

---

Soumis le : 09 Janvier 2011  
 Forme révisée acceptée le : 27 Juin 2011  
 Email de l'auteur correspondant :  
 hafdallah@gmail.com

---

## Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique

HAFDALLAH Abdelkader\*, YNINEB Fayssal\*, DARANFED Warda\*, ATTAF Nadhir\* et AIDA Mohamed Salah\*

*\*Laboratoire de couches minces et interfaces, Département de physique, Université de constantine 25000, Algerie*

---

### Résumé

Les couches de ZnO ont été déposées par la technique spray ultrasonique sur des substrats en verre chauffés à la température fixe 350 °C, en utilisant l'acétate de zinc avec une molarité de 0.1mol/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 deux 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 70 à 85% dans le visible. La caractérisation électrique, réalisée à l'aide de la technique de deux pointes, a donné une conductivité électrique maximale de  $0.27 (\Omega\text{cm})^{-1}$  obtenue pour le film dopé à 8 % Al.

Mots Clés: ZnO, couches minces, spray ultrasonique, propriétés optique;

---

### 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 article, des couches minces de ZnO ont été déposées par la technique de spray ultrasonique, à partir d'une solution d'acétate 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. Méthodes expérimentales

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été déposés à l'aide d'un montage expérimental réalisé au laboratoire LCMI. La solution utilisée est l'acétate de zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de masse moléculaire  $M=219,38$  (g/mole) dissoute dans du méthanol tandis que la source de dopage est ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Le taux de dopage, obtenu par le mélange de ces deux derniers produits a été varié de 0 à 10% wt. La pulvérisation du liquide précurseur, en fines gouttelettes de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre, est réalisée par l'intermédiaire d'un atomiseur relié à un générateur à ultrason. Ces précurseurs sont éjectés sur des substrats en verre placés au dessus d'un porte substrat chauffé à une température fixe de 350 °C.

Pour cela, nous avons élaboré une série composée de six échantillons avec un dopage variant de 0 à 10% tandis que les autres conditions opératoires ont été gardées constantes.

Pour l'étude des propriétés de ces films, diverses techniques de caractérisations ont été utilisées. La diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-visible (3101PC- SHIMADZU) dans la gamme de 800 à 200nm et la technique de deux pointes.

### 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  $34^\circ$  et qui signifie que l'axe cristallographique c, perpendiculaire au substrat, est celui de la croissance des couches ZnO:Al.

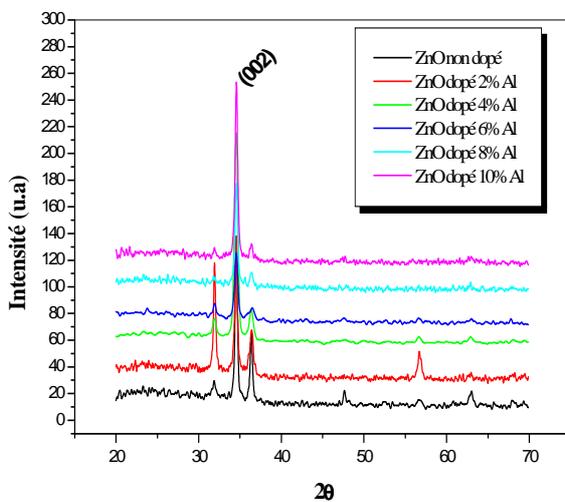


Figure 1 : spectres de diffraction X des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages en Al.

#### 3.2. Les propriétés optiques

Nous avons regroupé sur la figure 2 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: 200 - 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 est de l'ordre de 70 à 85% dans le visible avec une valeur maximale obtenue à 6% d'Aluminium. Dans cette gamme de longueur d'onde, nous avons observé également des franges d'interférences. Ces franges sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film. Ce qui indique que les films préparés dans ces conditions sont lisses et uniforme [9]. D'autre part, 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 interbande. Cependant, nous avons observé un décalage du seuil d'absorption vers les basses énergies avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est dû à l'augmentation de la concentration des

porteurs libres dans les matériaux [10]. Ces résultats montrent bien que ce matériau peut être utilisé comme un oxyde transparent dans les cellules solaires.

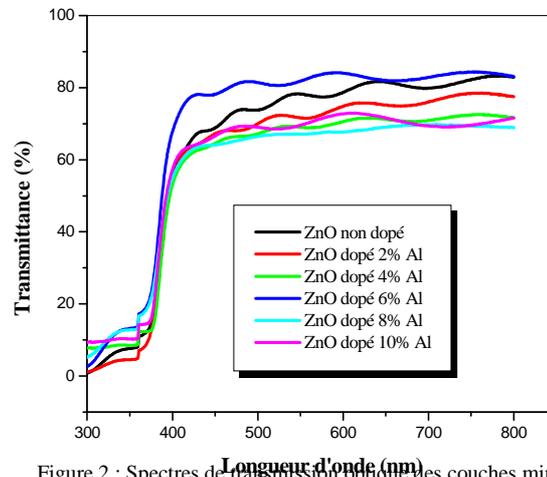


Figure 2 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages en Al.

A partir de la région de chute de la transmittance ( $\sim 400$  nm), nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant  $(\alpha h\nu) 1/2 = f(h\nu)$  avec l'axe des abscisses [8,9]. L'évolution du gap optique de nos films en fonction de dopage est rapportée sur la figure 3. Comme on peut le constater, le gap des films diminue avec l'augmentation de dopage de 3,4 eV pour ZnO pur jusqu'à 3,1 eV pour ZnO dopé à 10% Al. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par A. Ashour et al. [11] et qui varient entre 3,31 eV et 3,21 eV. Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [12].

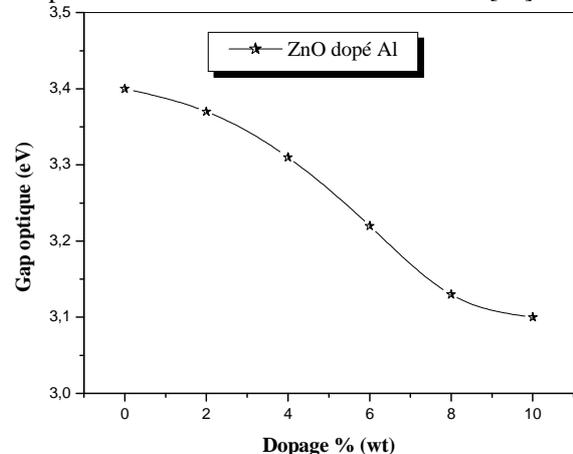


Figure 3 : Variation du gap optique en fonction du dopage

### 3.3. Les propriétés électriques

La figure 4 montre l'évolution de la conductivité électrique des films de ZnO:Al en fonction du taux de dopage (Al). On observe que la conductivité des échantillons augmente avec l'accroissement du pourcentage de dopage et atteint sa valeur maximale de  $0,27 (\Omega\text{cm})^{-1}$  pour un dopage de 8% Al, ensuite elle diminue jusqu'à  $0,15 (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration de dopage peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Al}^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $\text{Zn}^{2+}$  [13]. Par contre, la réduction de la conductivité au-delà de 8% Al. peut être due à l'apparition d'une phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui donne lieu à la formation d'un alliage au lieu d'un dopage [14]. J-H. Lee et al [15] ont trouvé une évolution de la conductivité similaire à notre courbe, avec des valeurs qui sont aussi comparables. Ils ont donné une valeur maximale de  $0,6(\Omega\text{cm})^{-1}$  pour un dopage de 3% Al.

Comme on le constate sur cette même figure, le taux de 8% en Al s'avère un taux optimal pour le dopage du ZnO par l'aluminium à partir du précurseur  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

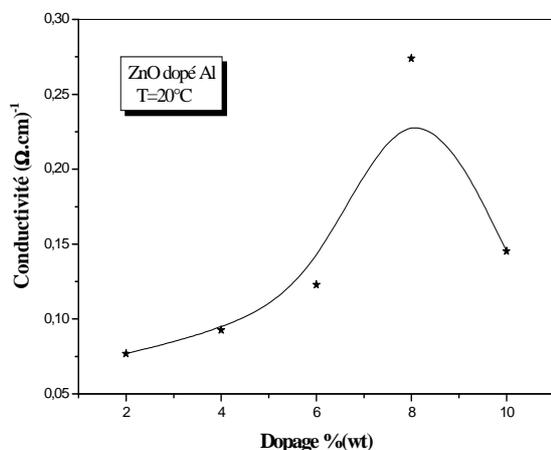


Figure 4 : Variation de la conductivité électrique en fonction du dopage

## 4. Conclusion

Les couches minces de ZnO dopées Al ont été déposées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre. L'effet de la concentration en aluminium sur les propriétés 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. La caractérisation optique a montré que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 70 à 85%. De plus, il a été constaté une augmentation du pourcentage de dopage avec une conductivité électrique maximale, obtenue pour les films dopés 8% Al qui est égale à  $0,27 (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Ce dernier résultat, superposé à celui de la transmittance, peut être considéré comme condition optimale de dopage des couches ZnO par le précurseur étudié.

## References

- [1] M. Mihailovic, A.L. Henneghien, S. Faure, P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, D.A. Buell, F. Semon, C. Morhain, J. Zuniga Perez, *Optical Materials* **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, *Thin Solid Films* **516**, 2008, 3305.
- [8] Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA.
- [9] N. Zebbar, M.S. Aida, A. Hafdallah, W. Daranf, H. Lekiket, and M. Kechouane, *Materials Science Forum* **609**, 2009, 133-137.
- [10] A.J. Yin, G.R. Lai, J.S. Chen, J.S. Kao, *surface and coatings technology* **90**, 1997, 239 – 246.
- [11] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Applied Surface Science* **252**, 2006, 7844–7848.
- [12] B.N. Pawar, S.R. Jadkar and M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell. Vol. 91*, 2007, P.258.
- [13] X.Y. Li, H.J. Li, Z.J Wang, H. Xia, Z.Y. Xiong, J.X. Wang, B.C. Yang, *Optics Communications*, 2009, **282**, 247.
- [14] Ki-Soek An, Wontae Cho. Byung KooK Lee, Sun Sook Lee and Chang Gyoun Kim, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **8**, 2008, 4856-4859.
- [15] J-H. Lee, B-O. Park *Materials Science and Engineering B* **106**, 2004, 242–245.