



Effet de la Température sur les Propriétés Optiques de Couches Minces de ZnO Obtenues par la Méthode Spin-Coating à Partir d'un Sol-Gel

M. BELAOUÏ *, M. DABBAB, Z. BOUZID, A. CHIALI, N. GHELLAI, N.E. CHABANE-SARI

Unité de Recherche en Matériaux et Energies Renouvelables (URMER), Université de Tlemcen, ALGERIE

* Auteur correspondant : belauoi_m@hotmail.com

Résumé — Dans ce travail, des couches minces de ZnO ont été obtenues par un procédé sol-gel en suivant un protocole chimique modifié où l'acétate de zinc dihydraté est utilisé comme matériau précurseur. La solution obtenue est déposée sur des substrats de verre par la technique spin coating. Le recuit thermique des échantillons dans un four tubulaire à différentes températures (de 50°C à 350°C) permet d'éliminer les solvants utilisés.

Les propriétés optiques des couches obtenues ont été caractérisées par spectrophotométrie UV-visible pour obtenir leur transmittance et absorbance, et par ellipsométrie afin de déterminer leur épaisseur. La caractérisation des échantillons montre que la transmittance est à peine influencée par l'épaisseur de la couche et la température du recuit thermique (elle avoisine les 83%) ; tandis que les épaisseurs des couches varient de 50 nm à 80 nm selon la température du recuit.

MOTS CLES — Oxyde de zinc, Sol-Gel, spin coating, films minces, spectrophotomètre UV-Visible, ellipsométrie, four tubulaire

I. INTRODUCTION

Un oxyde conducteur transparent (TCO pour « Transparent Conductive Oxide ») combine deux propriétés matérielles très intéressantes : la conductivité électrique et la transparence. Par conséquent, il s'impose comme un matériau de choix pour plusieurs applications comme les écrans à cristaux liquides (LCD) ou les écrans plats (FPD), les cellules solaires à couche mince constituées de silicium amorphe, de Telluride de Cadmium ou CIGS où ses performances sont améliorées, les afficheurs tactiles des smartphones et tablettes ainsi que les revêtements sur le verre architectural et les biocapteurs.

Les TCO sont considérés comme des semi-conducteurs à large bande. Le dopage de l'oxyde permet d'améliorer la conductivité électrique [1,2]. Les oxydes souvent utilisés dans la réalisation des TCO sont : l'indium (In), l'étain (Sn) et le zinc (Zn). Ce dernier est l'élément le plus utilisé dans l'industrie à cause de son faible coût et de son abondance dans la nature [3].

À ce jour, les couches de ZnO sont fabriquées par différentes méthodes : la pulvérisation cathodique [4], le dépôt par laser pulsé [5], l'évaporation par faisceau d'électrons [6],

l'épitéxie par faisceau moléculaire [7,8], le dépôt chimique en phase vapeur [9], la pyrolyse par pulvérisation [10], le sol-gel [11,12], et d'autres.

Dans notre travail, on a opté pour le procédé sol-gel qui présente de nombreux avantages : il est simple à réaliser, à faible coût et ne nécessite pas l'utilisation d'un équipement compliqué ou sophistiqué [14] ; cette méthode permet de produire de grands revêtements sous des températures relativement basses. De plus, elle permet de facilement contrôler la concentration, le niveau de dopage et l'homogénéité de la solution obtenue [15].

II. MATERIEL ET METHODE

A. Préparation de la solution de ZnO

La solution de ZnO a été préparée en utilisant de l'acétate de zinc dihydraté, de l'éthylène Glycol, du 2-propanol, du glycérol et de la Diéthylamide [16] :

- 3,5 ml d'éthylène glycol ont été ajoutés à 5 g d'acétate de zinc dihydraté dans un ballon à fond rond fermé afin de garder la vapeur d'eau dégagée du mélange pendant le chauffage.
- On place le mélange sous une agitation magnétique pendant 10 min puis on transfère la solution sur une plaque chauffante qui maintient la température à 150 °C et sous agitation magnétique pendant 30 min. Ceci permet d'obtenir une solution transparente uniforme.
- Nous laissons la solution refroidir jusqu'à température ambiante, puis le contenu du ballon est dissous dans 20 ml de 2-propanol en maintenant l'agitation magnétique pendant 30 min.
- Pour obtenir le gel nécessaire pour le dépôt des couches minces, on ajoute 0.5 ml de glycérol sous agitation magnétique pendant 10 min.
- 1 ml de la diéthylamine est également ajouté goutte à goutte afin d'aider l'hydrolyse de l'acétate de zinc sous agitation constante à température ambiante pendant environ une heure.



La solution obtenue est transparente et stable sans aucun dépôt apparent. Après une journée, une différence visible a été remarquée tel que la solution a légèrement viré au jaune clair.

B. Dépôt des couches minces

Avant le dépôt, des substrats de verre ont été nettoyés par ultrason dans un bain d'acétone suivi d'un nettoyage par le méthanol. Ensuite, ces substrats sont séchés par de l'azote, puis rincés à l'eau désionisée et enfin séchés à nouveau par l'azote.

Pour avoir les couches minces de ZnO, la technique dite spin coating est utilisée. Elle consiste à déposer la solution sur un substrat placé dans une tournette, la force centrifuge force la solution à s'étaler uniformément sur le substrat.

Le contrôle de la vitesse de rotation de la tournette ainsi que le temps de rotation influent sur l'épaisseur des couches obtenues.

afin d'évaporer les solvants encore existants. Ce recuit est fait dans un four tubulaire.

La figure 1 résume les étapes du protocole suivi pour élaborer la solution désirée et la déposer sur les substrats.

La caractérisation optique des échantillons obtenus consiste à mesurer la transparence des couches par l'utilisation d'un spectrophotomètre Jasco V570 qui permet de déterminer la transmittance ainsi que l'absorbance. L'épaisseur de ces couches est ensuite mesurée par un Ellipsomètre de type EL X-1.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure 2 montre les différents échantillons obtenus en utilisant la même solution et les mêmes conditions de dépôt relatives à la vitesse et au temps de rotation de la tournette ; la seule différence entre eux se résume dans la température du four tubulaire utilisé pour leur recuit thermique.

Le tableau 1 résume les différentes conditions de la préparation des échantillons, où la 1^{ère} colonne présente le numéro du substrat, les 2^{ème} et 3^{ème} colonnes résumant la vitesse de la tournette et le temps du dépôt et la dernière colonne est réservée à la température du recuit du four tubulaire.

TABLE I
LES CONDITIONS DE PREPARATION DES COUCHES DE ZnO

Echantillon	Vitesse du dépôt (tr/min)	Temps du dépôt (sec)	Recuit/ temps T (°C) / t (min)
a	1000	30	50°C / 15 min
b	1000	30	100°C / 15 min
c	1000	30	150°C / 15 min
d	1000	30	200°C / 15 min
e	1000	30	250°C / 15 min
f	1000	30	300°C / 15 min
g	1000	30	350°C / 15 min

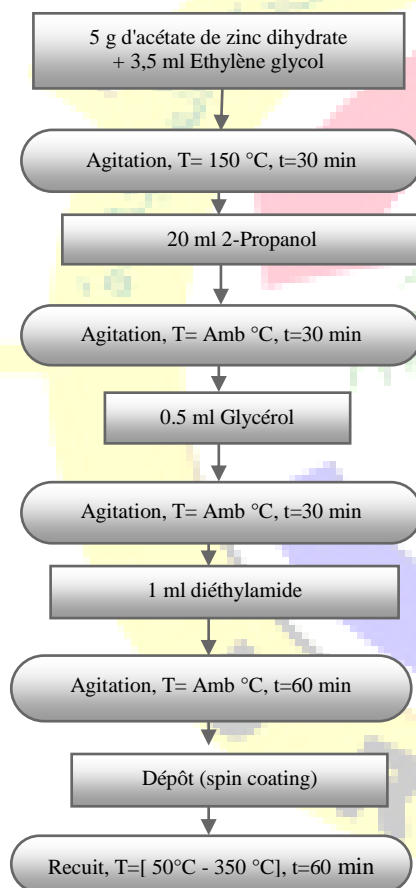


Fig. 2 Les étapes du protocole chimique

Dans notre cas, la vitesse de rotation utilisée est de 1000 tr/min pour une durée de 30 sec. Les substrats revêtus ont été chauffés à des températures de 50°C à 350°C pendant 10 min

En analysant les substrats obtenus après recuit, on remarque que les échantillons 1 et 2 présentent une couleur légèrement blanche après recuit, les échantillons 3, 4 et 5 ont une bonne transparence, tandis que les échantillons 6 et 7 ont été calcinés.

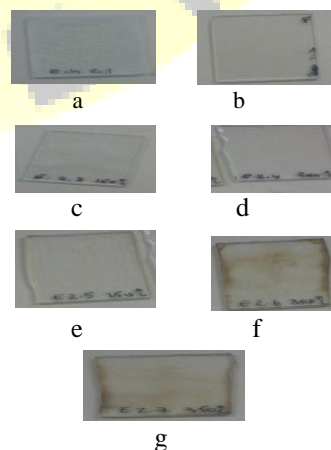


Fig. 2 Echantillons après recuit



Le 4^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 4th International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2016



La caractérisation de la solution par le spectrophotomètre a permis de tracer les courbes de la transmittance et l'absorbance (figures 3 et 4).

La transmittance de la solution décroît de 95 à 87 % tout juste après la fin du protocole chimique, et elle continue de diminuer après 100h telle qu'elle se stabilise à 75 % dans le domaine visible.

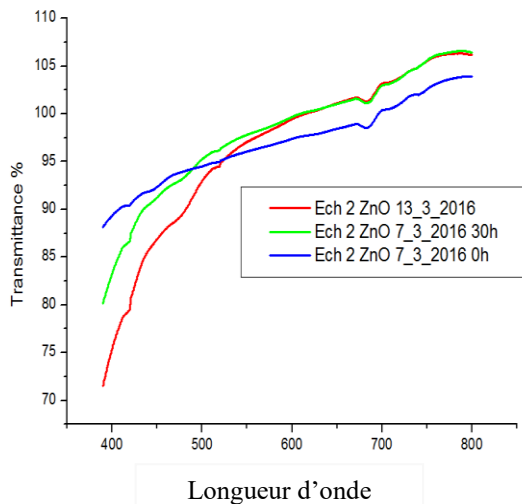


Fig. 3 La variation de la transmittance de l'E.2 en fonction du temps [0h, 30h et 144h]

Sur la figure 4 que l'absorbance de la solution augmente à travers le temps pour atteindre 14%.

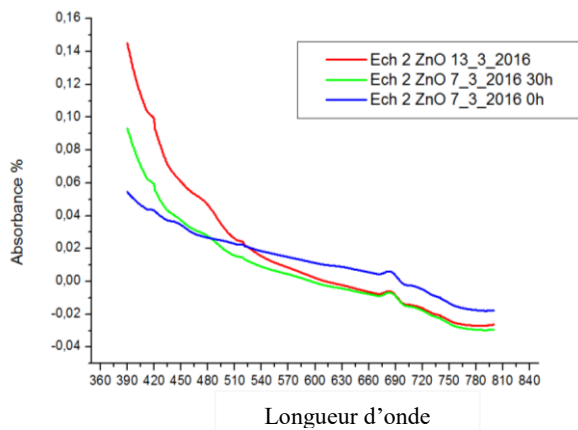


Figure 4 La variation de l'absorbance de l'E.2 en fonction du temps [0h, 30h et 144h]

Les figures 5 et 6 montrent l'évolution des coefficients de transmission et d'absorption des différents échantillons en faisant varier les températures de recuit de 50°C à 350°C pendant 10 min.

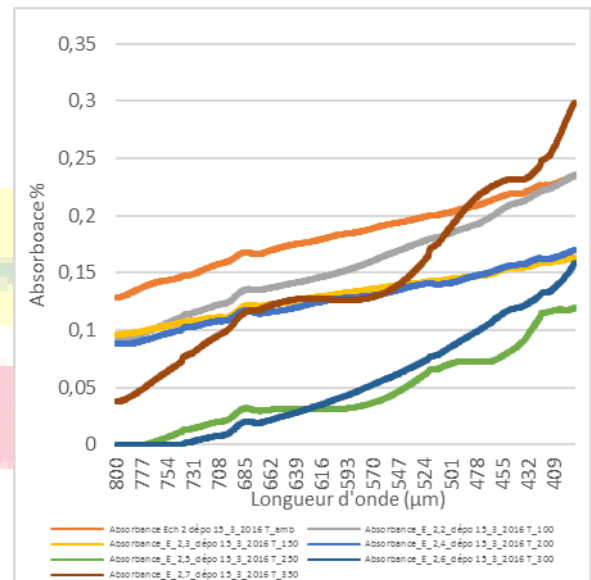


Fig. 5 La variation de l'absorbance de l'échantillon en fonction de la température du recuit [50° C à 350° C]

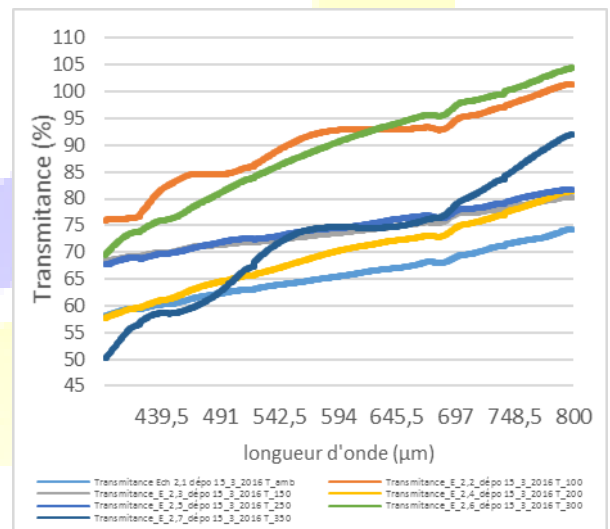


Fig. 6 La variation de la transmittance de l'échantillon en fonction de la température du recuit [50° C à 350° C]



Le 4^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 4th International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2016



Les échantillons qui présentent des transparences acceptables sont E2.3 et E2.4, recuits à des températures de 150°C et 200°C, respectivement. Au-delà, les autres échantillons brûlent et perdent leur transparence.

La caractérisation des échantillons par un ellipsomètre permet de déterminer l'épaisseur de la couche mince de chaque substrat, ainsi que l'indice de réfraction. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2

TABLE II
ÉPAISSEUR DE L'ÉCHANTILLON ET L'INDICE DE RÉFRACTION

Echantillon	Épaisseur (nm)	Index de réfraction
E 2.1	66.5389	2.512
E 2.2	63.2788	2.3935
E 2.3	60.1083	2.484
E 2.4	58.7457	2.4670
E 2.5	58.6898	2.4
E 2.6	58.3939	2.455
E 2.7	58.3062	2.4975

Il est à noter que les couches résultantes sont très minces avec une légère diminution d'épaisseur en fonction de l'augmentation de la température de recuit des substrats comme le montre la figure 7.

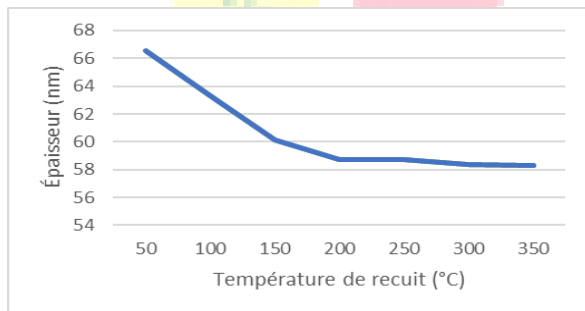


Fig. 7 La variation de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température du recuit [50°C à 350°C]

IV. CONCLUSIONS

Les couches minces d'oxyde conducteur transparent sont préparées par le procédé sol-gel en suivant un protocole chimique modifié. Les propriétés optiques obtenues par la

caractérisation des échantillons montrent que la transparence varie de 93% à 75% selon les conditions appliquées.

L'utilisation de la technique spin coating pour la déposition de la solution sol-gel obtenue sur un substrat en verre permet d'avoir des couches minces dont l'épaisseur varie de 57 nm à 70 nm, selon la température du four tubulaire utilisée.

Le recuit des échantillons a révélé l'influence de la température du four sur les propriétés optiques que sont la transmittance et l'absorbance ainsi que sur l'épaisseur des échantillons obtenus.

REFERENCES

- [1] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine // MRS Bulletin 32 (2007) 242.
- [2] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç // Superlattices and Microstructures 48 (2010) 458.
- [3] T. Minami // Thin Solid Films 516 (2008) 5822.
- [4] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkens, D. Hrunski, B. Rech // Journal of Applied Physics 107 (2010) 013708.
- [5] B.-Z. Dong, H. Hu, G.-J. Fang, X.-Z. Zhao, D.-Y. Zheng, Y.-P. Sun // Journal of Applied Physics 103 (2008) 073711.
- [6] H.Y. Xu, Y.C. Liu, R. Mu, C.L. Shao, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan // Applied Physics Letters 86 (2005) 123107.
- [7] F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, D.T. Zhao, J.L. Liu, W.P. Beyermann // Applied Physics Letters 87 (2005) 152101.
- [8] T. Ohgaki, Y. Kawamura, T. Kuroda, N. Ohashi, Y. Adachi, T. Tsurumi, F. Minami, H. Haneda // Key Engineering Materials 248 (2003) 91.
- [9] J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z.Z. Ye, Y.J. // Journal of Applied Physics 101 (2007) 083705.
- [10] R. Pandey, S. Yuldashev, H.D. Nguyen, H.C. Jeon, T.W. Kang // Current Applied Physics 12 (2012) s56.
- [11] H. Wang, M. Xu, J. Xu, M. Ren, L. Yang // Journal of Materials Science: Materials in Electronics 21 (2009) 589.
- [12] M.J. Alam, D.C. Cameron // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 19 (2001) 1642.
- [13] A.K. Srivastava, J. Kumar // AIP Advances 1 (2011) 032153.
- [14] W. Tang, D.C. Cameron // Thin Solid Films 238 (1994) 83.
- [15] Kondratiev, V. I., Kink, I., & Romanov, A. E. (2013). Low Temperature Sol-Gel Technique For Processing Al-Doped Zinc Oxide Films. Materials Physics and Mechanics, 17, 38-46.
- [16] Gayen, R. N., Sarkar, K., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (2011). ZnO films prepared by modified sol-gel technique. Indian Journal of Pure and Applied Physics, 49(7), 470-477