Rev. Ivoir. Sci. Technol., 16 (2010) 83 – 92
ISSN 1813-3290

ÉTUDE DE L'EFFET DES BASES AMMONIAQUE, POTASSE ET SOUDE SUR LA MORPHOLOGIE ET LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES COUCHES MINCES DE ZNO:AL ÉLABORÉES PAR LA MÉTHODE DE DÉPÔT PAR BAIN CHIMIQUE

Mazabalo BANETO[1], Yendoubé LARE[1], Koffi JONDO[1]*, Sanoussi OURO-DJOBO[1], Etchri AMOUZOU[1], Kossi NAPO[1] et Jean Christian BERNEDE[2]

[1]Laboratoire de l'Énergie Solaire, Université de Lomé, Lomé – Togo
[2]Faculté des Sciences et des Techniques, LAMP, EA 3825, Nantes Atlantique Universités, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, Nantes F-44OOO, France

(Reçu le 19 Avril 2010, accepté le 27 Septembre 2010)

* Correspondance et tirés à part, e-mail : *: tjondo@yahoo.fr*

RÉSUMÉ

Des couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) ont été élaborées par la méthode de dépôt par bain chimique en utilisant les bases ammoniaque, potasse et soude. Ces couches ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour mesurer leur résistivité électrique la méthode des quatre points a été appliquée. Les diagrammes DRX après recuit à 300°C sous air ont montré des pics appartenant au ZnO. L'analyse par MEB a révélé, selon la nature de la base, trois morphologies distinctes de couches minces. Les mesures de résistivité à l'air ambiant ont donné respectivement pour l'ammoniaque, la potasse et la soude : $1{,}8.10^4$ Ω.cm, $4{,}5.10^4$ Ω.cm et $3{,}4.10^4$ Ω.cm.

Mots-clés : *Oxyde de zinc (ZnO) , Dépôt par bain chimique , Morphologie , Résistivité électrique.*

ABSTRACT

Effect of aqueous ammonia, potash and caustic soda on surface morphology and electrical resistivity of ZnO:Al films deposited by chemical bath deposition.

ZnO-Al films have been prepared by chemical bath deposition using aqueous ammonia, potash and caustic soda. The resulted films were studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and electrical

resistivity measurements. Structural analysis by X-ray diffraction pattern showed ZnO after annealing at 300°C. Three distinct morphologies of ZnO:Al were observed by scanning electron microscopy. Room temperature electrical resistivities were found to be $1.8.10^4$ Ω.cm, $4.5.10^4$ Ω.cm and $3.4.10^4$ Ω.cm respectively for aqueous ammonia, potash and caustic soda.

Keywords: *Zinc oxide (ZnO), Chemical bath deposition (CBD), Morphology, Electrical resistivity.*

I - INTRODUCTION

L'oxyde de zinc est un oxyde transparent conducteur (OTC) qui a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années à cause de ses propriétés électriques et optiques intrinsèques. Avec une résistivité électrique comprise entre 10^{-3} et 10^5 Ω.cm [1], une transmission optique de l'ordre de 90% dans le domaine du visible et une bande interdite directe de 3,3 eV, il est utilisé dans diverses applications : cellules solaires [2-7], détecteur de gaz [8,9], transducteurs [10,11], etc. Cependant l'oxyde de zinc à l'état pur est un matériau instable à cause de l'absorption de l'oxygène de l'air qui diminue sa conductivité et modifie sa morphologie [12]. Ainsi, pour rendre l'oxyde de zinc stable, il s'avère nécessaire de le doper. Ce dopage peut se faire soit avec les éléments du groupe III tels que l'indium [13], le bore [14], l'aluminium [12,15], soit avec les éléments du groupe VII tel que le fluor [16].
A ce jour, plusieurs méthodes de dépôt sont utilisées pour élaborer les couches minces d'oxyde de zinc: l'évaporation thermique sous vide [17], le dépôt chimique en phase vapeur [18], la pulvérisation cathodique [19], le sol-gel [20] et le dépôt par bain chimique [21]. Parmi ces méthodes, le dépôt par bain chimique est l'une des plus simples et faciles à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter un hydroxyde à partir d'un sel métallique en utilisant une base. L'hydroxyde obtenu est transformé en oxyde par recuit [22]. Les couches minces de ZnO élaborées par cette méthode ont fait l'objet de nombreuses études portant sur leurs morphologies et leurs propriétés optiques, mais les études concernant leurs propriétés électriques sont rares [23-25]. Par ailleurs, il n'existe pas dans la littérature d'étude sur les bases utilisées. Or pour les applications en tant que couche mince d'oxyde transparent, il est important de contrôler leurs propriétés électriques.

Dans cette étude, nous présentons les résultats de l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc dopées à l'aluminium obtenues par CBD en utilisant les bases ammoniaque, potasse et la soude, et leurs effets sur la morphologie et la résistivité électrique.

II - MÉTHODOLOGIE

Les couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) ont été élaborées par la méthode de dépôt par bain chimique à partir d'un mélange réactionnel contenant du nitrate de zinc hexahydraté [$Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$] de concentration 0,1 M et du nitrate d'aluminium nanohydraté [$Al(NO_3)_3$, $9H_2O$] de concentration 0,01 M. Le rapport atomique Al/Zn en solution est de 3,2%. Pour précipiter l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) et réaliser le dépôt, nous avons ajouté au mélange réactionnel 10 M de solution d'ammoniaque, de potasse ou de soude. Les dépôts ont été effectués sur des substrats en verre initialement lavés avec du trichloroéthylène pour enlever les traces de graisse, puis rincés à l'eau distillée et séchés. Cinq cycles de plongée ont été effectués avec séchage après chaque cycle. Après le dépôt, les échantillons ont été recuits à 300°C sous air.
Les différentes phases présentes dans les échantillons ont été identifiées par la diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre du type Siemens D5000 utilisant la radiation K_α du cuivre (λ = 1,5406 Å) dans la configuration de Bragg-Brentano, couplé à un ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des données. L'indexation des pics a été faite grâce aux fiches JCPDS (Joint Commitee on Powder Diffraction Standards) et la taille des grains a été calculée à partir des données de la diffraction RX en utilisant la formule de Debye - Scherrer.
Le microscope électronique à balayage de type JOEL 6400F nous a permis de visualiser la morphologie des couches. Les analyses qualitative et quantitative des différents éléments contenus dans nos échantillons ont été faites par la technique de la spectroscopie à dispersion d'énergie en utilisant le microscope électronique PGT-IMIX, PTS. La résistivité des échantillons a été mesurée par la méthode des quatre points.
Ces caractérisations ont été effectuées au Centre de Microcaractérisation de l'Université de Nantes, en France.

III – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les spectres de diffraction RX avant recuit des échantillons élaborés en utilisant de l'ammoniaque (1), de la potasse (2) et de la soude (3) présentés respectivement sur les ***Figures 1, 2*** et ***3*** révèlent la présence de deux phases : l'oxyde de zinc (ZnO) et l'hydroxyde de zinc [$Zn(OH)_2$].

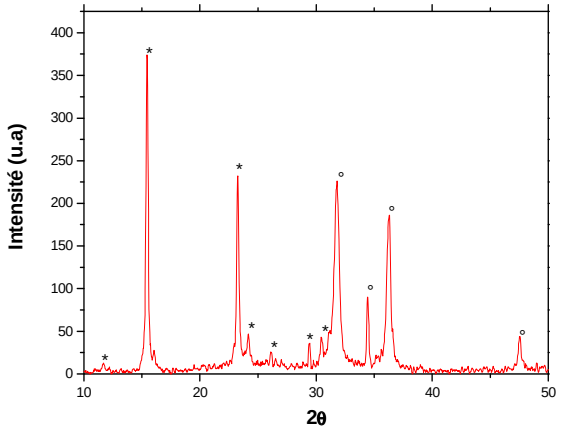

Figure1 : *Diagramme de diffraction RX obtenu pour l'échantillon (1) avant recuit (o) : ZnO, (*) :Zn(OH)$_2$*

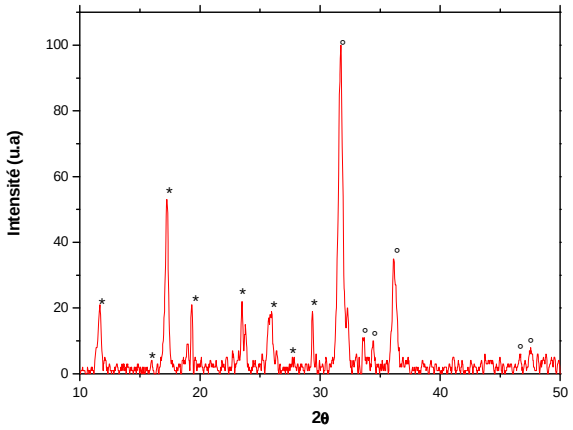

Figure 2 : *Diagramme de diffraction RX obtenu pour l'échantillon (2) avant recuit* (o) : *ZnO, (*) :Zn(OH)$_2$*

Après recuit à 300°C sous air, les spectres de diffraction montrent uniquement la présence de l'oxyde de zinc caractérisé par ses trois principaux pics : [100], [002] et [101] ***(Figures 4, 5 et 6).*** Tous ces pics de diffraction ont été indexés selon une structure hexagonale de type Wurtzite, dont les paramètres de mailles sont calculés et portés dans le ***Tableau 2***. Les pics de diffraction RX qui apparaissent aux angles 2θ égal à 23,57° et 29,44° pour l'échantillon (2) et aux angles 2θ égal à 22,54° et 30,66° pour l'échantillon

(3) non identifiés pourraient être liés à la nature de la base utilisée. Par rapport à l'ammoniaque, la soude et la potasse sont des bases fortes. Les spectres de diffraction avant et après recuit ne montrent aucun pic appartenant à un composé d'aluminium. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'aluminium se substituerait au zinc dans la structure de ZnO comme l'ont suggéré H. Kin et al. [26].

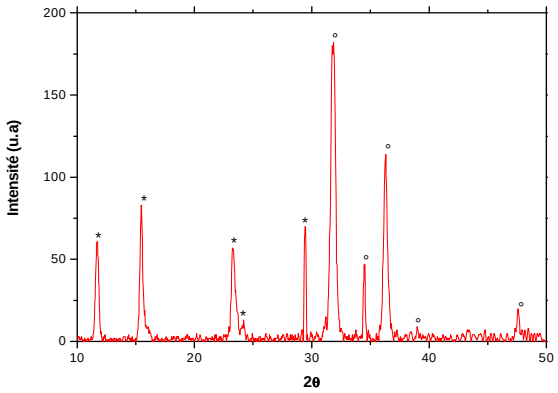

Figure 3 *: Diagramme de diffraction RX obtenu pour l'échantillon (3) avant recuit(o) : ZnO, (*) : $Zn(OH)_2$*

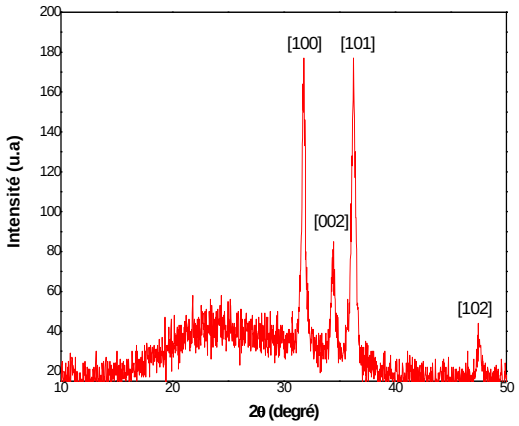

Figure 4 *: Diagramme de diffraction RX obtenu pour l'échantillon (1) après recuit à 300°C (*ZnO)

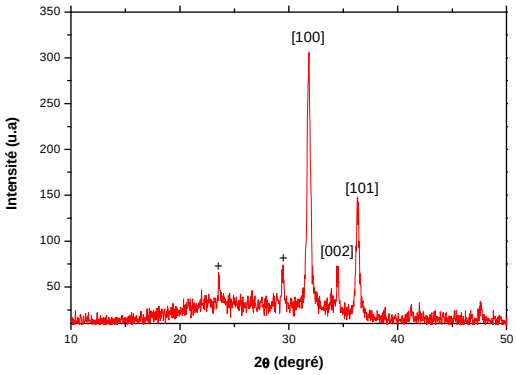

Figure 5 *: Diagramme de diffraction RX obtenu pour l'échantillon (2) après recuit à 300°C (*ZnO*. (+) : non identifié*

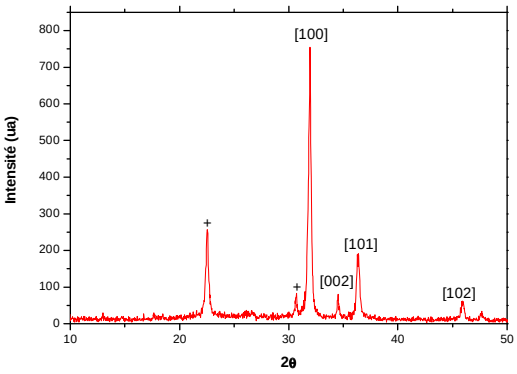

Figure 6 *: Diagramme de diffraction RX obtenu pour l'échantillon (3) après recuit à 300°* (ZnO*). (+) : non identifié*

Par ailleurs, la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses [100], [002] et [101] nous a permis d'estimer la taille moyenne des cristallites **(*Tableau 1*)** à partir de la formule de Debye – Scherrer [27] qui s'écrit :

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta^2 - \beta_0{}^2)^{\frac{1}{2}}.\cos\theta} \qquad (1)$$

Où :

- D = taille des cristallites
- k =1,05 est une constante
- β = FWHM mesuré
- $\beta_{0=}$ largeur du pic due à l'élargissement instrumental qui dépend de l'appareil de mesure.

Cette estimation de la taille des cristallites à partir des spectres de diffraction RX n'est possible que si la largeur à mi-hauteur mesurée est supérieure à l'élargissement instrumental.

Tableau 1 : *Estimation de la taille des grains selon les directions privilégiées.*

Direction	Taille des grains (nm)		
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
(100)	19	19	38
(002)	16	25	20
(101)	16	26	26

Les ***Figures 7, 8*** et ***9*** montrent les images du MEB respectivement des échantillons (1), (2) et (3) avant recuit. On remarque qu'avant recuit, tous les échantillons présentent la même morphologie, ce qui est en accord avec les résultats de la diffraction RX. Cependant, après recuit à 300°C sous air, les échantillons (1),(2) et (3) présentent trois morphologies différentes comme le montrent les ***Figures 10,11*** et ***12***.

L'échantillon (1) se présente sous forme de nano feuillets hexagonaux, poreux, répartis uniformément et disposés de façon perpendiculaire par rapport au plan du substrat tandis que l'échantillon (2), en plus des nano feuillets hexagonaux, présente des nano fibres. Ces travaux sont en accord avec ceux de K. Kakiuchi et al. [28]. Par contre l'échantillon (3) est formé d'agrégats qui ont l'aspect de gros grains compacts et denses.
Les rapports atomiques Al/Zn et les mesures de résistivités à température ambiante obtenus respectivement par spectroscopie à dispersion d'énergie et par la technique des quatre points des trois échantillons sont portés dans le ***Tableau 2***. En comparant le rapport Al/Zn de l'échantillon élaboré à base de l'ammoniaque (3,8%) à ceux de la potasse (0,9%) et de la soude (0,7%), nous pouvons conclure qu'au pH de dépôt (pH = 9), l'aluminium est moins soluble dans l'ammoniaque que dans la potasse et la soude. Ceci pourrait s'expliquer par la force des bases car la potasse et la soude sont des bases fortes tandis que l'ammoniaque est une base faible.

Les mesures de résistivité des trois échantillons confirment que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium est un semi-conducteur. La résistivité électrique du ZnO est plus élevée que celle du ZnO :Al ceci à cause de la substitution des ions Al^{3+} aux ions Zn^{2+} dans le réseau atomique du ZnO [29]. Des auteurs [30,31] ont montré que la résistivité des couches de ZnO :Al diminue lorsque la concentration en aluminium augmente, ceci jusqu'à un seuil après lequel

du ZnO :Al devient plus résistif à cause de la formation aux joints de grains du Al_2O_3 qui est un isolant.

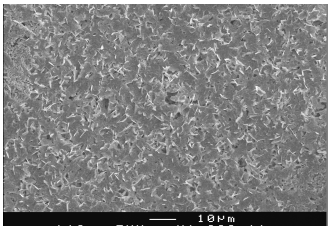

Figure 7 *:* *Image au MEB de l'échantillon (1) avant recuit*

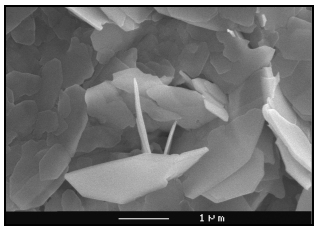

Figure 10 *:* *Image au MEB de l'échantillon (1) après recuit*

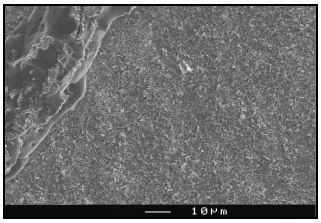

Figure 8 : *Image au MEB de l'échantillon (2) avant recuit*

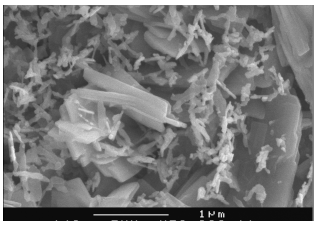

Figure 11: *Image au MEB de l'échantillon (2) après recuit*

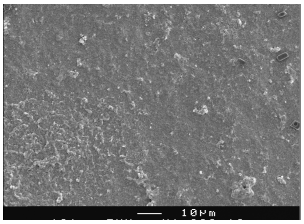

Figure 9 *:* *Image au MEB de l'échantillon (3) avant recuit*

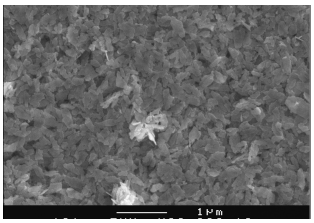

Figure 12 *: Image au MEB de l'échantillon (3) après recuit*

Dans ce travail nous avons remarqué que, bien que les taux d'aluminium dans les échantillons (2) et (3) soient presque les mêmes, la résistivité de l'échantillon (2) est plus élevée que celle de l'échantillon (3). Ceci s'explique par le fait que les couches minces de l'échantillon (3) sont compactes et denses, ce qui favorise le transport de charges tandis que les couches minces de l'échantillon (2) sont poreuses, empêchant le transport des charges.

Tableau 2: *Valeurs des rapports atomiques Al/Zn en solution et dans les échantillons, calcul des paramètres de maille et mesure de résistivité pour les échantillons élaborés respectivement à partir de l'ammoniaque (1), la potasse (2) et la soude (3).*

Echantillons	Solution Rapport Al/Zn(%)	Echantillon Rapport Al/Zn(%)	Paramètres maille (Å)	Résistivité (Ω.cm)
1	3,2	3,8	a = 3,25268 c = 5,24903	$1,8.10^4$
2	3,2	0,9	a = 3,22989 c = 5,25233	$4,5.10^4$
3	3,2	0,7	a = 3,22989 c = 5,25233	$3,4.10^4$

IV - CONCLUSION

Les couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ont été élaborées par la méthode de bain chimique en utilisant l'ammoniaque, la potasse et de la soude. Il ressort que quelle que soit la base utilisée, les couches minces de ZnO:Al cristallisent dans une structure hexagonale de type wurtzite. Les couches minces élaborées à base de l'ammoniaque et de la potasse présentent des nano feuillets tandis que celles élaborées avec la soude sont compactes et denses. La résistivité électrique la plus faible est obtenue pour les couches de ZnO:Al élaborées avec l'ammoniaque.

RÉFÉRENCES

[1]- B. Ismail, M. A. Abaab, B. Rezig, *Thin Solid Films* 383(2001)
[2]- C. Lee, K. Lim, J. Song, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996) 3
[3]- L. Bahadur, M. Hamdani, J. F. Koenig, P. Chartier, *Sol. Energy Mater*. 14 (1986) 107
[4] - T. Negami, Y. hashimoto, S. Nishiwaka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001) 331
[5] - K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 369
[6]- J. L. Vossen, in G. Hass, M. H. Francombe and R. W. Hoffman (eds.), *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York, 1977, p. 1
[7] - A. L. Dawar and J. C. Joshi, *J. Mater. Sci*., 19 (1984) 1

[8] - S.P.S. Arya, O. N. Srivastava, *Cryst. Res. Technol*. 23 (1988) 669
[9] - X. Wang, W.P. Careg, S. Yee, *Sensors Actuators* B 28 (1995) 63
[10]- K. Srivatava, L. Agrawal, B. Bhattacharyya, *J. Electrochem. Soc*. 11 (1989) 3414.
[11]- R. F. Belt G. G. Florio, *J. Appl. Phys.* 39(1968) 525.
[12]- A. E. Jiménez-Gonzalez, J. A. S. Urueta, Suarez-Parra R. *Journal of Cristal Growth* 192 (1998) 430-43
[13]- M. de la, L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Konagai, M; Asomoza, *Thin solid Films* 229 (1993) 196.
[14]- W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, Jpn, *J. Appl. Phys*. 30 (1991) L441
[15]- T. Tsuchiya, T. Sei, *J. Non-cryst. Solids* 178 (1994) 327
[16]- M. de la, L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira, *Sol. Energy Mater. Sol.Cells* 71 (2006) 61.
[17]- N. L. Kenigsberg et A. N. Sov. Chernets. *Phys. Solid State* 10 (1969) 2235
[18]- S. K. Ghandi, R. J. Field et J.R. Sheally *Appl. Phys. Lett*. 37 (1980) 449
[19]- M. Buchanan, J.B. Webb et D. F. William. *Appl. Phys. Lett*. 39 (1981) 640
[20]- G. Srinivasan, R.T. Rajendra Kumar, J. Kumar. *Optical Materials* (2007)
[21]- T. Saeed, Paul O' Brien *Thin Solid Films* 271 (1995) 35-38
[22]- Y. LARE, A. GODOY, L. CATTIN, K. JONDO, T. ABACHI, F.R. DIAZ, M. MORSLI, K; NAPO, M.A. DEL VALLE and J.C. BERNEDE. *Applied Surface Science* (2009)
[23]- A. DRICI, G. DJETELI, G. TCHANGBEDJI, H. DEROUICHE, K. JONDO, K. NAPO, J.C BERNEDE, S. OURO-DJOBO, and M. GBAGBA, *Phys. Status Solidi* A 201(2004) 1528.
[24]- 24]T.A. VIJAYAN, R. CHANDRAMOHAN, S. VALANARASU, J. THIRUMALAÏ, and S.P. SUBRAMANIAN, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 1776.
[25]- J. OUERFELLI, M. REGRAGUI, M. MORSLI, G. DJETELI, K. JONDO, C. AMORY, G. TCHANGBEDJI, K. NAPO, and J.C. BERNEDE, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 39 (2006) 1954
[26]- H. Kin, A. Pique, JSHorwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chresey; *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 79
[27]- B. D. Culity, *Elments of X-ray Diffraction*, addison-Wesley, Reading, MA. 1978, p 102
[28]- K. Kakiuchi, M. Saito, S. Fujihara *Thin solid Film* 516 (2008) 2026-2030
[29]- S. Faÿ, Thèse N°2899 (2003), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
[30]- Z. B. Ayadi, L. El mir K. Djessas, S. Alaya *Mat. Sc. and Eng. C* xx (2007)
[31]- M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar. *Afrique SCIENCE* 02(3) (2006) 245