

## **Effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse**

**Abdelkader HAFDALLAH<sup>1,2\*</sup>, Khaoula DERRAR<sup>1</sup>, Mohamed Salah AIDA<sup>2</sup>  
et Nadhir ATTAF<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Département des Sciences de la Matière, Faculté des SESNV, Université Larbi Tebessi - Tebessa, 12000, Algérie*

<sup>2</sup> *Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Faculté des Sciences Exactes, Département de Physique, Université de Constantine 1, 25000, Algérie*

---

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

### **Résumé**

Les couches de ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à des températures fixes de 350 °C, en utilisant l'acétate, le chlorure et le nitrate de zinc avec une molarité de 0.1M. Notre intérêt porte sur l'étude de l'effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques de ces couches. L'analyse structurale, par diffraction des rayons X, a montré que les films déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002) et sont relativement uniformes. Le spectrophotomètre UV-Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de 70 à 85 % dans le visible. Les valeurs des gaps optiques  $E_g$  déduites à partir des spectres de transmissions UV-Visible varient entre 3.1 et 3.4 eV.

**Mots clés :** *ZnO, couches minces, spray pyrolyse, DRX, propriétés optiques.*

### **Abstract**

**Effect of precursor solution on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis**

ZnO thin films were deposited by pyrolysis spray technique on glass substrates at substrate temperature 350°C, using the zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride with a molarity of 0.1M. Our interest is on the investigation of the precursor solution on the structural and optical properties of the films. Structural analysis by X-ray diffraction showed that the deposited films have a preferred orientation along the direction (002) and are relatively uniform. The spectrophotometer UV-Visible confirms that it is possible to get good transparent ZnO films with a transmission of 70 to 85 % in the visible. The values of optical gaps  $E_g$  deduced from the spectra of UV-Visible transmissions vary between 3.1 and 3.4 eV.

**Keywords :** *ZnO, thin films, pyrolysis spray, XRD, optical properties.*

## 1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV) [1], ses propriétés physiques en font de lui un important matériau de base qui entre dans la synthèse de nombreuses dispositifs technologiques tels que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes, etc [2 - 5]. Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray, évaporation thermique, pulvérisation réactive, sol gel, ablation laser etc. [4, 6-9]. La technique de spray pyrolyse est une méthode de dépôt de films minces simple, moins coûteuse et très efficace. Les films de ZnO préparés par cette méthode montrent d'excellentes propriétés optique, électrique et structurale. Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de zinc ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre. Notre intérêt porte sur l'étude de l'effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques de ces couches, afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices.

## 2. Procédure expérimentale

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été déposés à l'aide d'un dispositif réalisé au laboratoire. Les solutions utilisées sont l'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ), le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) et le nitrate de zinc ( $N_2O_6Zn + 6H_2O$ ). La pulvérisation du liquide est ensuite réalisée par l'intermédiaire d'un système pyrolyse qui le transforme en fines gouttelettes. Ces précurseurs sont éjectés sur des substrats en verre placés au dessous d'un porte substrat chauffés à une température fixe 350 °C. Pour cela, Nous avons préparé trois séries de couches minces de ZnO à partir les trois sources précédentes. Les conditions de préparation des couches sont présentées dans le **Tableau 1**.

**Tableau 1** : les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces ZnO

Précurseurs	Molarité (M)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)
<b>Acétate de zinc</b> ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )	0.1	5	350
<b>Chlorure de zinc</b> ( $ZnCl_2$ )	0.1	5	350
<b>Nitrate de zinc</b> ( $N_2O_6Zn + 6H_2O$ )	0.1	5	350

Nous avons mesuré les épaisseurs de nos couches déposées par Ellipsométrie, est une technique d'analyse optique dont l'appareille est constituée d'une source à laser (He-Ne ;  $\lambda = 6328\text{\AA}$ ). Notre intérêt consiste à étudier l'effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques de ces couches; pour cela on a utilisé, respectivement, la diffraction des RX (D8 advance Bruker AXS) et la spectrophotométrie UV- visible (1601PC- SHIMADZU).

### 3. Résultats et discussion

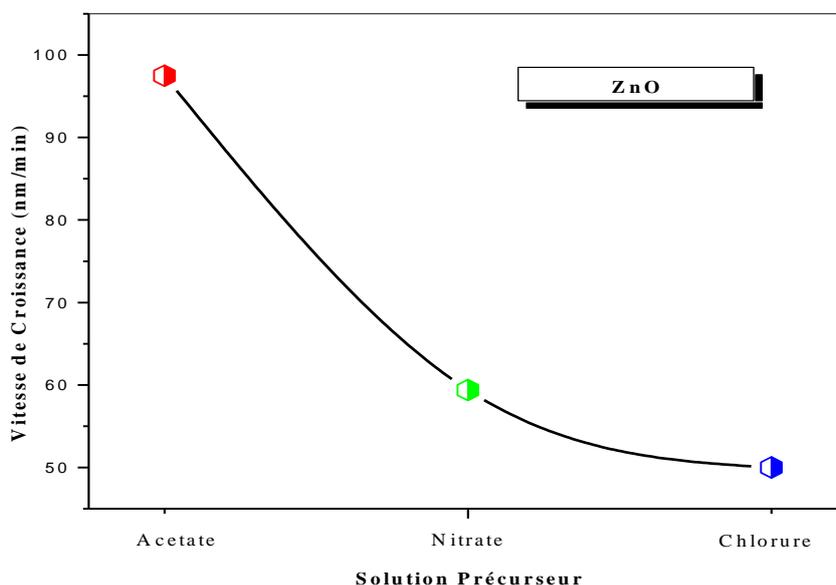
#### 3-1. Vitesse de croissance des films

La vitesse de croissance est déterminée à partir de l'épaisseur « d » de la couche et du temps de dépôt « t ». En divisant « d » par « t », on obtient la vitesse moyenne de croissance «  $V_d$  ».

**Tableau 2 : L'énergie de dissociation de chaque source de zinc**

Solutions	Acétate de Zinc	Nitrate de Zinc	Chlorure de Zinc
$\Delta H$ formation (kcal /mol)	0.1	10	30

Sur la **Figure 1** nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction de la solution précurseur. On constate que la vitesse de croissance de film ZnO élaboré par acétate de zinc est élevée cas 97.5 nm/min, puis le film ZnO élaboré par nitrate de zinc 59.4 nm/min et faible pour le film ZnO élaboré par chlorure de zinc 50 nm/min. Ce résultat est en bon accord avec l'énergie de formation de chaque source de solution (*voir Tableau 2*). En effet la source qui a la plus faible énergie de formation que la plus grande vitesse de croissance [10].

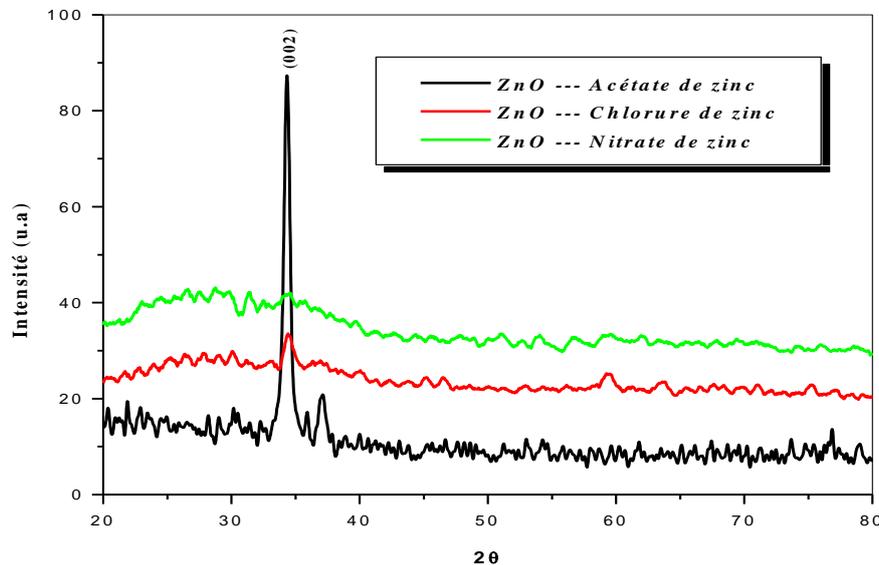


**Figure 1 : La variation de la vitesse de croissance des films ZnO**

#### 3-2. Propriétés structurales

La **Figure 2** montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO déposées avec différentes solutions précurseurs de zinc, pour les deux sources de solutions (Acétate et Nitrate) les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite [11] et d'une orientation préférentielle suivant le plan (002) qui est parallèle à l'axe c.

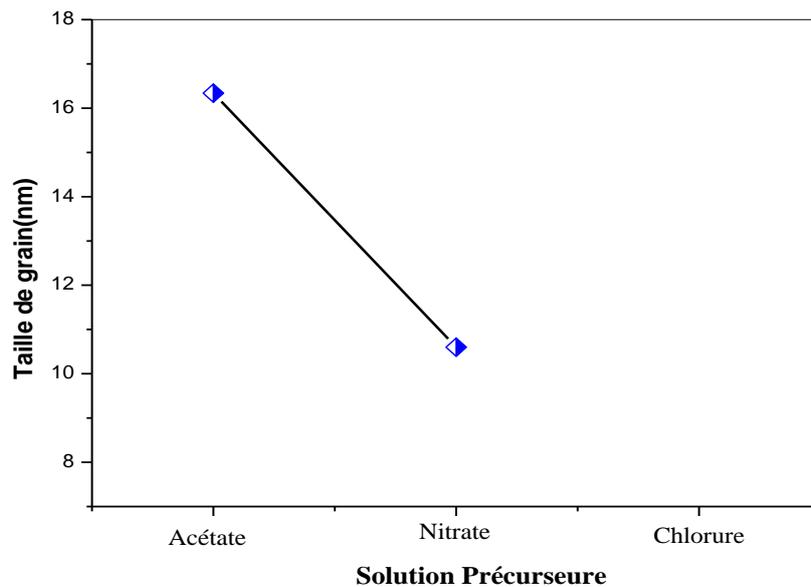
En revanche le pic relatif à l'orientation (002) observé autour de  $34.5^\circ$  est le plus intense. Mais on remarque que le spectre DRX concernant la couche déposée par le chlorure présente une phase totalement amorphe. Cette présentation due à l'énergie de formation de chaque source (**Tableau 2**) et la température de substrat  $350^\circ\text{C}$  c'est une température insuffisante pour la formation car l'énergie de formation de Chlorure de zinc est plus grande que l'acétate et le nitrate.



**Figure 2 :** Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO

La taille des grains des couches minces ZnO a été déterminée à partir du pic (002), du diffractogramme des rayons X, en reportant la largeur à mi-hauteur du pic dans la relation de Scherrer [10]. On peut obtenir expérimentalement la taille des grains par exemple par le microscope électronique à balayage (MEB). La **Figure 3** montre la variation de la taille des grains de ces couches en fonction de différentes solutions précurseurs de zinc. D'après les résultats obtenus on remarque une diminution de la taille des grains cette diminution interprété par l'énergie de formation de chaque source car l'acétate de zinc se décompose plus facilement que le nitrate et le chlorure, la variation de la taille du grain des films est classée suivant l'énergie de formation [12].

Solutions	Acétate de Zinc	Nitrate de Zinc	Chlorure de Zinc
Taille des grains (nm)	16.34	10.6	Amorphe



**Figure 3 :** *variation de la taille des grains des couches minces en fonction de différentes solutions de zinc*

### 3-2-1- Etude des contraintes

La comparaison d'un spectre de DRX avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonal), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [13] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right]}} \quad (1)$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres  $a$  et  $c$  avec les valeurs théoriques ( $a_0 = 3,249 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$  dans la fiche JCPDS No. 5-664 [14]) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée. D'une manière générale, la température de dépôt et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à  $34^\circ$ . Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre 1.416 GPa et 1.56 GPa. L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes [15].

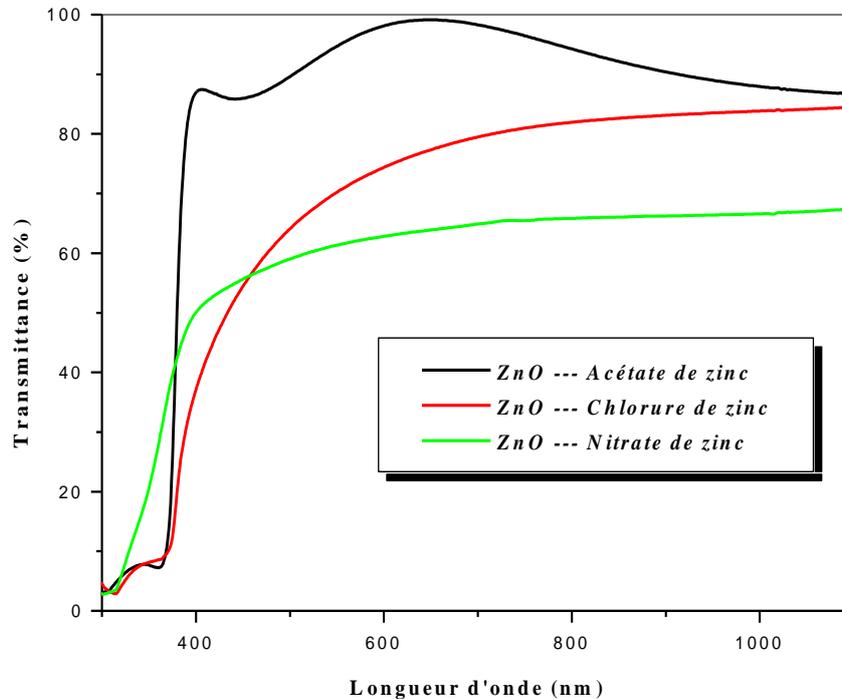
### 3-3. Propriétés optiques

#### 3-3-1. Transmittance

Les spectres de transmission optique pour les couches minces de ZnO élaborés avec différents sources de zinc sont présentés dans la **Figure 4**. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueur d'onde 300-1100 nm.

La **Figure 4** montre l'existence de deux régions bien distinctes :

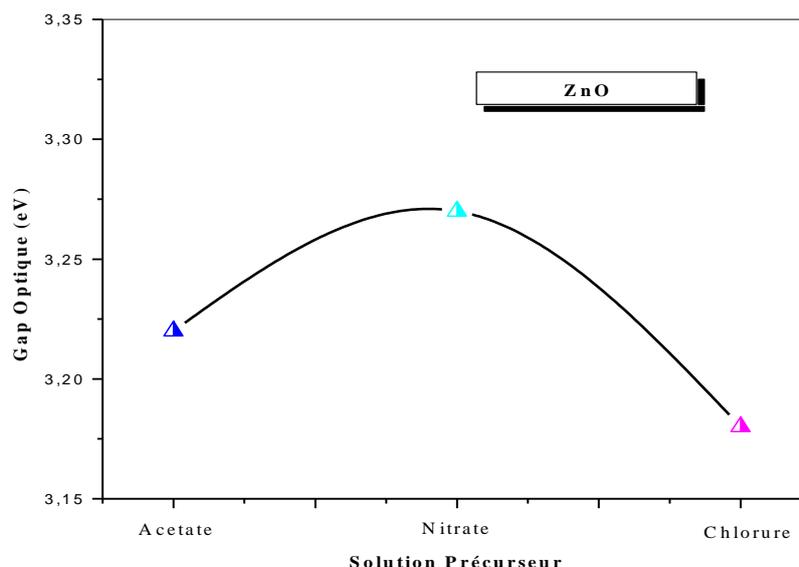
- ❖ une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 85 %. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs [16] ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence dans le visible. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses. Ceci confirme que les températures de dépôt optimales permettant d'obtenir des films ZnO transparents, uniformes et stœchiométriques se situent au voisinage de 350°C.
- ❖ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$  nm) dans les films de ZnO non dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap  $E_g$  [10]. D'autre part, la variation de la transmittance  $T$  peut s'expliquer par la variation des épaisseurs  $d$  des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents, conformément à la formule de Berr-Lambert :  $T = \exp(-\alpha d)$  où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film. On voit clairement que l'augmentation de l'épaisseur est accompagnée par une réduction de la transmittance.



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

### 3-3-2. Gap optique

Sur la **Figure 5**, nous avons rapporté la variation du gap optique des films de ZnO en fonction de la solution précurseur. On remarque que les valeurs obtenues de gap optique pour les trois sources acétate de zinc, nitrate de zinc et chlorure de zinc sont en bon accord avec les données de la littérature (3.2~3.3eV) [16]



**Figure 5 :** *Variation du gap optique en fonction différentes sources de zinc*

#### 4. Conclusion

Les couches minces de ZnO ont été déposées par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats en verre. L'effet de la solution précurseur sur les propriétés optiques et structurales des films a été étudié. La vitesse de croissance varie selon l'énergie de dissociation de chaque source. Les films de ZnO déposés par l'acétate et le nitrate ont montré une orientation préférentielle suivant le plan (002) selon l'axe-c perpendiculaire sur la surface de substrat, concernant la couche déposée par le chlorure présente une phase totalement amorphe. Les échantillons élaborés ont présenté une transmission élevée qui est varié entre 60 et 90 % dans la région UV-Vis et les valeurs obtenues de gap optique pour les trois sources sont en bon accord avec les données de la littérature (3.2~3.3eV).

#### Références

- [1] - HAFDALLAH ABDELKADER, YNINEB FAYSSAL, DARANFED WARDA, ATTAF NADHIR et AIDA MOHAMED SALAH, *Revue « Nature & Technologie »*. N° 06, Janvier (2012) 25 - 27.
- [2] - DOYOUNG KIM, ILGU YUN, HYUNJUN KIM, *Current Applied Physics*. 10 (2010) 459-462.
- [3] - ABDULAZEEZ O. MOUSA, NADIR F. HABUBI, NOOR A. NEMA, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 51 (2015) 69-77.
- [4] - N. ZEBBAR, M.S. AIDA, A. HAFDALLAH, O. DARANFAD, H. LEKIKET and M. KECHOUANE, *Materials Science Forum*. 609 (2009) 133-137.
- [5] - S. MONDAL, K. P. KANTA and P. MITRA, *Journal of Physical Sciences*. 12 (2008) 221-229.
- [6] - BHAVANA GODBOLE, NITU BADERA, SHYAMBIHARI SHRIVASTAVA, DEEPTI JAIN, VGANESAN GANESAN, *Materials Sciences and Applications*. 2 (2011) 643-648.
- [7] - T. DEEPA RANI, K. TAMILARASAN, *International Journal of ChemTech Research*. 8 (2015) 2227-2233.
- [8] - SACHIN H. DHAWANKAR, AVISH K. PATIL, B.M.SURYAVANSHI, *Advance Physics Letter*. 1 (2014) 2349-1108.

- [9] - ANDREA GRACIA CUEVAS and ALLADIN CABALLES JASMIN, *Int. J. of Technology Innovations and Research*. 2 (2013) 78-85.
- [10] - A. HAFDALLAH, F. YNINEB, M.S. AIDA and N. ATTAF, *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 7267-7270.
- [11] - G. KENANAKIS, N. KATSARAKIS, *Materials Research Bulletin*. 60 (2014) 752-759.
- [12] - DOYOUNG KIM, ILGU YUN, HYUNGJUN KIM, *Current Applied Physics*. 10 (2010) 459-462.
- [13] - HITEN SARMA, DHRUBA CHAKRABORTTY, K.C. SARMA, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 3 (2014) 16957-16964.
- [14] - R. TAOURATI, M. KHADDOR, J. BRIGUI, *J. Mater. Environ. Sci*. 7 (2016) 450-455.
- [15] - THRINATH REDDY RAMIREDDY, VELMURUGAN VENUGOPAL, JAGADEESH BABU BELLAM, ARTURO ALDONADO, JAIME VEGA-PEREZ, SUBRAMANIAM VELUMANI and MARIA DE LA LUZ OLVERA, *Materials*. 5 (2012) 1404-1412.
- [16] - N. LEHRAKI, M. S. AIDA, S. ABED, N. ATTAF, A. ATTAF and M. POULAIN, *Current Applied Physics*. 12 (2012) 1283-1287.
- [17] - N. KALYANI, Y. C. CHING and N. AZIZI, *Materials Research Innovations*. 18 (2014) 6.