

## **Étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO dopées Al déposées par Spray Pyrolysis**

**Khalid DAKHSI<sup>1</sup>, Bouchaib HARTITI<sup>\*</sup>, Samira ELFARRASS<sup>1</sup>, Hervé TCHOGNIA<sup>1</sup>,  
Mohamed Ebn TOUHAMI<sup>2</sup> et Philippe THEVENIN<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Laboratoire MAC & PM, Equipe EANEDP & PMAER, Département de Physique, Université Hassan II  
Mohammédia Casablanca, FST Mohammedia, BP 146, Maroc*

<sup>2</sup>*Laboratoire LMEE, Faculté des sciences de Kenitra, BP 133, Kenitra, Maroc*

<sup>3</sup>*Laboratoire LMOPS, Université de Lorraine, BP 57070, Metz, France*

---

\*Correspondance, courriel : [bhartiti@gmail.com](mailto:bhartiti@gmail.com)

### **Résumé**

Les couches minces de ZnO dopées Aluminium (AZO) ont été déposées par la technique spray pyrolysis sur des substrats de verre ordinaire préchauffés à la température de 425°C. Des solutions aqueuses de chlorure de zinc de concentration 0.1M et dopées à partir du nitrate d'aluminium ont été utilisées pour le dépôt. Le pourcentage de l'aluminium dans la solution variait de 0 à 5%. Après dépôt, les couches ont été caractérisées et l'effet de la concentration du dopage de l'aluminium sur leurs propriétés structurale, optique et électrique a été étudié. L'analyse structurale a montré que les films déposés ont cristallisé suivant la direction préférentielle (002) et que le dopage de l'aluminium avait un effet important sur l'intensité et le déplacement des pics. Les spectres de transmission montrent que les films AZnO sont transparents (~ 90%) dans les régions du proche ultraviolet et du visible. Les mesures électriques réalisées par la technique des 4 pointes a donné une conductivité maximale de  $1.6 \times 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1}$  pour le film déposé à 2% Al.

**Mots-clés :** *ZnO, dopage, spray pyrolysis, propriétés électriques.*

### **Abstract**

**Study of structural, optical and electrical properties of Al doped ZnO thin films by Spray Pyrolysis**

Al doped ZnO (AZO) thin films were deposited by spray pyrolysis technique on ordinary glass substrate preheated at the temperature of 425°C. Aqueous solutions of zinc chloride of 0.1M and doped with aluminum nitrate were used. The aluminum percentage in the solution was varied from 0 to 5 at.%. After deposition, the films were characterized and the effect of aluminum doping concentration on their structural, optical and electrical properties was studied. The structural analysis shown that the deposited films crystallized along the (002) preferential direction and that the aluminum doping had an effect on the peak intensity and shift.

The transmittance spectra show that the AZO films are transparent ( $\sim 90\%$ ) in the near ultraviolet and visible regions. The electrical measurements obtained by the 4-point technique have shown a higher electrical conductivity ( $1.6 \times 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ ) for 2 at.% Al.

**Keywords :** ZnO, doping, spray pyrolysis, electrical properties.

## 1. Introduction

Le besoin de dispositifs optoélectroniques à bas coût et à haute performance a poussé au développement des couches minces d'oxydes conducteurs transparents avec des propriétés optique et électrique améliorées. Jusqu'à nos jours, un large nombre d'oxydes conducteurs transparents tels que l'ITO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO a été déjà étudié [1-7]. Récemment, l'oxyde de zinc pur ou dopé a été activement étudié grâce à ses multiples propriétés et surtout grâce à la disponibilité et la non toxicité de l'élément Zn. Les couches de ZnO dopées Al (AZO) sont caractérisées par une grande transparence et une grande conductivité de type n ; ces matériaux sont appropriés pour la fabrication des électrodes transparentes dans les cellules solaires, les capteurs de gaz et les oscillateurs ultrasoniques [8-10]. On les trouve aussi dans plusieurs applications telles que les dispositifs à surface acoustique, les guides d'onde optique et les actionneurs micro-usinés. Ils peuvent être utilisés comme matériau alternatif à l'oxyde d'étain (TO) et à l'oxyde d'étain indium (ITO) qui sont les plus utilisés de nos jours [11-13]. Les couches minces de ZnO ont été préparées par une variété de technique de dépôt de couches minces telles que le pulsed-laser deposition [14], RF magnetron sputtering [15–17], le chemical vapor deposition [18], le chemical bath deposition [19], le processus sol–gel [20–29] et le spray pyrolysis [30–32]. Parmi ces techniques, le spray pyrolysis est une technique simple, à bas coût et peut être utilisé pour le dépôt des couches à une large échelle. Dans ce travail, nous rapportons la synthèse des films minces d'AZO par la technique et l'étude de l'effet du taux de dopage de l'aluminium sur leurs propriétés structurale, optique et électrique.

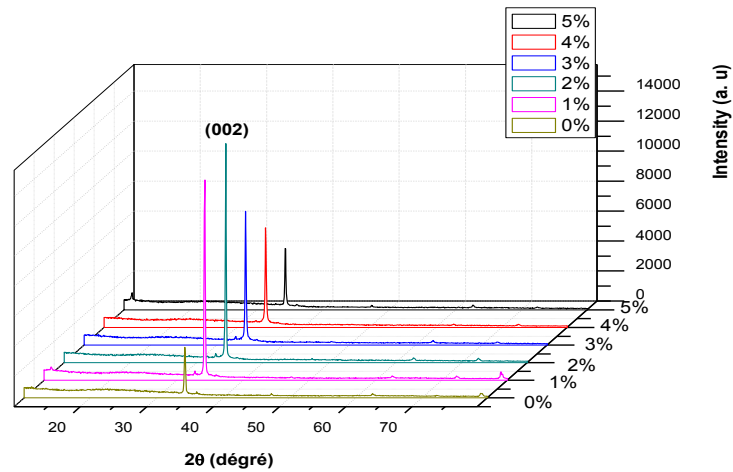
## 2. Partie expérimentale

Les couches minces de ZnO et AZO 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 du nitrate d'aluminium avec une concentration variant de 0 à 5%. La solution obtenue a été pulvérisée sur des substrats de verre ordinaire préchauffés à la température de 425°C et à débit de 1ml/min utilisant de l'air comprimé comme gaz vecteur. Après le dépôt, les échantillons ont été caractérisés par la diffraction de rayons X (DRX) pour l'analyse structurale, par la spectrophotométrie UV-VIS-NIR (spectromètre Lambda 900 UV/VIS/NIR) pour l'étude des propriétés optiques et par la technique des 4-pointes pour le calcul de la résistivité électrique.

## 3. Résultats et discussion

### 3-1. Propriétés structurales

La **Figure 1** montre une série de diffractogrammes des rayons X des films minces de ZnO dopés aluminium dont la concentration varie de 0 à 5%. On peut voir sur la **Figure 1** que tous les échantillons sont polycristallins et présentent la phase unique de la structure würtzite hexagonale du ZnO [33] (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 36-1451).

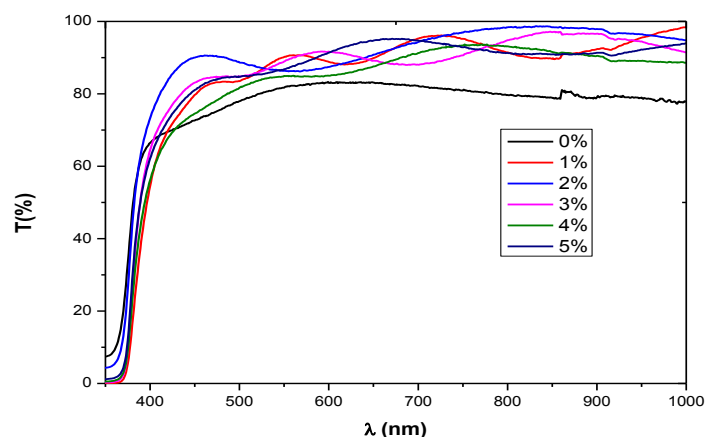


**Figure 1 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO préparées avec différents pourcentages de l'Al

Les grains de films non dopés et dopés ont cristallisés préférentiellement suivant le plan de réflexion (002). Aucun pic supplémentaire n'a été détecté. Le film dopé 2% Al a montré la plus haute intensité du pic de diffraction (002). On peut observer que l'intensité du pic (002) croît avec l'augmentation du pourcentage de l'aluminium et commence à décroître après un dopage de 2% probablement dû à la ségrégation du complexe  $Al_2O_3$  dans les joints de grains [34], ce qui ralentit la croissance de la taille des particules pour des grandes concentrations de dopages. On peut aussi expliquer la décroissance de l'intensité du pic (002) des films après 2% de dopage par la formation des tensions induites par la différence des tailles des atomes de zinc et d'aluminium. Cette diminution peut également indiquer un accroissement significatif de piquetage de défauts et une perte de la périodicité dans l'arrangement des cristaux de ZnO.

### 3-2. Propriétés optiques

L'effet du dopage de l'aluminium sur les spectres de transmission optique dans la région du visible du spectre solaire des couches minces de ZnO non-dopés et dopés est présenté à la **Figure 2**. A la **Figure 2** on peut voir que la transmission des films de ZnO non-dopés et dopés est toujours au-dessus de 85% et que la transmission des films dopés est au-dessus de ceux non-dopés.



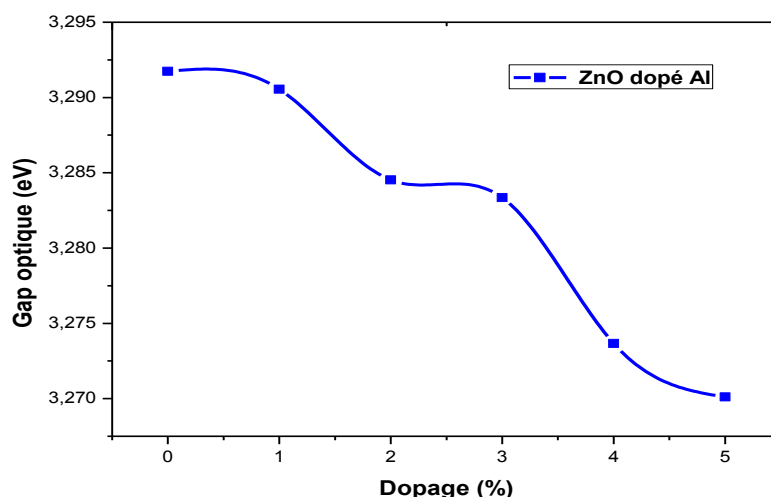
**Figure 2 :** spectres de transmission optique des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages d'Al

En plus, la transmission du film dopé 2% Al est au-dessus de 90% à 450 nm et au-dessus de celle des films dopés à 1%, 3%, 4% et 5%. La transmission de tous ces échantillons montre bien que le ZnO peut être utilisé comme fenêtre optique dans des dispositifs optoélectroniques. Selon des calculs théoriques et pratiques, le ZnO présente des transitions inter-bandes directes [35] et pour des transitions directes permises entre les bandes paraboliques, la variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de  $h\nu$  obéit à la relation [36].

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

Où  $h\nu$  est l'énergie du photon,  $\alpha$  le coefficient d'absorption,  $A$  une constante et  $E_g$  l'énergie de gap.

Nous avons déduit le gap optique de nos films en estimant l'intersection de la courbe donnant  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  avec l'axe des abscisses [37,38]. L'évolution du gap optique de nos films en fonction du dopage est rapportée à la **Figure 3**. Comme on peut le constater, le gap des films diminue avec l'augmentation de dopage de 3,29 eV pour ZnO non-dopé à 3,27 eV pour ZnO dopé à 5% Al. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par A. Ashour et al. [39] 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 du ZnO suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.

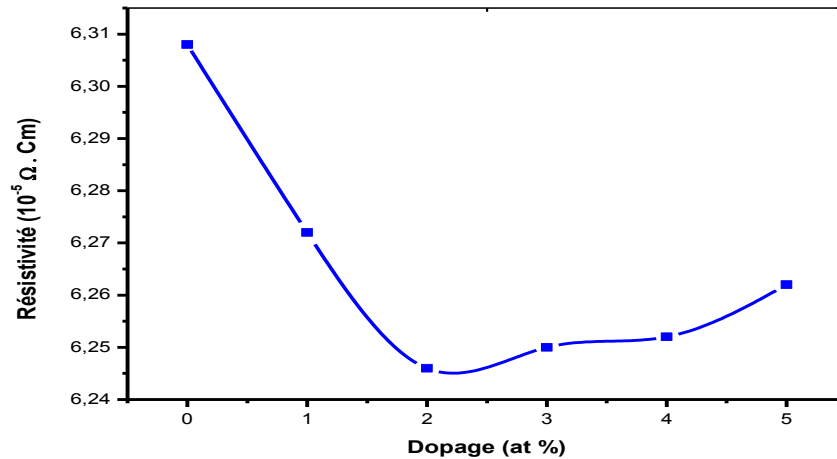


**Figure 3 :** Variation du gap optique en fonction du dopage

### 3-3. Propriétés électriques

La **Figure 4** montre l'évolution de la résistivité électrique des couches minces d'AZO en fonction du taux de dopage en aluminium. On peut observer que la résistivité décroît d'une valeur de  $63.08 \times 10^{-4} \Omega \text{ Cm}$  pour les couches non-dopées à un minimum de  $62.46 \times 10^{-4} \Omega \text{ Cm}$  pour les couches dopées à 5% Al. Ensuite elle commence à croître avec l'augmentation du taux de dopage jusqu'à une valeur de  $62.62 \times 10^{-4} \Omega \text{ Cm}$  à 5% Al. Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation du taux de dopage est due probablement au nombre d'électrons libres provenant des ions donneurs  $\text{Al}^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations  $\text{Zn}^{2+}$  [40]. Des petites quantités du dopant (Al) introduisent dans le réseau du ZnO un grand nombre de porteurs libres et décroissent dans ce cas la résistivité.

Par contre des grandes quantités d'aluminium ne peuvent pas tous se loger dans le réseau du ZnO à cause de la solubilité solide qui est limitée et forment donc dans ce cas un oxyde d'aluminium neutre ( $Al_2O_3$ ) qui se disperse aux joints de grains [36]. C'est la raison pour laquelle une augmentation supplémentaire de la concentration du dopant au-delà des 2% ne diminue pas la résistivité. En plus il a été montré que la valeur de la résistivité électrique des films dopés est inversement proportionnelle à l'intensité du pic de diffraction (002) [41]. Cela signifie que plus le pic (002) est intense, plus la résistivité est faible.



**Figure 4 :** Variation de la résistivité en fonction du dopage

#### 4. Conclusion

Les couches minces transparentes de ZnO dopés (AZO) ont été déposées par la technique de spray pyrolysis partant d'une solution aqueuse de chlorure de zinc et de nitrate d'aluminium utilisés respectivement comme sources de Zn et d'Al. L'effet de la concentration en aluminium sur les propriétés optiques, structurales et électriques des films a été étudié. Les films de ZnO non-dopés et dopés ont montré une orientation préférentielle suivant la direction (002). Les spectres de transmission croissent et les résistivités électriques diminuent lorsque le pourcentage de l'aluminium augmente de 0% à 5%. L'énergie de gap des films diminue de 3.29 eV à 3.27 eV avec l'augmentation du taux de dopage. Les films dopés 2% Al ont montré la plus forte intensité du pic de diffraction (002), une faible résistivité et une transmission élevée que les autres films dopés. Les propriétés des films d'AZO produites dans des conditions optimales sont convenables pour les applications optiques et électriques due à leur faible résistivité, leur transmission optique élevée dans la région visible du spectre solaire.

#### Références

- [1] - G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva, *Thin solid films* 518 (2009) 1345–1349.
- [2] - Y.-M. Sung, D.-W. Han, *Vacuum* 83 (2008) 161–165.
- [3] - K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, S. Shirakata, K. Matsubara, H. Tambo, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki, *Thin Solid films* 480–481 (2005) 199–203.
- [4] - J. Muller, B. Rech, J. Springer, V. Milan, *Solar energy* 77 (2004) 917–930.
- [5] - S.-M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, P.-K. Shin, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1522–1527.

- [6] - J. Montero, C. Herrero, J. Guillen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 612–616.
- [7] - Y. Huang, G. Li, J. Feng, Q. Zhang, *Thin solid films* 518 (2010) 1982-1896.
- [8] - J. Nishino, T. Kawarada, S. Ohisho, H. Saitoh, K. Maruyama, K. Kamata, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 629.
- [9] - M. Ritala, T. Asikainen, M. Leskelä, J. Skaup, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426 (1996) 513.
- [10] - R. Wang, L.L.H. King, W.W. Sleight, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1659.
- [11] - V. Gupta, A. Mansingh, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1063.
- [12] - M.M. Bertolotti, M.V. Laschena, M. Rossi, A. Ferrari, L.S. Qian, F. Quaranta, A. Valentini, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1929.
- [13] - T. Schuler, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films* 351 (1999) 125.
- [14] - S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 787.
- [15] - J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426 (1996) 497.
- [16] - T. Nakada, N. Murakami, A. Kunioka, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426 (1996) 411.
- [17] - B. Szyszka, S. Jäger, *J. Non-Cryst. Solids* 218 (1997) 74.
- [18] - J.L. Deschanvres, B. Bochu, J.C. Joubert, *J. Phys.* 4 (1993) 485.
- [19] - P. O'Brien, T. Saeed, J. Knowles, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1135.
- [20] - T. Schuler, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films* 351 (1999) 125.
- [21] - M.S. Tokumoto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, A.F. Craievich, *J. Non-Cryst. Solids* 247 (1999) 176.
- [22] - M.N. Kamalasanan, S. Chandra, *Thin Solid Films* 288 (1996) 112.
- [23] - J.-H. Lee, B.-O. Park, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94.
- [24] - A.E. Jiménez González, J.A. Soto Urueta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 345.
- [25] - G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1009.
- [26] - R.F. Silva, M.E.D. Zaniquelli, *J. Non-Cryst. Solids* 247 (1999) 248.
- [27] - M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1622.
- [28] - M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* 306 (1997) 78.
- [29] - Y. Talahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, Y. Ohya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 6611.
- [30] - C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil, *Phys. Status Solidi* 151 (1995) 93.
- [31] - M.S. Tokumoto, A. Smith, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, E. Elkaim, V. Briois, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 302.
- [32] - M.S. Tokumoto, A. Smith, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, E. Elkaim, A. Traverse, V. Briois, *Thin Solid Films* 416 (2002) 284.
- [33] - Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967 Card 36–1451.
- [34] - S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, JDBR.S. Katiyar, *Mater. Sci. Eng. B* 103 (2003) 16-25.
- [35] - E.C. Etinger, S. Goldsmith, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5220–5236.
- [36] - Y. Ohta, Y. Haga, Y. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L1040–L1042.
- [37] - Powder Diffraction File Data Card 5-644, ICDD International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA.
- [38] - N. Zebbar, M.S. Aida, A. Hafdallah, W. Daranfah, H. Lekiket, M. Kechouane, *Materials Science Forum* 609 (2009) 133-137.
- [39] - A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7844–7848.
- [40] - X.Y. Li, H.J. Li, Z.J. Wang, H. Xia, Z.Y. Xiong, J.X. Wang, B.C. Yang, *Optics Communications* 282 (2009) 247
- [41] - J.-H. Lee, B.-O. Park, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94.