



## **Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating »**

**M. Sahal<sup>1\*</sup>, B. Hartiti<sup>1</sup>, B. Mari<sup>2</sup>, A. Ridah<sup>1</sup>, M. Mollar<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire LPMAER, FSTM, Université Hassan II, BP 146, 20800 Mohammédia, Maroc

<sup>2</sup>Grup d'Optoelectronica i Semiconductors, departament de física aplicada – ETSED, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n 46022 VALÈNCIA, Espagne

(Reçu le 27 Juin 2006, accepté le 12 Septembre 2006)

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

### **Résumé**

Dans ce travail nous avons préparé des couches minces de l'oxyde de zinc ZnO dopées à l'aluminium et non dopées par la technique Sol-Gel associée au « spin coating » sur des substrats en verre « pyrex » à partir de l'acétate de zinc dissous dans une solution de l'éthanol. Nous avons ensuite effectué des analyses structurales d'échantillons élaborés par différentes techniques de caractérisation, telle que la diffraction des rayons X, des mesures électriques et optiques telles que la mesure de résistivité, la transmission et la photoluminescence.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de vérifier que les couches minces de ZnO déposées sont relativement uniformes sur les substrats. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les films déposés par l'association de ces deux techniques sont de structure wurtzite avec une orientation préférentielle selon la direction  $\langle 002 \rangle$ . Les mesures optiques ont montré que les couches déposées de ZnO présentent une bande interdite 'Gap' de 3.24 eV proche de celui du ZnO monocristallin 3.3 eV.

**Mots-clés :** *couches minces, oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO:Al), spin coating, analyse structurale, propriétés électriques et optiques.*

## Abstract

**Studies of physical properties of the Al doped ZnO thin films prepared by sol-gel method associated with spin coating.**

In this work, thin films of ZnO intrinsic and doped Al are prepared by sol-gel technique associated with spin-coating onto glass substrates. Zinc acetate dehydrate, ethanol and mono-ethanolamine were used as a starting material, solvent and stabilizer, respectively. The structural, electrical and optical properties of the prepared films were analyzed by X-ray diffraction, transmittance, absorbance spectra and Photoluminescence spectroscopy respectively.

All films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite-type structure with a preferential orientation according to the direction  $\langle 002 \rangle$ . The 4-points technique used to characterise electrically. All films exhibit a transmittance above 80-90 % along the visible range up to 650 nm and a sharp absorption on set about 375 nm corresponding to the fundamental absorption edge 3.3 eV. Intense UV photoluminescence is observed for intrinsic ZnO film.

**Keywords :** *thin films, oxidize zinc doped aluminium (ZnO:Al), sol-gel, spin coating, structural analysis, electric and optical properties.*

## 1. Introduction

Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde de zinc ont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications potentielles.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique en comparaison avec le CdS, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite appartenant à la classe 6mm. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV et se caractérise par une coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible. Sa conductivité peut être contrôlée par les paramètres d'élaboration au moyen d'un dopage avec des impuretés, habituellement les éléments du groupe III. En outre, les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique contre le plasma d'hydrogène [1] ce qui est important dans la fabrication des cellules solaires basés sur le Si-H. Les couches minces de ZnO peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [1,2] en plus de leur utilisation dans les varistors [3] et les sondes de gaz [4].

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser [5], RF magnétron Sputtering [6], la déposition en phase vapeur [7], le Spray pyrolysis [8] et le processus sol-gel [9,10], etc.

Dans ce travail, les couches minces de ZnO non dopées et dopées Al ont été préparées par la technique sol-gel associée à la technique de dépôt par centrifugation dite « spin coating » sur des substrats en verre. Nous rapportons les résultats de l'étude structurale, électrique et optique des couches minces élaborées.

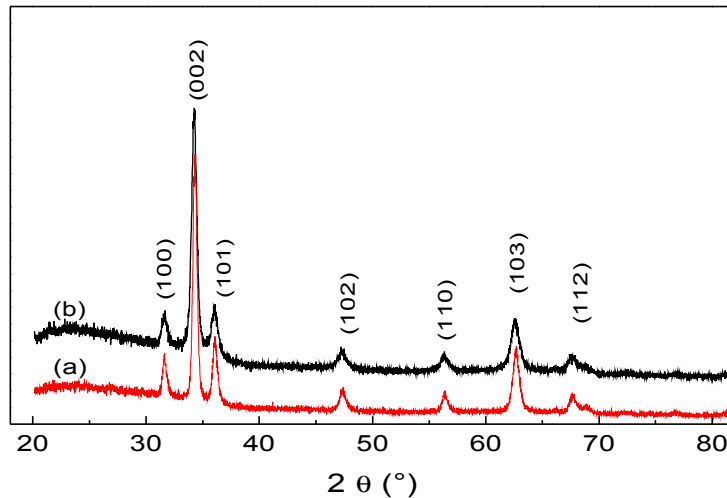
## 2. Partie expérimentale

La solution du précurseur zinc a été déposée sur le verre de "Pyrex" par centrifugation à une vitesse de rotation (3000-4500 t/min). Des substrats en verre ont été lavés avec  $\text{HNO}_3$  puis rincés par l'eau bidistillée, l'éthanol et l'acétone. Les couches minces de ZnO et de ZnO:Al ont été préparées par la méthode de sol-gel associée au spin coating en utilisant un spin coater de série SCI (NOVOCONTROL). L'acétate de zinc dihydraté  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a été employé comme produit source avec une concentration de 0.75 M. 2-methoxy-éthanol et MEA (monoéthanolamine)  $[\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}]$  ont été employés comme solvant et stabilisateur, respectivement. La source du dopant « aluminium » était  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ . Le rapport molaire du dopant (nitrate d'aluminium) dans la solution  $[\text{Al}/\text{Zn}]$  est varié de 1 à 3 %. L'acétate de zinc dihydraté et le dopant ont été dissout dans un mélange de 2-methoxy-éthanol et de MEA à une température de  $60^\circ\text{C}$  (chauffage à reflux) pendant 120 minutes sous l'agitation. Le rapport molaire de MEA à l'acétate de zinc  $[n(\text{MEA}) / n(\text{Zn}^{2+})]$  était 2.0. Les couches ont été déposées à une vitesse de rotation de (3000-4500 t/mn, 5-30 s) en une couche ou une multicouche en fonction l'épaisseur souhaitée. Chaque couche déposée a été densifiée à une température de  $300^\circ\text{C}$ , et les films ont ensuite été traités thermiquement sous une température de  $500^\circ\text{C}$  pendant 1 heure à l'air libre.

La caractérisation de l'échantillon a été effectuée par diffraction de rayon X à haute résolution à une configuration  $\Theta$ - $2\Theta$  avec une anticathode de cuivre (Cu,  $K\alpha$ ,  $1.54 \text{ \AA}$ ). La résistivité des couches minces de ZnO a été mesurée par la technique des quatre pointes. Les propriétés optiques ont été étudiées par la transmission à l'aide d'une lampe de Xe associée à un spectrophotomètre de Jobin-Yvon HR460, 500 nm en utilisant un détecteur de tube de photomultiplicateur de GaAs optimisé pour la gamme d'UV-Vis. Les mesures de photoluminescence (PL) ont été effectuées avec un laser de HeCd (325 nm) d'une puissance optique de 30 mW. La lumière émise a été analysée par un spectromètre de Jobin-Yvon Triax 550 en utilisant un détecteur de Si-CCD optimisé pour la gamme UV.

### 3. Résultats et discussion

#### 3-1. Propriétés structurales



**Figure 1 :** Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de : ZnO non dopé (a) et ZnO dopé Al (b) (3%).

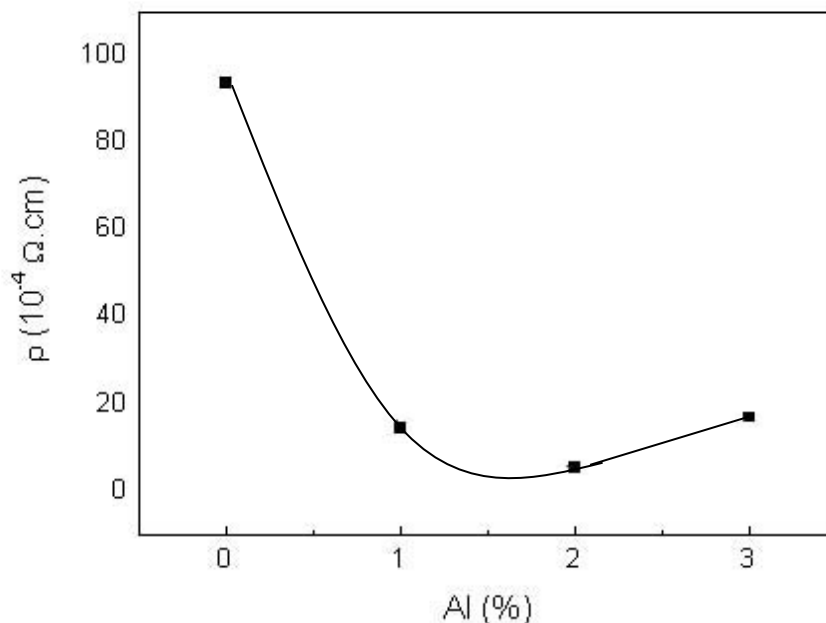
La **Figure 1**, montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées Al. Les pics du spectre XRD indiquent que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [11] et d'une orientation préférentielle d'axe c perpendiculaire au substrat.

On n'a observé aucune différence significative pour les couches minces non dopées et dopées Al. Les deux spectres représentent le pic dominant (002) qui est situé à  $2\theta=34.33^\circ$  et à  $34.18^\circ$ , respectivement. Des auteurs attribuent ce décalage à la substitution de zinc par l'aluminium dans la structure hexagonale [12].

#### 3-2. Propriétés électriques

La **Figure 2**, montre l'évolution de la résistivité des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant (Al). Cette courbe montre que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant aluminium et atteint sa valeur minimale de  $9 \Omega\text{cm}$  à une concentration de 2 % d'aluminium, ensuite elle augmente de nouveau. Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de la

concentration en Al peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs  $Al^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $Zn^{2+}$  [13]. L'accroissement de la concentration en Al produit une élévation de la résistivité, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité de porteurs résultant de l'excès d'Al.

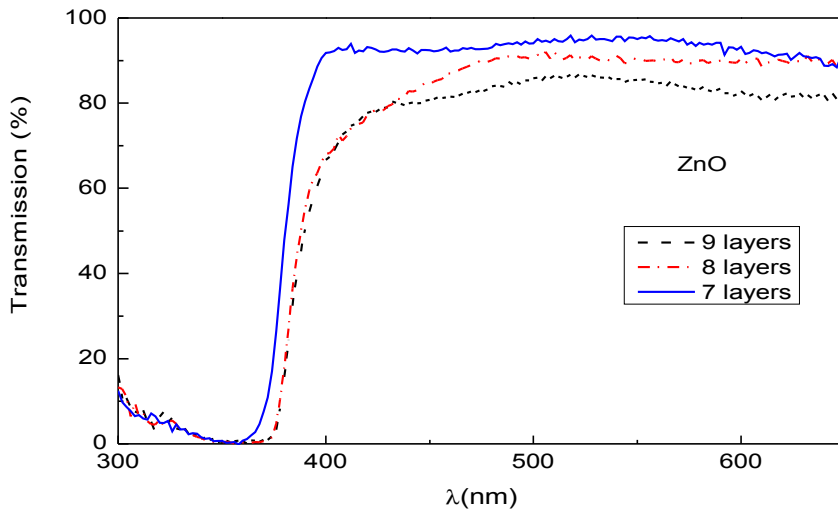


**Figure 2 :** Résistivité électrique des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant (Al).

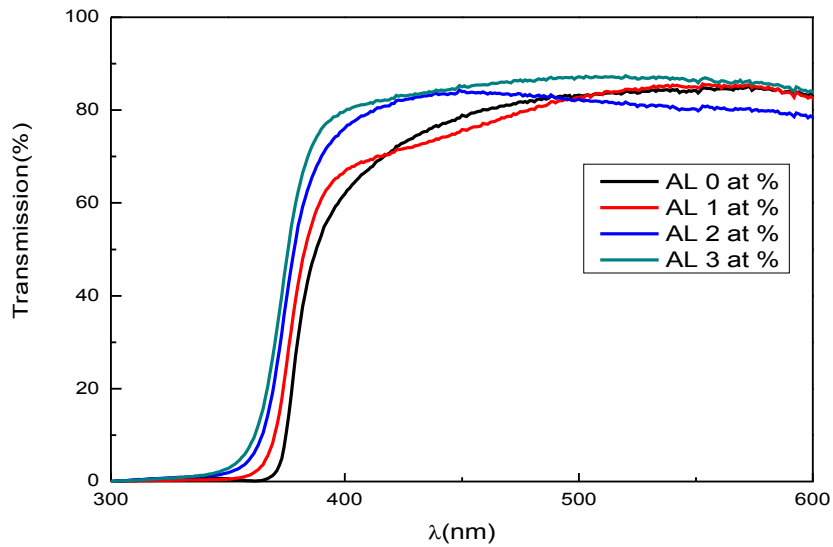
### 3-3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des films minces de ZnO non dopés et dopés Al ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 300-650 nm.

La **Figure 3**, montre les spectres de transmission de ZnO avec différentes épaisseurs selon le nombre de couches déposées par la technique de sol-gel (approximativement 42.6 nm par couche). La transmission diminue légèrement quand le nombre de couches déposées augmente. Tous les films montrent une transmission élevée dans la région UV-Vis et avec une limite d'absorption brusque à 375 nm environ. La variation du gap optique du film avec l'épaisseur n'était pas appréciable.

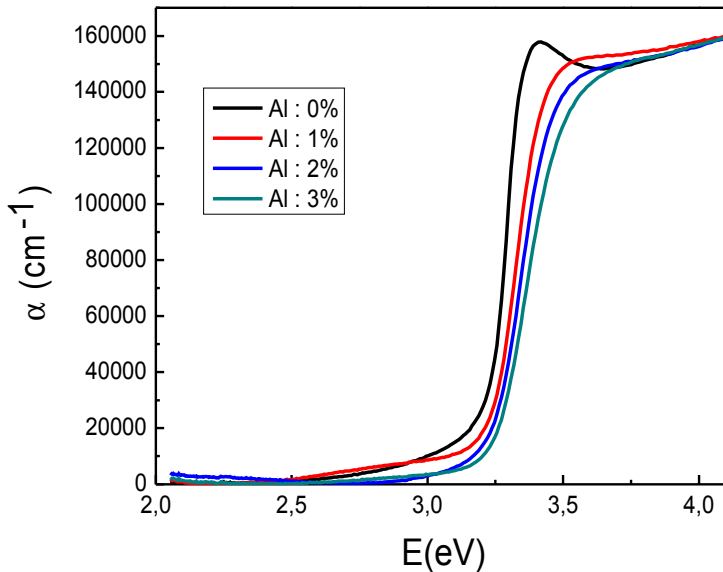


**Figure 3 :** *Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées en fonction du nombre de couche.*



**Figure 4 :** *Spectres de transmission des couches minces de ZnO avec différentes concentrations en Al.*

L'effet de la concentration en Al sur la limite d'absorption apparaît sur la **Figure 4**. On observe un décalage de la limite d'absorption quand la concentration en Al augmente. Le gap optique calculé des échantillons augmente avec l'augmentation de la concentration d'Al, de 3.22 eV pour les films de ZnO non dopés à 3.44 eV pour ZnO dopé Al de 3 %. Ce décalage d'absorption des films nanocristallins de ZnO dopés Al peut être expliqué par l'effet de Burstein-Moss [14,15] tout en assumant l'augmentation de la concentration en porteurs qui bloque les plus bas états dans la bande de conduction.



**Figure 5 :** *Spectre d'absorption de ZnO:Al (5 couches) en fonction de l'énergie.*

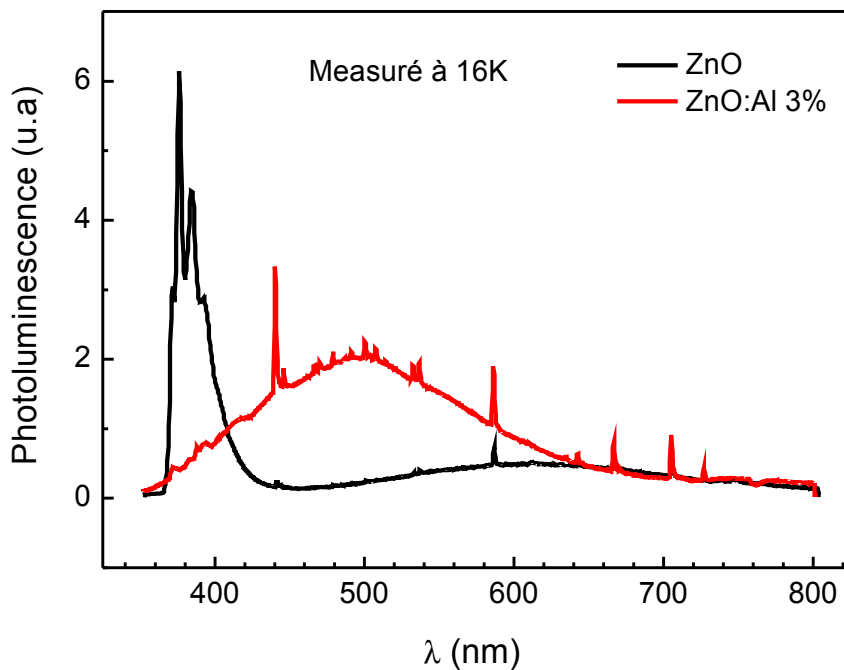
La **Figure 5**, montre les courbes d'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  des couches minces de ZnO : Al de 5 couches en fonction de l'énergie  $E$  du photon incident. Pour le calcul du gap optique d'énergie correspondant au seuil d'absorption des couches minces de ZnO : Al, nous avons utilisé la relation suivante [16,17] :

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + |R^2 + 2 \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2|^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1)$$

Avec :  $d$  = épaisseur de l'échantillon ;  $T$  = transmission ;  $R$  = Réflexion

L'épaisseur des couches minces de ZnO élaborées est de l'ordre de 213 nm pour 5 couches, approximativement 42.6 nm par couche.

Nous observons que le gap optique de ZnO:Al augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant aluminium allant de 3.24eV pour ZnO non dopé jusqu'au 3.34 eV pour ZnO dopé 3 % d'aluminium, cela est probablement dû à l'incorporation du dopant dans les couches minces de ZnO.



**Figure 6 :** *Spectres de photoluminescence des couches minces de ZnO à deux concentrations en Al.*

La **Figure 6**, montre le spectre de la photoluminescence (PL) de deux échantillons de ZnO, un non dopé et l'autre dopé 3 % d'aluminium, mesuré à une température de 16 K. L'intervalle de longueur d'onde de ces spectres est de 350 à 800 nm.

La **Figure 6**, montre le spectre PL de ZnO non dopé qui est constitué par un intense pic d'émission UV à 376 nm (NBE) (3.3 eV) [18] et une bande rouge à 612 nm. L'apparition du pic NBE et les phonons (LO) nous informent que la couche mince non dopée est de qualité cristalline élevée. A une concentration plus élevée d'Al (3 %) on a observé un changement du spectre PL, où apparaît seulement une large bande verte centrée à 500 nm. Ce qui est dû probablement aux défauts provoqués dans la structure de ZnO par



l'incorporation d'Al Les lignes étroites entre 400 et 800 nm correspondent aux lignes de plasma du laser HeCd servant au calibrage. Cependant, nous croyons que la différence dans les intensités des pics PL pour les différents échantillons des couches minces de ZnO est affectée par l'incorporation d'Al.

#### 4. Conclusion

Les couches minces de ZnO dopées Al ont été déposées par la méthode de sol-gel associée au spin coating sur des substrats en verre « pyrex ». L'effet de la concentration en aluminium sur les propriétés structurales, électriques et optiques 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 sur la surface de substrat. Une résistivité minimale d'environ de  $9 \Omega\text{cm}$  a été également obtenue pour les films dopés Al de 2 %. Les échantillons élaborés ont présenté une transmission élevée qui est supérieure à 80 % dans la région UV-Vis et une augmentation du gap optique avec l'augmentation de concentration en Al. Une intense émission UV a été observée pour la couche mince de ZnO non dopé. Un dopage de ZnO plus élevé avec l'Al change rigoureusement le spectre de la photoluminescence. Concrètement, un pic très large d'émission apparaît à 500 nm environ.

#### Remerciements

*Les auteurs remercient vivement l'AECE (Agencia Española de Cooperación Internacional AECE pour l'aide financière, référencée sous 53/04/P/E.*

#### Références

- [1] - D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide; *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 4705.
- [2] - R. Bhatt, H. Sankaranarayanan, C.S. Ferekides, D.H. Morel; *Proceedings of the 26th PVSC, Anaheim, CA*, vol. 171(1997) 383.
- [3] - S. Ezhilvalavan, T.R.N. Kutty; *Mater. Chem. Phys.* 49 (1997) 258.
- [4] - M.L. de la Olvera, R. Asomoza, *Sens. Actuators* 45 (1997) 49.
- [5] - J.A. Sans, A. Segura, M. Mollar and B. Marí; *Thin Solid Films* 453-454, (2004) 251.
- [6] - Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, H. Watanabe; *J. Crystal Growth* 221 (2000) 431.

- [7] - F. Paraguay, D. W.Estrada, L.D.R. Acosta, N.E. Andrade, M. Miki-Yoshida; *Thin Solid Films* 350 (1999) 192.
- [8] - M.N. Kamalasanan, S. Chandra; *Thin Solid Films* 288 (1996) 112.
- [9] - M. de la Olvera, A. Madonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira ; *Sol. Energy Mater and Solar Cells* 41(2002) 61-71.
- [10] - S. Kuo, W. Chen, F. Lai, C. Cheng, H. Kuo, S. Wang, W. Hsieh; *J. Cristal Growth* 287 (2006) 78.
- [11] - Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS *International Center for Diffraction Data*, Swartmore, PA
- [12] - H. Kin, A. Pique, JSHorwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chresey; *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 798.
- [13] - S.S. Lin, J.L. Hung, P. Sajgalik; *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 254.
- [14] - E. Burstein; *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [15] - T.S. Moss, *Proc; Phys. Soc. Lond.* B 67 (1954) 775.
- [16] - W. Plaz, G. Cohen solal, J. Vedel, J. Fermy, T.N. Duy and J. Volerio, *Proc; 7<sup>th</sup> IEEE Photov. Spec. Conf.* Pasadena Nov (1968) 54.
- [17] - E. Johnson, R.K. Willardardson and A.C. Beer Eds; Academic Press, New York (1967)157.
- [18] - M.A. Hernández-Fenollosa, L.C. Damonte, B. Marái; *J. Sci. Direct.* 38 (2005) 336-343.