

Propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO préparé par Spray Pyrolysis

Zahira EL KHALIDI¹, Bouchaib HARTITI^{1,2*}, Salah FADILI¹, Philippe THEVENIN³
et Maryam SIADAT³

¹Laboratoire ERDP, MEEM&DD Group, FSTM, Université Hassan II Casablanca, Maroc

²Senior Associate, ICTP-UNESCO-IAEA, Trieste, Italie

³Université de Lorraine Metz, France

* Correspondance, courriel : bhartiti@ictp.it

Résumé

Les couches minces d'oxyde de zinc ont été préparées en utilisant la technique Spray Pyrolysis. Des solutions aqueuses de chlorure de zinc de concentration 0,03 M et 0,06 M ont été utilisées, dans les mêmes conditions expérimentales, sur des substrats de verre pour le dépôt. La caractérisation structurale a montré que les deux échantillons ont été cristallisés suivant la direction (002) avec la présence d'un pic d'intensité plus prononcée dans le cas de la couche de concentration 0,06 M. Les différentes mesures ont données une transmission de l'ordre de 90 %, une variation de la résistivité électrique des échantillons entre 0,36 et 0,39 Ω .cm, une énergie de gap optique entre 3,25 et 3,3 eV. Ces mesures ont aussi montré que l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , et les constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 de la couche 0.06 M sont supérieures à celles de la couche 0.03 M.

Mots-clés : *ZnO, Spray Pyrolysis, indice de réfraction, coefficient d'extinction, constantes diélectriques.*

Abstract

Structural, optical and electrical properties of ZnO prepared by Spray Pyrolysis

Thin layers of zinc oxide were prepared using Spray Pyrolysis technique. Aqueous solutions of zinc chloride with the concentrations of 0.03 M and 0.06 M were used, under the same experimental conditions, on glass substrates for the deposition process. The structural characterization showed that the two samples were crystallized in the direction (002) with the presence of a peak with an intensity more pronounced in the case of the layer with the concentration 0.06 M. The different measurements gave a transmission in the order of 90 %, a variation of the electrical resistivity between 0.36 and 0.39 Ω .cm, an optical gap energy between 3.25 and 3.3 eV. These measurements have also shown that the refractive index n , the extinction coefficient k , and the dielectric constants ϵ_1 and ϵ_2 of the layer 0.06 M are greater than those of the layer 0.03 M.

Keywords : *ZnO, Spray Pyrolysis, refractive index, extinction coefficient, dielectric constants.*

1. Introduction

Les matériaux semi-conducteurs à haute performance ont connu un grand intérêt, particulièrement les oxydes conducteurs transparents. Ces derniers, comme l'oxyde de cuivre (CuO) [1], sont étudiés en raison des bonnes propriétés physiques électriques et optiques. L'oxyde de zinc est un matériau binaire semi-conducteur de type n, avec un gap direct de 3,37 eV et possédant plusieurs propriétés pertinentes en plus de son abondance et de sa non-toxicité [2]. Les couches minces de ZnO sont appropriées dans les systèmes optoélectroniques, les cellules solaires, les couches de revêtement protecteur ou à puce, les capteurs de gaz, les oscillateurs à ultrasons et les électrodes transparentes [3 - 7]. Il est également utilisé dans de nombreuses applications telles que les appareils acoustiques de surface, les ondes optiques et micro actionneurs [8, 9]. Ces couches peuvent être utilisées comme alternatives des matériaux d'oxyde d'étain (OT) et d'oxyde d'indium-étain (OTI), qui sont les plus utilisés de nos jours [10, 11]. Il existe plusieurs méthodes pour élaborer les couches minces d'oxyde de zinc telles que : la technique sol-gel [12], la pulvérisation [13], le dépôt chimique [14], le dépôt par ablation laser [15] et le Spray Pyrolysis [16]. Dans ce travail, nous allons utiliser la technique Spray Pyrolysis pour préparer des couches minces d'oxyde de zinc afin d'étudier l'effet de la concentration sur les propriétés structurales, électriques et optiques des échantillons préparés.

2. Partie expérimentale

Nous avons élaboré les couches minces d'oxyde de zinc sur des substrats de verre ordinaire en utilisant la technique de pulvérisation chimique réactive dite spray pyrolysis. Le précurseur chlorure de zinc est dissous dans l'eau distillée avec les concentrations 0,03 M et 0,06 M. La température de dépôt est fixée à 400 °C, le débit de la pulvérisation étant constant et égale à 1 mL.min⁻¹, la distance entre le substrat et la buse est d'environ 30 cm et la pression est maintenue à 2 bars. Tous ces paramètres sont maintenus constants pendant l'expérience. La caractérisation des échantillons a été effectuée par diffraction de rayon X (Goniomètre = PW3050 / 60) équipée d'un matériau anodique : Cu, K-Alpha Å = 1,54060. Les spectres de transmission ont été enregistrés sur un spectromètre SPECTROVIO C5210-C5220 avec une fente d'entrée de 50 µm x 1000 µm ceci permet de déterminer les coefficients d'absorption, la dispersion des indices ainsi que le gap optique du film déposé. La résistivité des couches minces de ZnO a été mesurée par la technique des quatre points (instruction de fonctionnement Jandel RM3, courant réglé jusqu'à 99,999 mA et jusqu'à 10 nA).

3. Résultats et discussion

3-1. Propriétés structurales

Les spectres de diffraction de rayon X des deux couches d'oxyde de zinc relatives aux concentrations 0,03 M et 0,06 M sont représentés dans la **Figure 1**. Nous remarquons que ces couches ont une structure polycristallines et cristallisent sous la structure Wurtzite avec une orientation préférentielle selon la direction (002) conformément aux indications des tables JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards, 36-1451). Les spectres de diffraction de rayon X, pour les deux concentrations, représentent des pics dominants (002) situés à $2\theta = 34,16^\circ$ et des pics (102) et (110) de très faibles intensités aux positions $2\theta = 47,62^\circ$ et $2\theta = 67,79^\circ$ respectivement. Les paramètres de maille a et c sont calculés en utilisant la loi de Bragg [17] et l'**Équation** reliant la distance inter-réticulaire d_{hkl} aux paramètres a, b, c ainsi qu'aux indices de Miller (hkl). La distance inter-réticulaire d_{hkl} s'écrit :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \text{ et } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4}(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (1)$$

où, θ_{hkl} angle de diffraction de Bragg, λ la longueur d'onde du rayonnement et n l'ordre de diffraction ($n=1, 2, \text{etc.}$).

La taille des cristallites des films préparés est déterminée par la méthode de Scherrer :

$$D_{hkl} = 0.94 \frac{\lambda_{hkl}}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (2)$$

où, $D_{\{hkl\}}$ est le diamètre de cristallite, $\lambda_{\{hkl\}}$ est la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), $\beta_{\{hkl\}}$ est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic corrigée par l'élargissement instrumental et $\theta_{\{hkl\}}$ est le demi-angle de diffraction de Bragg.

Le **Tableau 1** regroupe les valeurs des paramètres des mailles et des diamètres des cristallites pour les concentrations 0,03 M et 0,06 M. Les résultats montrent que la plus forte intensité suivant la direction (002) est donnée par la concentration la plus élevée, ce qui correspond aux tailles des cristallites les plus faibles. Ces résultats sont en accord avec ceux cités dans les références [18, 19].

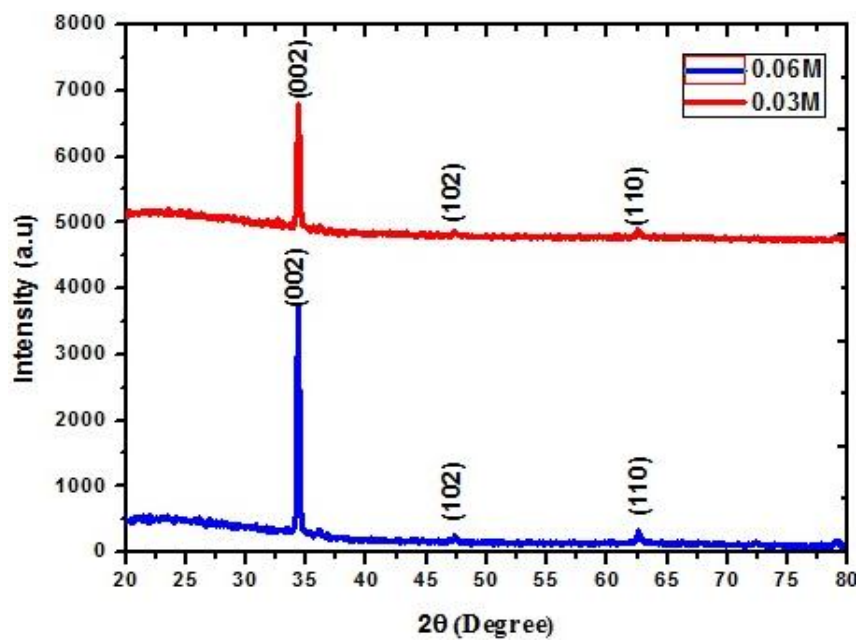


Figure 1 : Spectres XRD des couches minces ZnO à deux différentes concentrations

Tableau 1 : Variation des paramètres de la maille cristalline et de la taille des cristallites des échantillons de ZnO

Concentration Des échantillons	a (Å)	c (Å)	C / a	Taille des cristallites (nm)
0.06M	3.25	5.21	1.603	31.90
0.03M	3.26	5.21	1.598	43.65

3-2. Propriétés optiques

La **Figure 2** représente les spectres de transmission optique des films de ZnO déposés sur des substrats en verre ordinaire à différentes concentrations. Tous les films ont montré une transmission moyenne de 90 % dans la région visible du spectre.

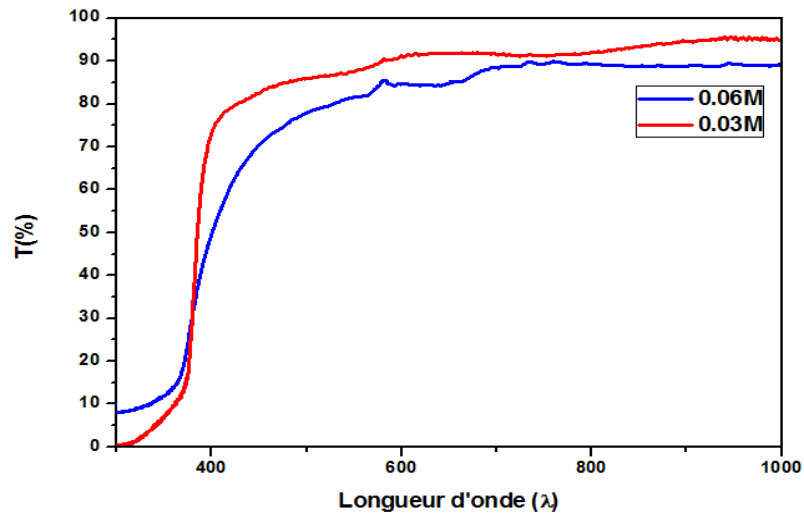


Figure 2 : Spectres de transmission des films ZnO préparés à deux différentes concentrations

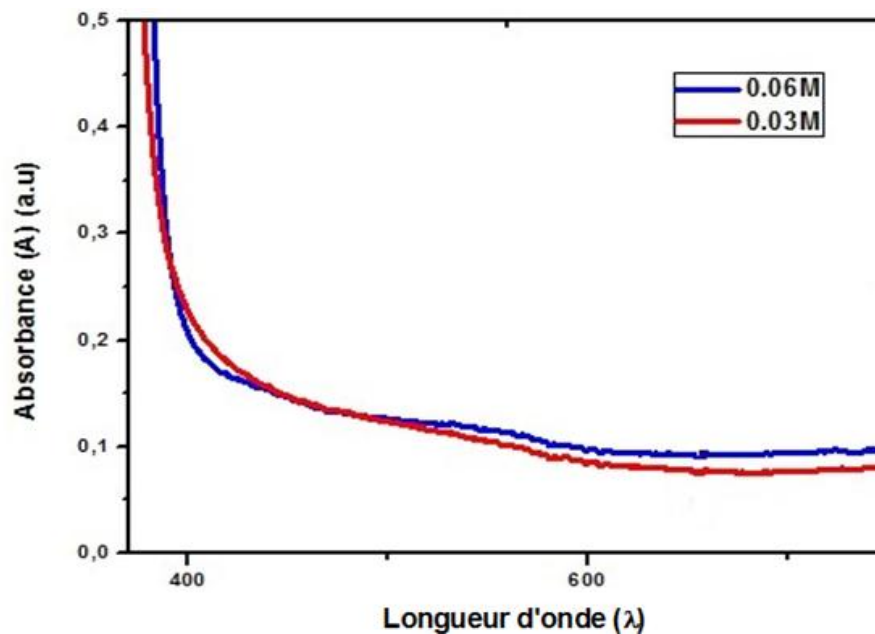


Figure 3 : Spectres d'absorbance des films préparés ZnO à deux différentes concentrations

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\lambda)$, **Figure 3**, est obtenu à partir de la transmission T et de la réflexion R à l'aide de la relation [20] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (3)$$

où, d est l'épaisseur du film.

De plus, la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon est définie par le modèle de Tauc [21] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) = f(h\nu) \tag{4}$$

où, $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_g est la largeur du gap optique et B est une constante.

Comme indiqué sur la **Figures 4**, les valeurs du gap optique des échantillons de ZnO ont été obtenues par extrapolation de la partie linéaire des courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ pour une absorption nulle. Nous observons que le gap optique de ZnO augmente avec la diminution de la concentration en passant de 3,25 pour 0,06 M à 3,3 eV pour 0,03 M. Cette variation peut s'expliquée par les distorsions provoquées sur le réseau de ZnO en raison de l'augmentation de la concentration des électrons [22]. Ceci se traduit par une faible largeur de gap pour l'échantillon de plus grande concentration 0.06 M.

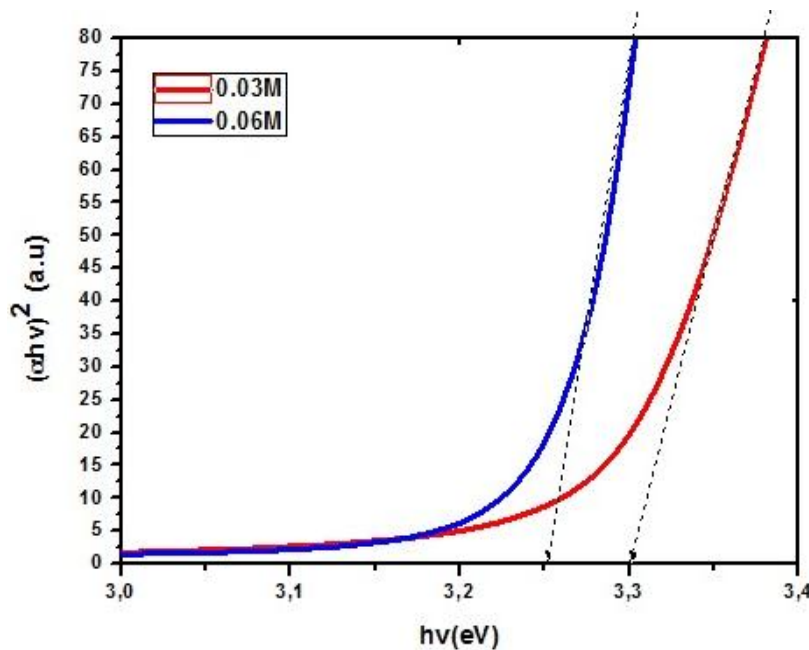


Figure 4 : Détermination de l'énergie de gap par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnO

Les mesures de la transmission permet de déduire aussi l'indice de réfraction en fonction du coefficient d'extinction k ($k = \alpha\lambda / 4\pi$) et de la réflectance :

$$n = \left(\frac{(1+R)}{(1-R)} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{5}$$

Les **Figures 5 et 6** représentent les variations de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde. Les deux paramètres optiques n, k décroissent en fonction de la longueur d'onde λ . Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de la porosité des films et la rugosité de leur surface. Le **Tableau 2** ci-dessous montre que la valeur mesurée de l'indice de réfraction la plus élevée, pour une longueur d'onde $\lambda = 370$ nm, correspond à la plus grande concentration 0,06 M c'est-à-dire une couche plus épaisse.

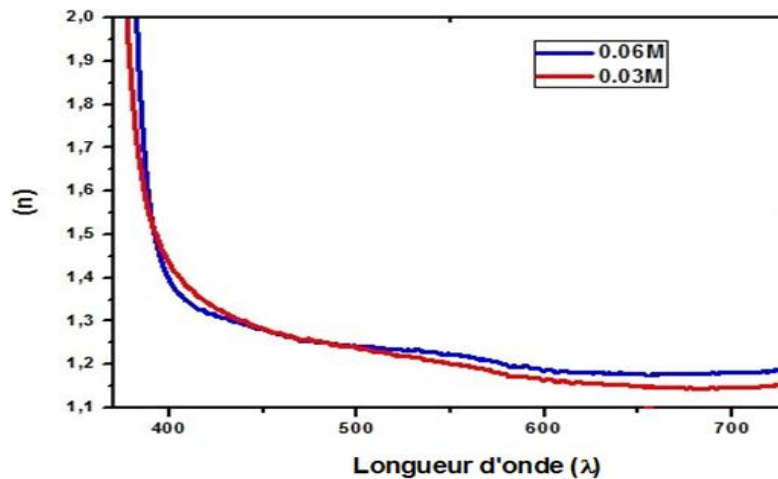


Figure 5 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des échantillons de ZnO

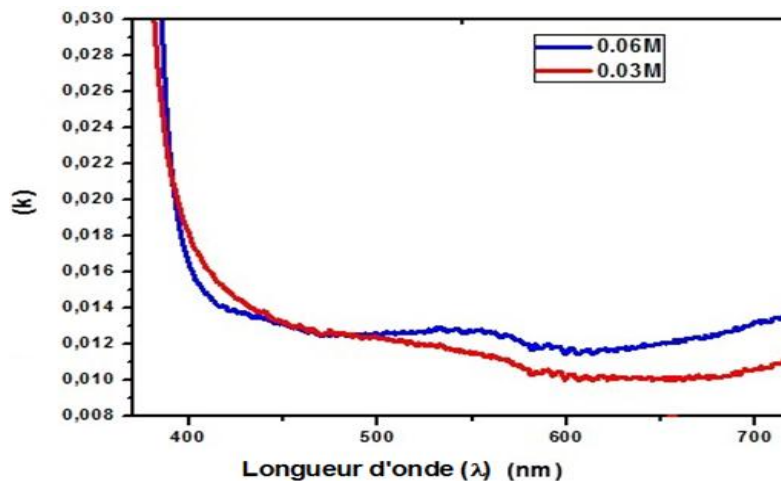


Figure 6 : Variation du coefficient d'extinction des échantillons de ZnO

Les phénomènes de réflexion, d'absorption et de diffusion peuvent aussi être interprétés à l'aide de la constante diélectrique électronique complexe ϵ définie par He [23] :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (6)$$

ϵ_1 et ϵ_2 sont respectivement les parties réelle et imaginaire de ϵ et sont fonctions de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (7)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (8)$$

Les **Figures 7 et 8** représentent les constantes diélectriques réelle et imaginaire en fonction de la longueur d'onde. ϵ_1 et ϵ_2 ont les mêmes variations que n et k . Le **Tableau 2** donne les valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 pour $\lambda = 370$ nm et montre que les pertes diélectriques sont très faibles car la partie imaginaire de ϵ est très faible devant la partie réelle.

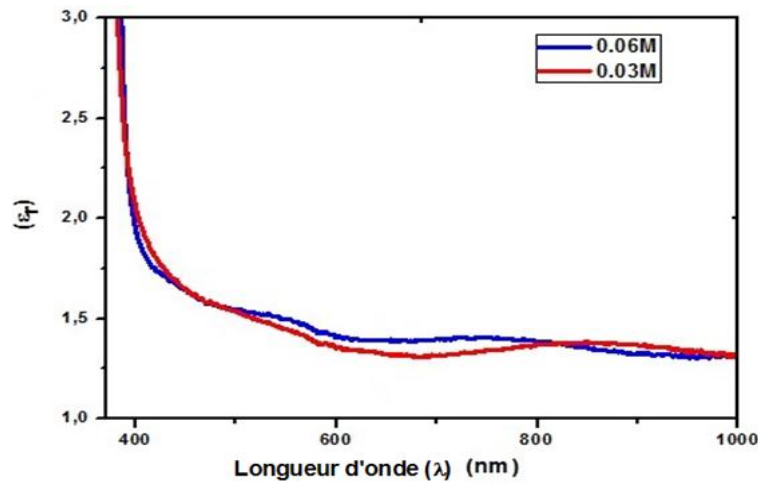


Figure 7 : Variation de la partie réelle de la constante diélectrique des échantillons de ZnO

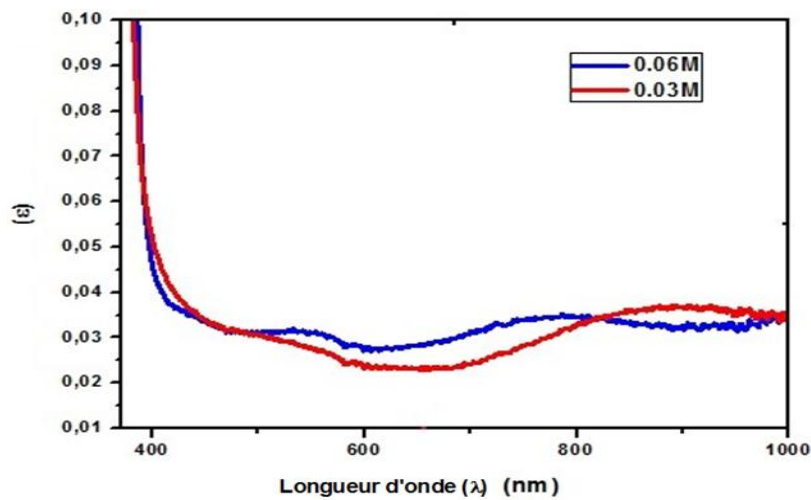


Figure 8 : Variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique des échantillons de ZnO

Tableau 2 : Indice de réfraction (n), coefficient d'extinction (k), constante diélectrique réel (ϵ_1), constante diélectrique imaginaire (ϵ_2), de l'échantillon ZnO

Échantillons	Longueur d'onde 370 (nm)				
	n	k	ϵ_1	ϵ_2	E_g (eV)
0.06M	2.1	0.05	4.02	0.098	3.25
0.03M	1.86	0.03	3.32	0.095	3.3

3-3. Propriétés électriques

La résistivité ρ des couches préparées a été mesurée en utilisant la méthode des quatre pointes. Le **Tableau 3** regroupe les valeurs de la résistance carrée R_{sq} , de la résistivité ρ et de la conductivité σ des films pour les concentrations 0,03 M et 0,06 M. Nous remarquons que la résistivité augmente quand la concentration diminue. Cela peut s'interpréter par le fait que l'amélioration de la cristallinité, l'augmentation de l'épaisseur et de la taille des grains contribuent à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge et par conséquent une diminution de la résistivité [24].

Tableau 3 : Résistance carrée R_{sq} , résistivité ρ et conductivité σ de films minces de ZnO

Concentration des échantillons	R_{sq} (Ω / square)	ρ (Ω .cm)	σ ($1 / \Omega$.cm)
0.06M	$1.92 \cdot 10^3$	0.34	2.94
0.03M	$2.17 \cdot 10^3$	0.39	2.56

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces, des concentrations 0,03 M et 0,06 M, de ZnO déposées sur des substrats de verre, en utilisant la technique Spray Pyrolysis. L'analyse par DRX a confirmé que ces couches ont une structure hexagonale Wurtzite avec une forte intensité du pic (002). L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible a montrée que les couches élaborées ont présenté une transmission jusqu'au 90 % dans la région visible, ceci se traduit par des valeurs faibles du coefficient d'extinction k et donc, aussi, de celles du facteur de perte diélectrique. Les valeurs du gap déduites de la courbe d'absorption sont 3,25 et 3,3 eV et les mesures électriques réalisées par la technique des quatre points ont donné des conductivités 2,56 et 2,94 (Ω .cm)⁻¹ pour les concentrations 0,06 M et 0,03 M respectivement.

Références

- [1] - Y. HUANG, G. LI, J. FENG, Q. ZHANG, *Thin solid films*, 518 (2010) 1982 - 1896 p.
- [2] - LINGXIANGYU. LIA, *Science of Total Environment*, 505 (2015) 253 - 260 p.
- [3] - F. GHRIBI^A, A. ALYAMANI^B, Z. BEN AYADI^A, *Energy Procedia*, 84 (2015) 197 - 203 p.
- [4] - M. TAGHI, M. SHIRAZI, M. CHORANNEVISS, M HANTEHAZEH, E. DARABI, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26 (2016) 405 - 412 p.
- [5] - X. LU, J. HU, H. PENG, Y. WANG, *Ultrasonics*, 75 (2017) 1 - 8 p.
- [6] - S. KIRUTHIKA^A, G. U. KULKARNI^B, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 163 (2017) 231 - 236 p.
- [7] - R. G. TOROA, P. CALANDRAA, B. CORTESEB, T. DE CAROA, *Surfaces and Interfaces*, 6 (2017) 60 - 71 p.
- [8] - XIAOJUN JI, JING CHEN, TAO HAN, LIU ZHOU, QIAOZHEN ZHANG, *Diamond and Related Materials*, 66 (2017) 213 - 216 p.
- [9] - X. AN, T. R. MARCHANT, N. F. SMYTH, *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 342 (2017) 45 - 56 p.
- [10] - P. BLANCHARD, N. FRIZI, S. MARY, *Comptes Rendus Chimie*, 19 (2016) 1286 - 1302 p.
- [11] - Z. ESSALHI, B. HARTITI, A. LFAKIR, J. MATER, *Environ. Sci*, 4 (2016) 1328 - 1333 p.
- [12] - Y. AMMAIH, A. LFAKIR, B. HARTITI, A. RIFAH, *Mol. Cryst. Liquid Crystals*, 627 (1) (2016) 176 - 182 p.
- [13] - M. ABDERRAHIM, B. HARTITI, P. THEVENIN, M. SIADAT, *Optical and Quantum Electronics*, 49 (2) (2017), DOI 10.1007/s11082-017-0910-1
- [14] - D. TALANTIKITE-TOUATI, H. MERZOUK, H. HADDAD, A. TOUNSI, *Potik-International Journal for Light and Electron Optics*, 136 (2017) 362 - 367 p.
- [15] - S. V. FOKINA, E. N. BORISOV, V. V. TOMAEV, *Solid State Ionics*, 297 (2016) 64 - 67 p.
- [16] - Z. El khalidi, S. Fadili, B. Hartiti, A. Lfakir, P. Thevenin, M. Siadat, *Opt Quant Electron*, 48 (2016) 427
- [17] - W. K. FULLAR, D. M. PAGANIN, C. J. HALL, *Ultramicroscopy*, 111 (2011) 768 - 776 p.
- [18] - K. DAKHSI, R. BELKHAMINA, M. E. TOUHAMI, Z. EL KHALIDI, B. HARTITI, A. RIDAH, P. THEVENIN, *IEEE Conference paper*, (2015), DOI: 10.1109/IRSEC.2015.7455002

- [19] - J. H. N. TGHOGNIA, Y. ARBA, B. HARTITI, A. RIDAH, J. M. NDJAKA, P. THEVENIN, *Opt Quant Electron*, 48 (2016) 134, DOI 10.1007/s11082-016-0424-2
- [20] - J. S. CHEONG, A. N. A. P. BAHARUDDIN, J. S NG, A. B. KRYSA, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 164 (2017) 28 - 31 p.
- [21] - D. V. LIKHACHEV, N. MALKOVA, L. POSLAVSKY, *Thin solid Films*, 589 (2015) 844 - 851 p.
- [22] - S. SIVASELVAN, S. MUTHUKUMARAN, *J Mater Sci : Mater Electron*, 27 (2016) 5748 - 5757
- [23] - H.-Y. HE, J.-F. HUANG, J. FEI, J. LU LA-DOPING, content effect on the optical and electrical properties of La-doped ZnO thin films, *J. Mater. Sci : Mater. Electron*, 26 (2015) 1205 - 1211
- [24] - W. LI, C. ZOU, H. WANG, C. PENG, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 152 (2017) 193 - 203 p.