaisseur est bien homogène comme a été démontrée par A. Hafdallah et al [11].

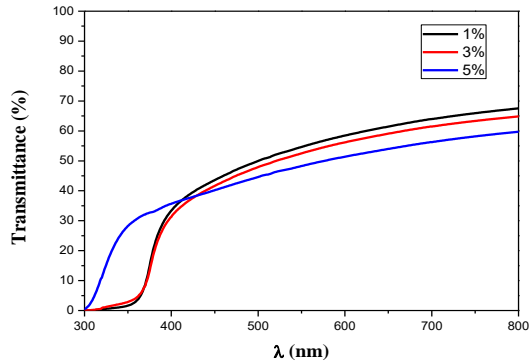


Figure 5. Spectres de transmittance optique obtenues pour les couches minces de ZnO élaborées avec différents dopages d'Al

3.2.2 Coefficient d'absorption optique:

Le coefficient d'absorption optique α peut être évalué à partir du spectre de la transmittance en utilisant la formule :

$$= \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)\alpha$$

Avec T est la transmittance et e est l'épaisseur de la couche mince.

La figure 6 nous montre le coefficient d'absorption optique α des couches minces de ZnO dopées Al avec différentes concentrations (1%, 3% et 5%). Pour un très bon oxyde transparent conducteur, le coefficient d'absorption optique α est inférieur à $1.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans le visible, Dans les travaux antérieurs la valeur de ce paramètre pour le ZnO pur est comprise entre $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $14 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ dans le visible, elle dépend beaucoup des conditions d'élaboration de la couche de ZnO : température du dépôt et conditions du traitement thermique. À partir de là, on conclue que

le ZnO est un bon absorbeur dans le VIS et nos résultats sont en bon accord avec la littérature [12, 13].

Le tableau 2 représente les différentes valeurs de α des couches minces de ZnO : Al dans le domaine du visible, s'étend de 400 à 800nm, correspondre à l'énergie ($1.5 < E < 3.1$ eV).

Pourcentage du dopage	1%	3%	5%
$(\text{cm}^{-1})\alpha$	1.10^4 - 2.10^4	8.10^3 - 2.10^4	7.10^4 - 1.10^5

Tableau 2. Le coefficient d'absorption optique α des couches minces de ZnO : Al

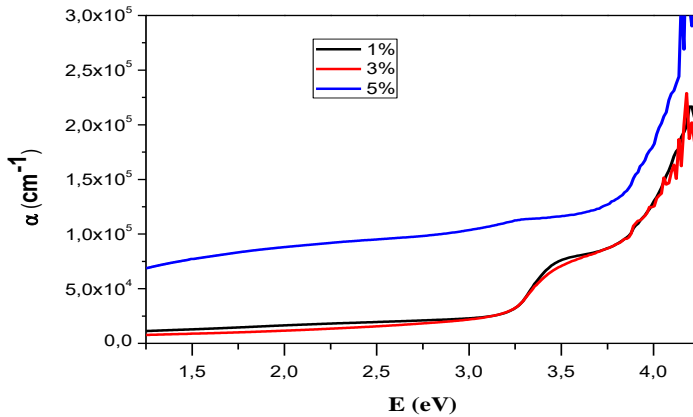


Figure 6. Coefficient d'absorption optique α en fonction de l'énergie du photon E

3.2.3 Énergie de la bande interdite:

La figure 7 montre la variation du tracé de $(\alpha hu)^2$ en fonction de l'énergie hu pour des couches minces de ZnO dopées Al avec différentes concentrations. Nous remarquons que l'énergie de la



bande interdite augmente avec l'ajout du dopant Al. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau qui bloquent les plus bas états dans la bande de conduction [14]. Cette augmentation du gap traduit l'effet de Burstein-Moss [15], les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issue à la suite de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie des couches de ZnO situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement de la bande interdite. Ce phénomène a déjà été observé auparavant par d'autres chercheurs.

Par contre, elles sont en désaccords avec celles qui ont été signalées par d'autres chercheurs. Par exemple, A. Douayar et H. Balkhalfaet al [16, 17], qui ont remarqué que l'énergie du gap diminue avec l'augmentation de la concentration d'Al. Ils ont attribué cette diminution, à l'apparition des défauts électroniques dans la bande interdite.

L'augmentation de l'énergie de la bande interdite peut aussi être reliée à la taille des grains qui augmente avec le dopage en aluminium, en adéquation avec les résultats du DRX.

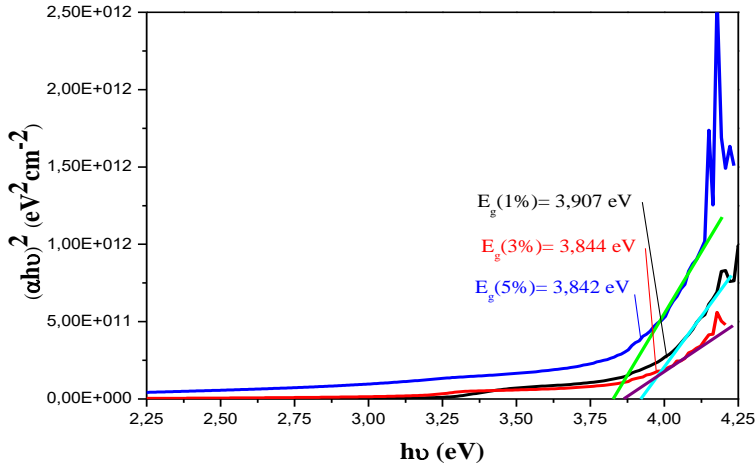


Figure 7. Les courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$

4. Conclusion:

Des couches minces de ZnO dopées Al avec différentes concentrations ont été déposées par la technique spray pyrolysis en utilisant une solution aqueuse de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) dopée avec le chlorure d'aluminium hydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) sur des substrats en verre. Les couches minces déposés étaient reproductibles, adhérentes au substrat et homogènes. Les couches minces sont de nature polycristalline, l'orientation préférentielle des grains dans les couches minces de ZnO change de direction (002) à (100). Les caractérisations optiques par UV-Visible se rejoignent et montrent que les couches minces sont transparentes dans le visible, elles absorbent dans le proche de l'UV. À partir de ces résultats, on conclut que le dopage par Al permet d'obtenir des couches minces de ZnO avec des propriétés structurales et optiques adéquates pour être potentiellement appliquées en tant

qu'électrodes conductrices et dans la construction d'un dispositif photovoltaïque [18, 19].

5. Références:

- [1] A. Sreedhar, J. H. Kwon, J. Yi and J. S. Gwag; *Ceramics International*, 42 (2016), 14456-14462.
- [2] M. I. Ionescu, F. Bensebaa, B. L. Luan; *Study of optical and electrical properties of ZnO/Cu/ZnO multilayers deposited on flexible substrate*; *Thin solid films* 525 (2012) 162-166.
- [3] G. Gordillo, A. A. R. Botero and E. A. Ramirez; *Development of novel control system to grow ZnO thin films by reactive evaporation*; *Journal of materials research and technology* 2015.
- [4] S. Ben Ameer, A. Barhoumi, R. Mimouni, M. Amlouk and H. Guerhazi; *Low-temperature growth and physical investigations of undoped and (In, Co) doped ZnO thin films sprayed on PEI flexible substrate*, *Superlattices and Microstructures*, S0749-6036(2015)00248-7.
- [5] P. S. Shewale, G. L. Agawane, S. W. Shin, A. V. Moholkar, J. Y. Lee, J. H. Kim and M. D. Uplane; *Sensors and actuators B: chemical*, 177 (2013), 695-702.
- [6] M. Sahal, B. Mari, B. Hartiti, A. Ridah and M. Mollar; *Afrique science*, 02(03) (2006), 245-254.
- [7] Z. N. Kayani, F. Nazir, S. Riaz and S. Naseem; *Superlattices and microstructures*, 82 (2015), 472-482.
- [8] R. Viswanatha, Y. ArthobaNayak, T.G. Venkatesha, C.C. Vidyasagar. *Synthesis, characterization and optical properties of Sn-ZnO nanoparticle*. *Nanoscience and Nanotechnology: An International Journal*, 3 (2013) 16-20 8.
- [9] Y. Ning, Q. Junjie, X. Zhang, Y. Yang, J. Liu, Y. Zhang; *Improvement of the performance of dye-sensitized solar cells using Sn-doped ZnO nanoparticles*, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 5806-5809
- [10] H. Benzarouk. (2013). *Etude des propriétés physico-chimiques des oxydes transparents conducteurs (OTC) en couches minces, application à l'énergie solaire*. Thèse de Doctorat, Université de Annaba.
- [11] A. Hafdallah. (2007). *Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique*. Mémoire de magistère, Université Mentouri-Constantine.
- [12] A. Guérinik. (2017). *Elaboration et caractérisation des couches minces de monoxyde de zinc ZnO*. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique Maurice Audin d'Oran.

- [13] L. Yang. (2012). *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*, Thèse de Doctorat, Université de France.
- [14] B. Kharoubie. (2007). Mémoire de magistère, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- USTOMB (2007) (LMESM)
- [15] E. Burstein. Phys, Rev., 93 (1954)632
- [16] A. DOUAYAR. (2013). *Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)*, Thèse de Doctorat, Université de MOHAMMED V-AGDAL Rabat.
- [17] H. Balkhalfa, H. Ayed, A. Hafdallah, M.S. Aida and R. TalaIghil; *Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spraypyrolysis: Effect of annealing temperature*. Optik 127 (2016) 2336-2340.
- [18] U. Ozgur, Y.I. Alivou, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan and al; *Acomprehensive review of ZnO materials and devices*.J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [19] A. Janotti, C. G. Van de Walle; *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*.Repprograms.Phys. 72 (2009) 126501.