

MODELE DE WILLIAMSON-HALL APPLIQUE AUX NANOSTRUCTURES DE $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ OBTENUES PAR SPRAY-PYROLYSE.

Abdelhakim Mahdjoub*, Abdelaali Hafid.

Laboratoire des Matériaux et Structures des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF) Université d'Oum El Bouaghi BP 358, Algérie.

* E-mail: abdelmah@yahoo.com

Reçu le : 15/07/2017

Accepté le : 14/09/2017

Résumé :

Des couches minces de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ ont été déposées par spray-pyrolyse sur des substrats de silicium avec des concentrations variables de magnésium. Les diffractogrammes (DRX) enregistrés à des fractions atomiques de Mg inférieures à 0.4 montrent une seule phase cristalline (wurtzite) proche de celle de ZnO. Pour des concentrations de Mg supérieures, une deuxième phase cubique similaire à celle de MgO apparaît. L'analyse des DRX par le modèle de Williamson-Hall montre clairement que les contraintes deviennent compressives dans la phase wurtzite quand la deuxième phase cubique apparaît. La taille des cristallites nanométriques diminue alors d'une manière significative. Ces résultats sont confirmés par l'imagerie AFM-3d ; la taille des grains et la rugosité de surface diminuent considérablement pour les fractions atomiques de Mg comprises entre 0.6 et 0.8. On conclut donc que la croissance de deux phases cristallines en compétition crée des contraintes compressives engendrant des grains de faible taille constitués de nanocristallites.

Mots-clés : $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ / nanostructure/ couche mince/ contraintes/ taille des grains/ rugosité.

Abstract:

$\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films were deposited by spray-pyrolysis technique on silicon substrates with varying the concentrations of magnesium. The diffractograms (XRD) recorded at Mg atomic fractions lower than 0.4 show a single crystal wurtzite phase close to that of ZnO. For higher Mg concentrations, a second phase similar to that of cubic MgO appears. The Williamson-Hall analysis of XRD patterns clearly shows that the strain becomes compressive in the wurtzite phase when the second cubic phase appears. The size of the nanometric crystallites then decreases significantly. These results are confirmed by AFM-3d imaging; The grain size and the surface roughness decrease considerably for atomic fractions of Mg between 0.6 and 0.8. It is therefore concluded that the

growth of two competing crystal phases creates compressive strain generating small grains composed of several nanocrystallites.

Keywords: $Zn_{(1-x)}Mg_xO$ / nanostructure/ thin films/ compressive strain/ grain size/ roughness.

Introduction

Les oxydes métalliques en couches minces trouvent de nombreuses applications dans des domaines technologiques variés [1-3]. ZnO est sans doute l'oxyde le plus utilisé avec l'association de différents métaux tels que l'aluminium, l'indium ou le gallium pour obtenir des couches transparentes et conductrices (TCO) [4-6], le magnésium pour faire varier l'énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques [7;8], photo-catalytique [9;10] ou pour des capteurs chimiques [11;12]. Beaucoup de travaux ont été publiés sur les couches minces de $Zn_{(1-x)}Mg_xO$ déposées par différentes techniques telles que la pulvérisation cathodique [13; 14], la méthode sol-gel [15], le dépôt par bain chimique [16] ou alors la technique du spray pyrolytique [17;18]. Les couches déposées présentent souvent des nanostructures avec des formes très variées qui nécessitent une étude cristallographique approfondie [19; 20]. Le modèle de Williamson-Hall s'adapte parfaitement à ce genre d'analyse car il permet de mettre en évidence les contributions des contraintes et de la taille des cristallites aux raies de diffraction [21].

Le but de cet article est d'étudier les effets de la concentration de magnésium sur les propriétés structurales et morphologiques des couches minces de $Mg_xZn_{(1-x)}O$ obtenues par spray pyrolyse.

1. Procédure expérimentale

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail pour le dépôt des couches minces par spray pyrolyse est un nébuliseur Omron CompAir NEC801 habituellement utilisé pour des applications médicales. En plus de son prix raisonnable, cet appareil permet d'obtenir un flux continu de fines gouttelettes orientées verticalement vers les substrats placés sur une plaque chauffante thermo-régulée. La température des substrats est maintenue à 350°C pour permettre une décomposition complète des précurseurs. Deux solutions aqueuses (0.2M) d'acétates de zinc et de magnésium ont été mélangées dans différentes proportions (0 :5 ; 1 :4 ; 2 :3 ; 4 :1 et 5 :0) pour obtenir des alliages $Zn_{(1-x)}Mg_xO$

variant du ZnO au MgO. La préparation des solutions demande des précautions spéciales pour obtenir la composition chimique désirée. Les acétates utilisés comme précurseurs doivent être totalement dissouts jusqu'à obtention d'une solution limpide et sans aucun précipité ni cristallites en suspension. Des gouttes des différentes solutions sont régulièrement inspectées par microscopie optique. Dès lors que cette procédure est scrupuleusement respectée, la composition chimique des couches minces déposées correspond parfaitement aux proportions de précurseurs choisies. Le choix des substrats en silicium permet d'obtenir des couches minces de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ de meilleure qualité cristalline et le nébuliseur utilisé améliore l'homogénéité des films déposés. La morphologie des couches déposées a été explorée par microscopie à force atomique (AFM) en utilisant l'appareil A100 fabriqué par APEResearch et leur structure cristalline analysée à partir de diffractogrammes (DRX) relevés en incidence rasante grâce à un EQ-MD10 utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre.

2. Résultats et interprétations.

2.1. Etude structurale.

Les diffractogrammes relevés sur les six couches minces $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ déposées sur des substrats en silicium sont représentés dans la figure 1. Le choix des substrats et la température de 350°C utilisée pour les dépôts par spray pyrolyse permettent d'obtenir des diffractogrammes de bonne qualité. Pour des fractions atomiques de magnésium inférieures à 0.4 les raies de diffractions observées correspondent parfaitement à la structure wurtzite de ZnO [JCPDS File No.36-1451]. Les positions et les largeurs à mi-hauteur des raies les plus intenses sont reportées dans le tableau 1. Quand la proportion de Mg dépasse cette valeur ($x > 0.4$) des raies correspondant à la structure cubique de MgO [JCPDS File No.74-1225] apparaissent clairement dans les DRX et deviennent dominantes quand on s'approche de MgO pur. Il faut noter que la phase proche de MgO n'apparaît qu'à partir de 40% de Mg dans la solution initiale alors que pour 20% de Zn la phase wurtzite s'impose déjà. On peut donc dire que l'incorporation de Mg dans la structure wurtzite de ZnO (l'ion Mg^{2+} étant plus petit que Zn^{2+} [22])

est plus facile que celle de Zn dans la phase cubique de MgO. Choopun et al. ont rapporté que pour des couches minces, la quantité de MgO en solution solide dans ZnO ne peut dépasser les 33% [23]. Au-delà de cette limite, il y a ségrégation de MgO sous forme d'une phase cubique à côté de la phase wurtzite. Ceci est en accord avec nos résultats, si on suppose que pour $x=0.4$ la phase cubique n'est pas encore suffisante pour apparaître clairement dans les limites expérimentales d'acquisition des DRX.

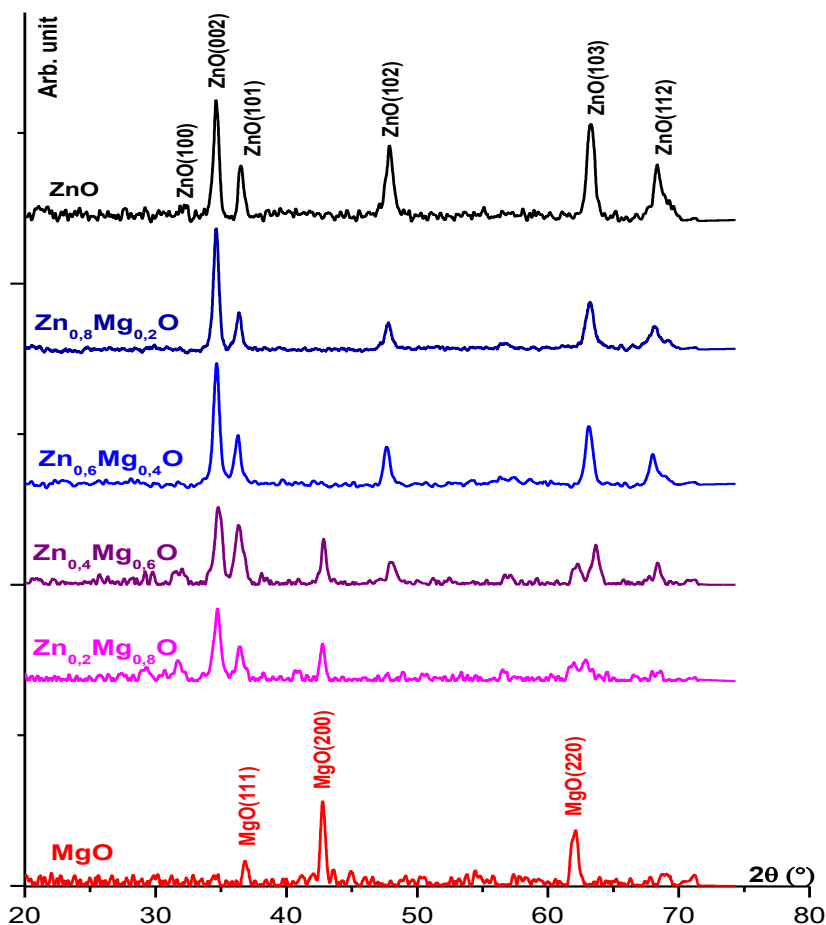


Figure 1: Diffractogrammes des couches minces de $Zn_{(1-x)}Mg_xO$ déposées sur silicium.

Dans les résultats reportés dans le tableau 1 (obtenus à partir de la figure 1) on remarque un décalage de la raie la plus intense (002) de la phase wurtzite, de 34.62° pour ZnO à 34.98° pour l'alliage $Zn_{0.4}Mg_{0.6}O$, indiquant une diminution du paramètre c de la maille hexagonale. Ce comportement a été observé par Maemoto et al. [24] dans des travaux similaires. De la même manière la raie la plus intense de la phase cubique s'est légèrement décalée de 42.76° (pour MgO) à 42.84° (pour $Zn_{0.4}Mg_{0.6}O$) indiquant une diminution du paramètre a de la maille cubique. Ceci voudrait dire que la croissance simultanée de deux phases conduirait à une compression des cristallites.

Tableau 1 : Modèle de Williamson-Hall appliqué à la phase wurtzite.

(h k l)	Atom. ratio	0	0.2	0.4	0.6	0.8
(002)	θ (deg.)	17.31	17.31	17.33	17.49	17.29
	β_m (deg.)	0.369	0.468	0.563	0.752	0.593
(101)	θ (deg.)	18.185	18.185	18.14	18.27	18.13
	β_m (deg.)	0.409	0.453	0.543	0.731	0.563
(102)	θ (deg.)	23.94	23.9	23.83	24.00	23.87
	β_m (deg.)	0.503	0.553	0.553	0.692	0.543
(103)	θ (deg.)	31.63	31.61	31.55	31.82	31.44
	β_m (deg.)	0.642	0.612	0.543	0.582	0.513
(110)	θ (deg.)	34.17	34.08	34.00	34.19	34.10
	β_m (deg.)	0.652	0.662	0.523	0.523	0.493
Taille des cristallites (nm.)		54.8	25.3	12.6	7.8	11.2
Contraintes (10^{-3})		3.2	1.8	-1.5	-4.5	-2.4

Pour approfondir cette étude il faut analyser l'élargissement des raies de diffraction. L'origine de cet élargissement (après correction des effets dus à l'appareillage) est liée à la taille des cristallites ainsi qu'à l'existence de contraintes dans celles-ci. Le modèle de Williamson-Hall (W-H) permet de prendre en considération ces deux paramètres et de séparer leurs contributions respectives [21; 25]. Ce modèle est exprimé par la relation :

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{d} + \frac{4\varepsilon \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

Où $\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_0^2}$ représente l'élargissement des raies après soustraction de la contribution de l'appareillage ($\beta_0=0.001$ radians), β_m étant la valeur mesurée de la largeur à mi-hauteur en radians, ε représente la contrainte subie par la structure cristalline, d la taille moyenne des cristallites, θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde des rayons X utilisés.

Les contraintes et la taille des cristallites sont déduites respectivement de la pente et du point d'intersection avec l'axe des ordonnées des droites déduites du modèle de W-H.

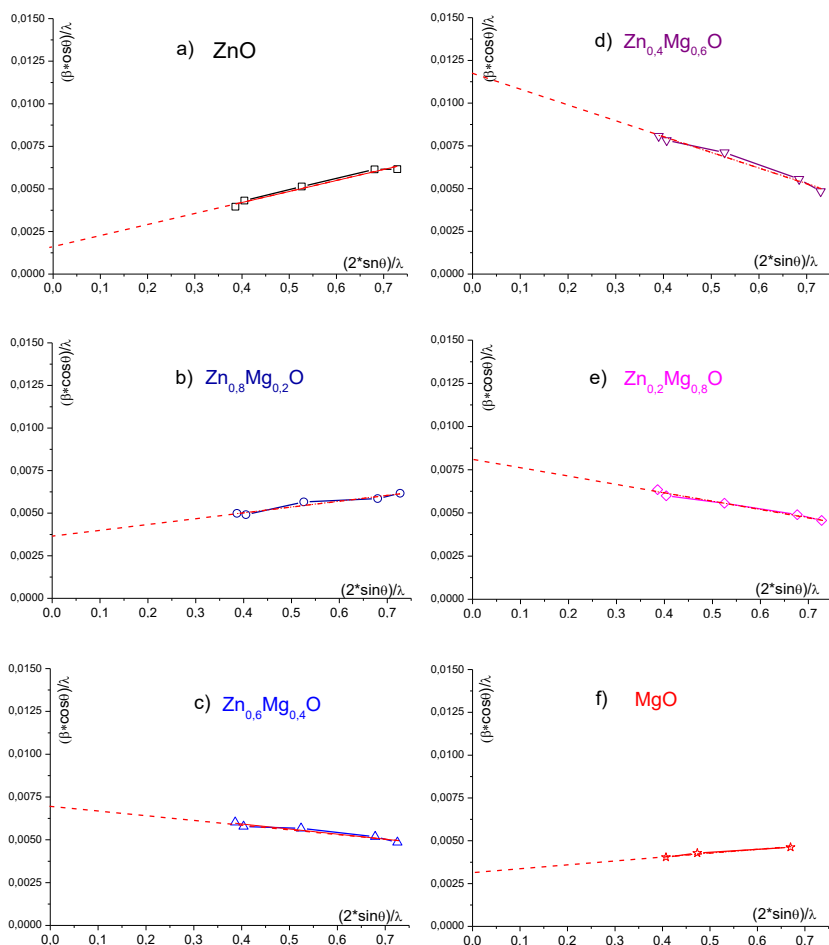


Figure 2: Modèle de Williamson-Hall appliqué aux couches minces de $Zn_{(1-x)}Mg_xO$.

Les droites illustrées dans la figure 2 sont associées aux valeurs expérimentales (θ et β) correspondant aux raies (002), (101), (102), (103), (112) de la phase wurtzite ainsi que celles des plans (111), (200) and (220) de la phase cubique de MgO. On remarque donc que la pente des droites s'inverse entre $x=0.2$ et $x=0.4$ indiquant qu'on passe d'une maille en expansion ($\varepsilon > 0$, fig.2-a et

fig.2-b) à une maille comprimée ($\varepsilon < 0$, fig.2-c, fig2.-d, et fig.2-e). Ce changement est observé juste à la limite de solubilité de MgO (estimée à 33% par Choopun et al. [23]) et apparition de la phase cubique. Au-delà de cette limite les cristallites se compriment ce qui est en accord avec la diminution des paramètres de maille indiquée précédemment. Cela confirme encore une fois que la croissance de deux phases en compétition crée des contraintes compressives. D'autre part on remarque que pour MgO la pente de la droite représentant la relation de W-H redevient positive (maille en légère expansion).

L'application du modèle de W-H à la phase cubique, dans le cas de coexistence des deux phases, n'est pas possible car on doit disposer de trois raies au minimum, cependant la raie (111) de la phase cubique chevauche avec la raie (110) de la phase wurtzite ce qui la rend inexploitable. Les valeurs des contraintes ainsi que la taille des cristallites obtenues à partir de cette analyse sont reportés dans le tableau 1 pour la phase wurtzite et le tableau 2 pour MgO.

Tableau 2 : Modèle de Williamson-Hall appliqué à MgO.

(h k l)	(111)	(200)	(220)
θ (deg.)	15.71	21.38	31.06
β_m (deg.)	0.374	0.423	0.483
Taille des cristallites (nm.)	27.9		
Contraintes (10^{-3})	1.06		

La taille des cristallites diminue considérablement quant la concentration de Mg augmente et que la phase cubique apparait (Figure 3). Par contre quand MgO devient majoritaire la taille des cristallites augmente à nouveau. La croissance compétitive de deux phases semble être l'origine directe des contraintes compressives qui conduisent à des cristallites de faible taille. Des corrélations similaires entre contraintes compressives et faible taille des cristallites ont été rapportées par Cheong et al. dans leur étude des couches minces de TiO_2 [26]. Reyes-Rojas et al. ont aussi remarqué que l'ajout de ZrO_2 et Y_2O_3 à l'alumine polycristalline introduit des

contraintes compressives et affecte considérablement la taille des grains [27].

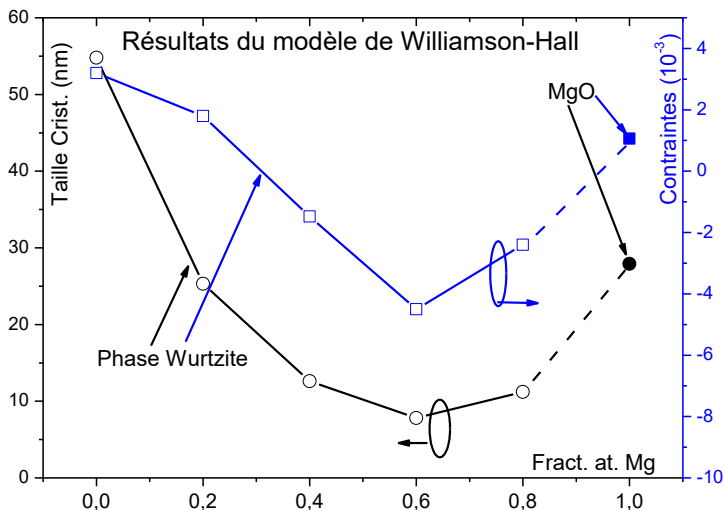


Figure 3: Taille des Cristallites et contraintes déduites du modèle de Williamson-Hall.

2.2. Aspect morphologique.

Les représentations 3d des surfaces des six échantillons, obtenues par AFM, sont montrées dans la figure 4. Les grains de forme arrondie montrent une croissance à tendance colonnaire. Statistiquement la taille des grains pour MgO (263nm) est supérieure à celle de ZnO (188nm) mais les valeurs restent comparables. Par contre pour les alliages d'oxydes $Zn_{(1-x)}Mg_xO$ la taille des grains diminue rapidement jusqu'à 78nm quand les deux phases cubique et wurtzite coexistent. La forme colonnaire devient alors plus prononcée et la rugosité de la surface diminue considérablement (tableau 3). Des comportements similaires ont été rapportés par Tsay et al. dans leurs travaux sur ZnO: Mg [20]. Ces observations, bien illustrées par la figure 5, semblent aller dans le même sens que les résultats des analyses DRX sauf que la taille des grains observés par AFM est beaucoup plus grande que celle des cristallites calculée à partir du modèle de W-H.

Vraisemblablement chaque grain observé par AFM est constitué de plusieurs cristallites révélés par la diffraction des rayons X.

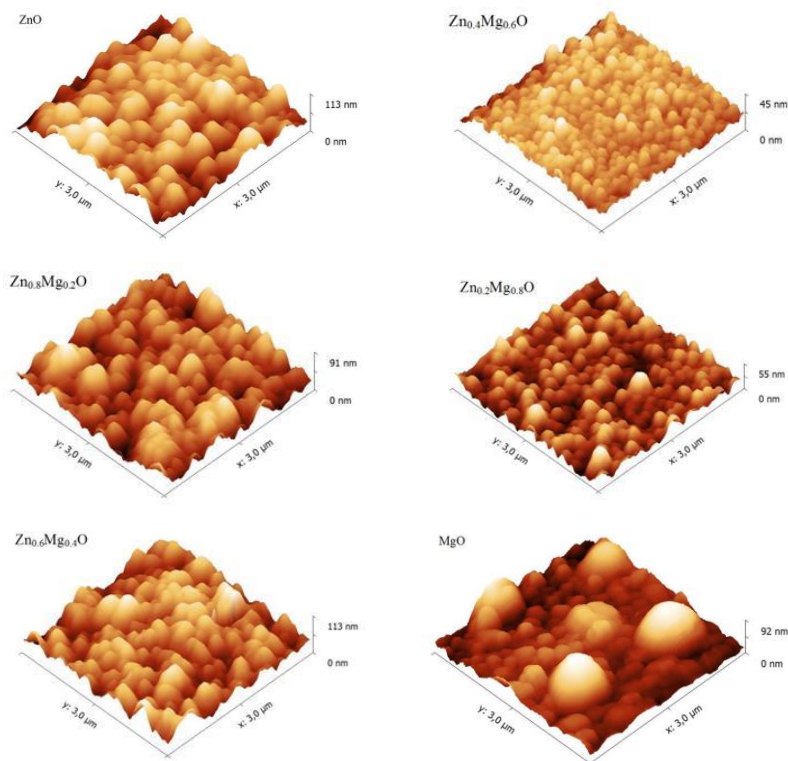


Figure 4: Représentation AFM-3d des surfaces des couches minces de Zn_(1-x)Mg_xO.

Tableau 3 : Analyse statistique des images AFM.

Fraction atomique x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Taille des grains (nm)	188	176	154	78	97	263
RMS (nm)	18.4	15.1	13.8	5.2	8.6	15.5

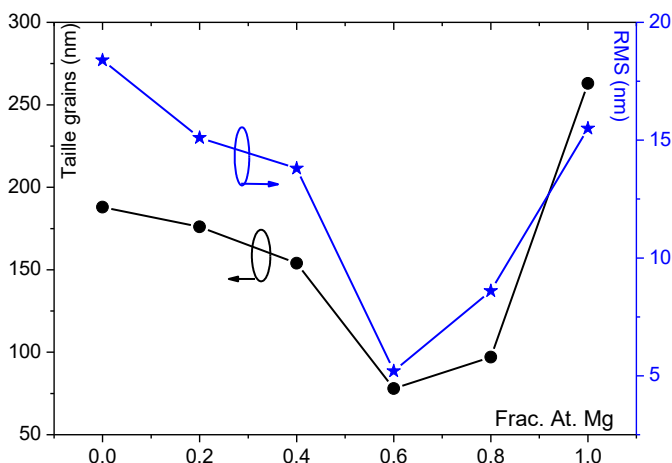


Figure 5: Taille des grains et RMS calculées à partir de l'AFM.

Conclusion

Des couches minces d'alliages $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ de bonne qualité ont été déposées en utilisant un dispositif de spray pyrolyse simple, disponible et peu coûteux. L'utilisation du modèle de Williamson-Hall sur des diffractogrammes de bonne qualité ont montré l'existence d'une inversion dans la nature des contraintes passant d'une expansion à une compression du réseau cristallin quand on a une croissance compétitive de deux phases cristallines. Quand la fraction atomique de Mg devient importante une phase cubique proche de celle de MgO apparaît à côté de celle wurtzite proche de ZnO. Des contraintes compressives, des grains de petite taille à croissance colonnaire et une faible rugosité de surface caractérisent les couches minces déposées. De telles couches minces nanostructurées peuvent donner lieu à de multiples applications optoélectroniques, photo-catalytiques et photovoltaïques.

Remerciements

Nous remercions les chercheurs et techniciens du LCAM-OEB et ceux du département de chimie de l'USTHB pour leur soutien technique lors de l'accomplissement de ce travail.

Références

- [1] R. Shriram, Thin Film Metal-Oxides ; Fundamentals and Applications in Electronics and Energy, (Springer, 2010).
- [2] N. Markus and P. Nicola, Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents; Synthesis, Formation, Assembly and Application, Engineering Materials and Processes, (Springer, 2009).
- [3] B. Szyszka, W. Dewald, S. K. Gurram, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, V. Sittering, S. Ulrich, Current Applied Physics **12**, S2 (2012).
- [4] M. Willander, Q.X. Zhao, Q.-H. Hu, P. Klason, V. Kuzmin, S.M. Al-Hilli, O. Nur, Y.E. Lozovik, Superlattices and Microstructures **43**, 352 (2008).
- [5] D.S. Ginley, Applications of transparent conductors to solar energy and energy efficiency, Handbook of Transparent Conductors, (Springer, 2011) p. 353.
- [6] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, Superlattices and Microstructures **48**, 458 (2010).
- [7] C.Y. Liu, H.Y. Xu, Y. Sun, C. Zhang, J.G. Ma, Y.C. Liu, Journal of Luminescence **148**, 116 (2014).
- [8] W.V. Schoenfeld, M. Wei, R. C. Boutwell, H. Liu, Oxide-based Materials and Devices **V**, 89871P (2014).
- [9] T.B. Ivetićan, M.R.Dimitrievskaa, N.L.Finčurb, Lj.R. Đačanina, I.O.Gútha, B.F. Abramovićb, S.R.Lukić-Petrovića, Ceramics International **40**, 1545 (2014).
- [10] Z. Zhou, F. Shang, G. Pan, F. Wang, C. Liu, W. Gong, Z. Zi, Y. Wei, J. Lu, X. Chen, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **25**, 2053 (2014).
- [11] K. Vijayalakshmi, A. Renitta, K. Karthick, Ceramics International **40**, 6171 (2014).
- [12] Changhyun Jin, Sunghoon Park, Hyunsu Kim, Soyeon An, and Chongmu Lee, Bull. Korean Chem. Soc. **33-6**, 1993 (2012).

- [13] K.P. Hsueh, Y.C. Cheng, W.Y. Lin, H.C. Chiu, Y.P. Huang, G.C. Chi, W.S. Liu, Thin Film Solar Technology **III**, 81100X (2011) doi:10.1117/12.891269.
- [14] K. Karthick, K. Vijayalakshmi, Superlattices and Microstructures **67**, 172 (2014).
- [15] J. Sengupta, A. Ahmed, R. Labar, Materials Letters **109**, 265 (2013).
- [16] İ. Polat, S. Yılmaz, E. Bacaksız, Y. Atasoy, M. Tomakin, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **25-7**, 3173 (2014).
- [17] K. Yoshino, S. Oyama, M. Yoneta, J. Mater. Sci. : Mater. Electronics **19**, 203 (2008).
- [18] K. Hoggas, C. Nouveau, A. Djelloul, M. Bououdina, Appl. Phys. A **120**, 745 (2015).
- [19] J. Jiang, J. Wang, Y. Tang, Journal of Power Sources **196**, 10518 (2011).
- [20] J. Cui, J. Sun, X. Liu, J. Li, X. Ma, T. Chen, Applied Surface Science **308**, 17 (2014).
- [21] G.K. Williamson and W.H. Hall, Acta Metall. **1**, 22 (1953).
- [22] C.Y. Tsay, M.C. Wang, and S.C. Chiang, Materials Transactions **49**, 1186 (2008).
- [23] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan and H. Shen, Appl. Phys. Lett. **80**, 1529 (2002).
- [24] T. Maemoto, N. Ichiba, H. Ishii, S. Sasa, M. Inoue, Journal of Physics : Conference Series **59**, 670 (2007).
- [25] A.N. Mallika, A. Ramachandra Reddy, K. Sowri Babu, C. Sujatha, K. Venugopal Reddy, Optical Materials **36**, 879 (2014).
- [26] Y.L. Cheong, F.K. Yam, I.K. Chin, Z. Hassan, Superlattices and Microstructures **64**, 37 (2013).
- [27] A. Reyes-Rojasa, H. Esparza-Poncea, S.D. De la Torre, E. Torres-Moyea, Materials Chemistry and Physics **114**, 756 (2009).