

Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating

K. F. KONAN^{1,2*}, B. HARTITI¹, B. AKA², A. RIDAH¹, K. DAKHSI¹, Y. ARBA¹ et P. THEVENIN³

¹Laboratoire LPMAER, FSTM, Université Hassan II, BP 146, 20800 Mohammedia, Maroc

²Institut de Recherche sur les Énergies Nouvelles (IREN), Université d'Abobo-Adjamé, 02 BP 802 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

³Laboratoire LMOPS, Supelec de Metz, France

* Correspondance, courriel : kfransisco@gmail.com

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la structure et la transmission optique des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO). Pour ce faire, une solution sol-gel a été préparée puis déposée sur les substrats en verre mis en rotation à l'aide du spin-coater à la vitesse angulaire de 3 000 tr.mn⁻¹ pendant 30 s. Les couches minces ZnO subissent une densification thermique pendant 10 mn suivie d'un recuit thermique à 550°C pendant 2h.

Les échantillons fabriqués ont été investis par les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse (EDX) et de spectrophotométrie UV-Vis. Les résultats montrent une direction de croissance préférentielle (002) correspondant à la phase hexagonale wurtzite. Les échantillons présentent une surface homogène composée de cristallites de taille 44,48 nm et une composition chimique très proche de la stœchiométrie (53,63% pour l'oxygène et 46,37% pour le zinc). La transmission optique évaluée dans la région du visible avoisine 98% et le gap optique déterminé graphiquement vaut 3,28 eV.

Ces propriétés intéressantes obtenues confirment que la voie sol-gel peut être utilisée pour élaborer des couches ZnO de meilleure qualité.

Mots-clés : ZnO, sol-gel, spin-coating, orientation préférentielle (002), structure wurtzite, propriétés.

Abstract

Structural and optical properties of ZnO thin films textured (002) by sol-gel route via spin-coating

The intent of this study deals with the structure and the optical transmission of zinc oxide thin layers (ZnO). For that purpose, the precursor solution was prepared, applied to the substrates, and then spin-coated at 3000 rpm for 30 seconds. The annealing temperatures were 550°C for 2 hours.

The synthesized ZnO products were characterized in terms of their structural and optical properties. XRD pattern showed that the grown products are pure ZnO with the preferential orientation (002) and wurtzite hexagonal phase. By the morphological investigations using SEM, it was observed that the films are hexagonal-shaped with the diameters near 44.48 nm and the EDX confirmed the chemical composition

(53.63% for oxygen and 46.37% for zinc). The optical transmission in the visible region is about 98% and the optical gap is determined to be 3.28 eV.

These interesting properties obtained confirm that sol-gel route can be used to develop better quality ZnO layers.

Keywords : *ZnO, sol-gel, spin-coating, preferential orientation (002), wurtzite structure, properties.*

1. Introduction

Les matériaux oxydes semiconducteurs transparents et conducteurs (TCO) constituent des sujets de recherche d'actualité brûlante à cause de leurs excellentes propriétés optoélectroniques [1,2], car, ils remplissent des fonctions de couche fenêtre optique de type électrode pour minimiser les réflexions à l'interface air-cellule solaire [2], de revêtements pour la protection contre la corrosion [3], de varistors pour la protection contre les fortes intensités de courant [4], etc.

Parmi ces oxydes, le l'oxyde de zinc (ZnO) constitue un matériau de premier choix à cause de ses propriétés exceptionnelles telles que son gap optique direct de 3,3 eV, son énergie excitonique de 60 meV, la plus forte valeur de tous les semiconducteurs susceptibles d'être exploités à l'heure actuelle par l'industrie [2,3], sa stabilité contre la photo-corrosion [4,6], etc. Ces applications intéressantes, en particulier les applications photovoltaïques, exigent que les couches minces fabriquées soient transparentes, conductrices et orientées préférentiellement selon l'axe c. Et comme le degré d'orientation selon l'axe c est en étroite corrélation avec la transparence et la conductivité, le contrôle de l'orientation préférentielle (002) constitue un sujet de recherche. Pour obtenir des couches ZnO texturées selon l'axe c, une variété de techniques de dépôt sont utilisées telles que l'épithaxie par jets moléculaires [3], l'ablation laser pulsé [5], les procédés sol-gel [1,4-9], etc. Dans la littérature, les techniques telles que l'épithaxie par jets moléculaires, l'ablation par laser pulsé sont connues pour être des techniques de dépôt de ZnO à structure cristalline plus améliorée par rapport aux autres [10-14]. Toutefois, ces techniques citées nécessitent des équipements lourds et coûteux [5-9].

Dans ce travail, nous rapportons les résultats du dépôt de l'oxyde de zinc (ZnO) texturé (002) par voie sol-gel via spin-coating qui est une technique connue pour sa simplicité et ses équipements économiques [1,10].

2. Matériel et méthodes

2-1. Préparation des échantillons

Les substrats en verre de lame de microscope sont nettoyés respectivement avec l'acide nitrique à 10%, l'eau désionisée, l'éthanol et l'acétone. Ensuite, ils sont placés dans un bain à ultrasons et enfin séchés sous flux d'air comprimé sec avant d'être gardés soigneusement dans une étuve.

Une solution de volume total 50 cm³ est préparée à partir d'acétate de zinc dihydraté (0,75 mol.L⁻¹), d'isopropanol et de monoéthanolamine (ratio : 1) et portée à un chauffage à reflux à 60°C pendant 2h sous agitation magnétique.

Le dépôt sol-gel se fait à l'aide d'une seringue sur les substrats en verre. Ensuite, le spin-coater est mis en rotation à la vitesse angulaire de 3 000 tr.mn⁻¹ pendant 30 s. Chaque couche subit un pré-recuit thermique pendant 10 mn suivie d'un recuit thermique à 550°C pendant 2 heures.

2-2. Techniques de caractérisation

Les échantillons fabriqués ont été investis par les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse (EDX) et de spectrophotométrie UV-Vis.

3. Résultats et discussion

3-1. Analyse par diffraction de rayons X

Le cliché de diffraction de la couche mince préparée est présenté sur la **Figure 1**. Nous observons la présence d'un seul pic de diffraction très étroit et intense situé à la position $2\theta = 34,5^\circ$ avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) égale à $0,2412^\circ$. En comparant les positions 2θ des pics théoriques de la poudre de ZnO à celles expérimentales, nous identifions la phase de croissance (002) préférentielle suivant l'axe c correspondant à la phase hexagonale wurtzite (groupe P63mc) de ZnO (**JCPDS N° 36-1451**). Aucune phase parasite (pic d'impuretés) n'est observable dans la limite de détection de l'appareil.

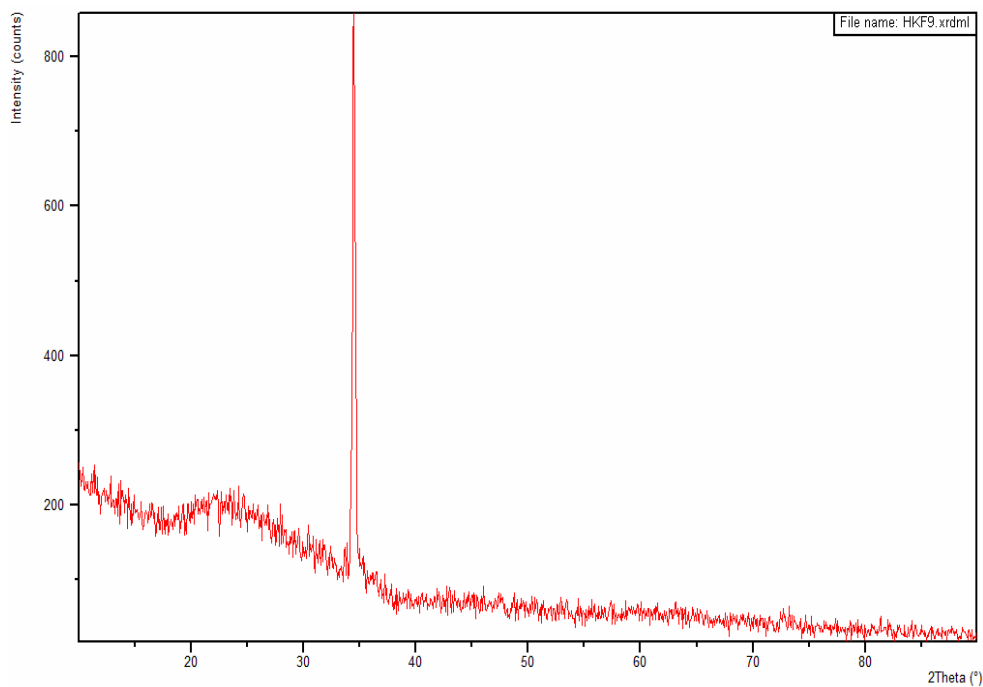


Figure 1 : *Motif de diffraction des rayons X*

Les paramètres de maille a et c sont calculés en utilisant la loi de Bragg [8] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1)$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, θ_{hkl} l'angle d'incidence ou de diffraction de Bragg, λ la longueur d'onde du rayonnement et n l'ordre de diffraction ($n=1, 2, \dots$).

Dans la structure hexagonale wurtzite de ZnO, la distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante [12] :

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

Au premier ordre d'approximation ($n = 1$), on a :

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

Pour l'orientation (002), le paramètre c est défini par :

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{hkl}} \quad (4)$$

De même, le diamètre moyen des cristallites a été calculé en utilisant la formule de Debye-Scherrer [13], à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (002).

$$DMC_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{FWHM \times \cos \theta_{hkl}} \quad (5)$$

Les valeurs des paramètres de maille et de la taille des cristallites sont comparées à celles de la littérature (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Comparaison de nos valeurs avec d'autres travaux.

(hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	Paramètres du réseau		DMC_{hkl} (nm)	Références
			a (nm)	c (nm)		
(002)	34,4	-	0,324982	0,520661	-	JCPDS N° 36-1451
	34,5	0,2412	0,317	0,519	44,48	Nos travaux
	34,6	-	0,315	0,529	38	[10]

3-2. Morphologie des échantillons

La **Figure 2** montre une image MEB obtenue à partir de la couche mince fabriquée. Elle présente une morphologie de surface homogène composée de cristallites de forme hexagonale. Cette surface morphologique est parsemée de grains de tailles variées.

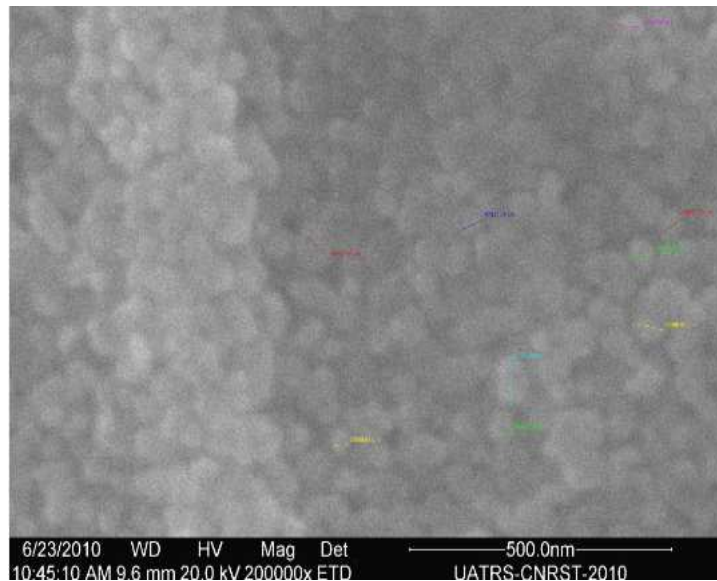


Figure 2 : *Image MEB*

3-3. Microanalyse EDX

L'analyse par Dispersion d'Energie de Rayons X (EDX) a été employée (*Figure 3*).

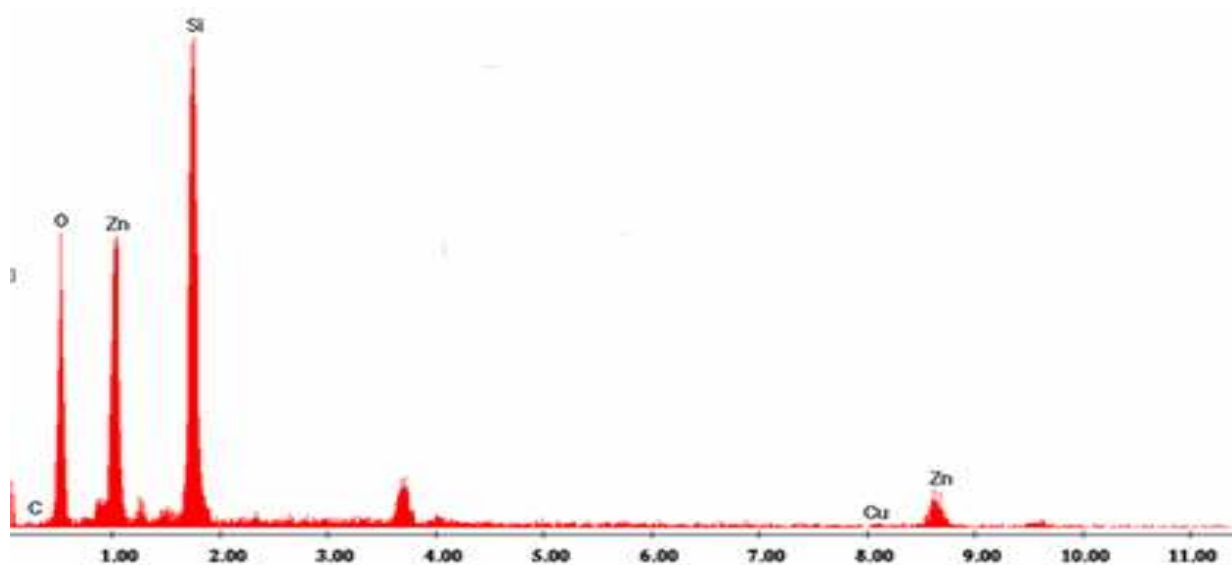


Figure 3 : *Analyse EDX correspondant à la couche mince ZnO préparée*

Les pics associés aux éléments Zn et O sont présents ; des pics parallèles de Mg, Al, Si et Ca sont aussi observés, mais proviennent du substrat sur lequel l'échantillon a été déposé. Les éléments oxygène et zinc sont dans les proportions respectives de 53,63 % et 46,37 %.

3-4. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis

La *Figure 4* représente le spectre de transmittance optique en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 350 nm à 1100 nm.

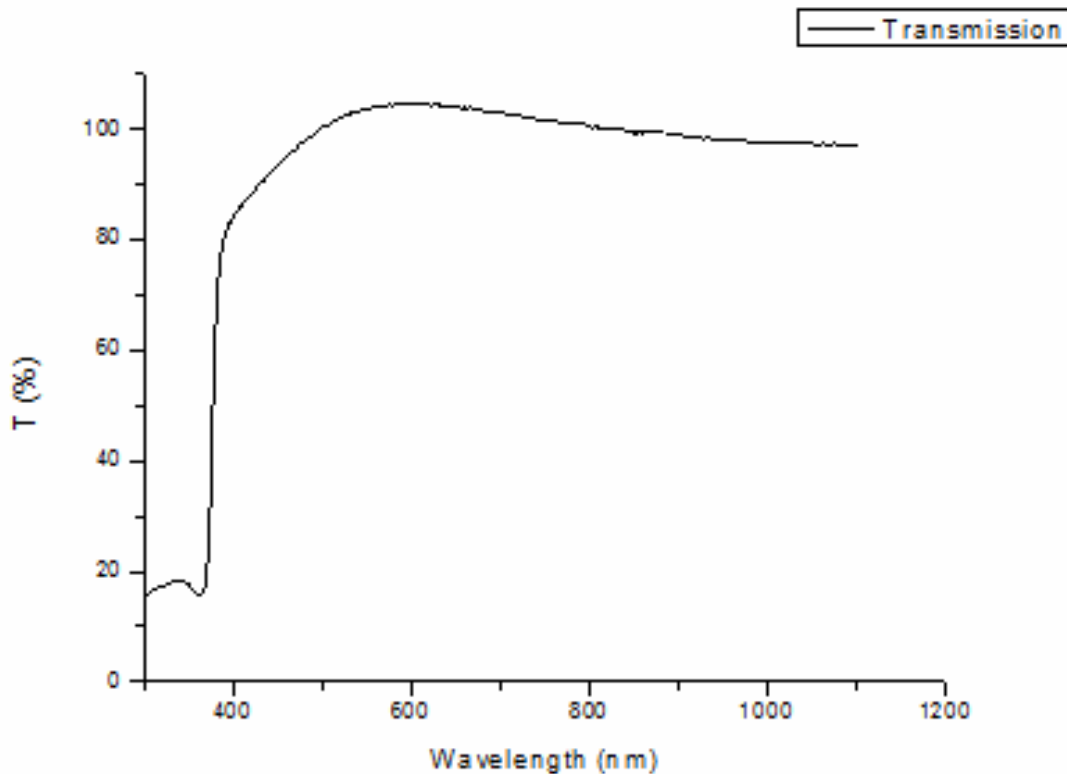


Figure 4 : Spectre de transmission de ZnO texturé (002)

La transmission optique évaluée dans la région du visible avoisine 98%, or pour un semi-conducteur à gap direct tel que ZnO, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) pour une énergie des photons $h\nu$ est défini par l'équation de Tauc [14] :

$$(\alpha \cdot h\nu) = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_g le gap optique et B une constante.

Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir du coefficient de transmission T (%), du coefficient de réflexion R (%) et de l'épaisseur d de la couche mince [14]:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (7)$$

Les variations de α^2 en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique $h\nu$ sont représentées sur la **Figure 5**. Pour des valeurs de α supérieur à 10^4 cm^{-1} , le gap optique E_g est déterminé par extrapolation de la courbe $(\alpha \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$ à la valeur $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$. On en déduit la largeur de la bande interdite, représentée de manière acceptable par la valeur du gap optique, noté E_g qui est proche de 3,29 eV (La valeur couramment adoptée étant 3,28 eV).

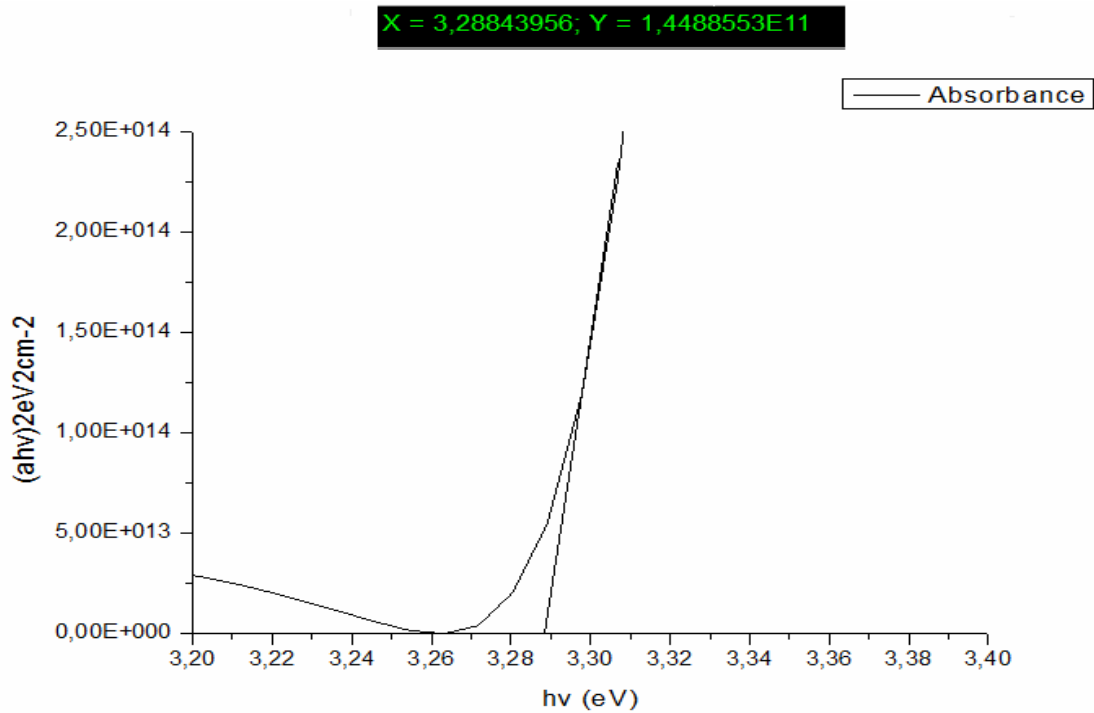


Figure 5 : Caractéristique $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la détermination de E_g

Chaque raie peut être caractérisée par sa position, son intensité, sa forme qui détermine la qualité structurale de la couche mince préparée. Le pic (002) obtenu situé à la position $2\theta = 34,5^\circ$ est décalé de $0,1^\circ$ vers les grands angles par rapport à celui de JCPDS N° 36-1451 ($2\theta = 34,4^\circ$). Ce léger décalage angulaire correspond aux contraintes locales dans les films et aux imperfections instrumentales (notamment la longueur d'onde incidente) [15]. Dans notre cas, la faible valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la rocking curve (002) indiquant la finesse de l'unique pic permet d'affirmer que ces microcontraintes locales sont relativement faibles, voire négligeables et que la qualité cristalline est beaucoup améliorée. Cette observation a été déjà mentionnée dans d'autres travaux de recherche comme une indication qui n'a pas d'effet significatif sur la bonne cristallinité des couches minces de ZnO [16].

La valeur élevée de la taille des cristallites indique l'établissement d'un ordre à plus grande distance avec une diminution de la concentration en défauts structuraux. Aussi, la surface homogène des couches et leur composition chimique proche de la stœchiométrie suggèrent que la mobilité électronique des porteurs de charges est élevée dans les films de ZnO préparés.

La transmittance optique observée dans l'ordre de 98 % (contre 85 % [17] pour une couche mince de ZnO à orientation aléatoire) montre que les couches minces préparées sont transparentes dans la région du visible. Le gap optique déterminé qui avoisine 3,28 eV est plus petit que celui d'une couche mince ZnO à orientation aléatoire (3,35 eV) [17].

5. Conclusion

Ce travail a concerné le dépôt de ZnO texturé (002) par voie sol-gel via spin-coating qui est une technique connue pour sa simplicité et ses équipements économiques.

La DRX a révélé un seul pic de diffraction (002) préférentiel très étroit et intense avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) faible. Les images MEB montrent des micro cristallites composées de grains de forme hexagonale avec une distribution homogène alors que la microanalyse EDX confirme la composition chimique des échantillons (53,63 % pour l'oxygène et 46,37 % pour le zinc). Tous les échantillons ZnO élaborés sont transparents dans la région du visible, à plus de 98 % et le gap optique est déterminé égale à 3,28 eV.

Ces résultats expérimentaux suggèrent que les échantillons préparés possèdent des propriétés structurales et optiques optimales. Ces échantillons sont très prometteurs pour leur utilisation dans les photopiles comme fenêtres optiques de type électrode. Finalement, la voie sol-gel produit des films minces ZnO à structure cristalline adaptée pour les applications optoélectroniques.

Remerciements

Les auteurs remercient l'institut de recherche sur les énergies nouvelles (IREN), de l'Université d'Abobo-Adjamé, le laboratoire de physique des matériaux et applications des énergies renouvelables (LPMAER) de Mohammedia et le CNRST du Royaume du Maroc.

Références

- [1] - CANYUN ZHANG. High-quality oriented ZnO films grown by sol-gel process assisted with ZnO seed layer. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 364–369
- [2] - Y. H. HU, et al., "Studying on the Preparation and Characteristics of Al₂O₃-Based Textured ZnO Thin Films," *The International Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO 2010)*, Chengdu, 19- (21 June 2010), pp. 1-4
- [3] - S. GLEDHILL, et al., Spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2309–2311.
- [4] - M. BOUDERBALA, S. HAMZAOUI, M. ADNANE, T. SAHRAOUI, and M. ZERDALI, Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films, *Thin Solid Films*, , 517(5), (2009) p. 1572-1576
- [5] - Rizwan Wahab, et al., Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1640–1648
- [6] - Z. Q. Zhu, J. Zhou, G. Z. Liu, and Z. G. Ren, *Rare Met.* 27,5 (2008).
- [7] - N. Shakti et al., Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO, *Thin Film Applied Physics Research*, Vol. 2, No. 1, (May 2010)
- [8] - M.E. Fragala and G. Malandrino, Characterization of ZnO and ZnO:Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates, *Microelectronics Journal*, 40(2), (2009) p. 381-384.
- [9] - S. Gledhill, et al., Spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2309–2311
- [10] - Nanda Shakti, P.S.Gupta. Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film, *Applied Physics Research*, Vol. 2, No. 1, (May 2010)
- [11] - W. Zaleszczyk, K. Fronc, E. Przewdzieck, E. Janik, A. Presz, M. Czapkiewicz, J. Wrobel, W. Paszkowicz, L. Kalopotowski, G. Karczewski, and T. Wojtowicz, *Acta Phys. Pol. A* 114, 1451 (2008).
- [12] - X. Wang, J. Sang and Z. L. Wang, "Nanowires and Nanobelt Arrays of Zinc Oxide from Synthesis to Properties and to Novel Devices," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, No. 8, (2007), pp. 711-720

- [13] - M. A. Shah and M. A. Asiri, "Simple Route for Zinc Oxide Nanorods," *International Journal of Nanoparticles* Vol. 2 No. 2, (2009), p. 49
- [14] - N. Daneshvar, et al., Preparation and investigation of photocatalytic properties of ZnO nanocrystals: effect of operational parameters and kinetic study, *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering* 1 (1) (2008) 24–29
- [15] - J. Zhou, Y. D. Gu, P. Fei, W. J. Mai, Y. F. Gao, R. S. Yang, G. Bao, and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 8, 3035 (2008)
- [16] - R. S. Yang, Y. Qin, L. M. Dai, and Z. L. Wang, *Nature Nanotechnol.* 4, 34 (2009)
- [17] - Q. Ahsanulhaq, A Umar and Y. B Hahn, "Growth of Aligned ZnO Nanorods And Nanopencils on ZnO/Si In Aqueous Solution, Growth Mechanism and Structural And Optical Properties," *Nanotechnology*, Vol. 18, No. 11, (2007) p. 115603