

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté des Sciences Exactes

Département de physique



Mémoire de Master
présenté par

HAFED Aimadedine

En vue de l'obtention du diplôme de master en physique
Spécialité : Physique des Matériaux et Nanocomposites

Intitulé

**Synthèse et caractérisation des nanomatériaux
en couches minces de ZnO élaborées par
procédé d'évaporation thermique**

Soutenu le 18/06/2014 devant le jury composé de :

L. HAMMICHE	Président	Maitre Assistant Classe A	UAMB
A. CHELOUCHE	Rapporteur	Maitre de Conférence Classe A	UAMB
S. HASSANI	Co-Rapporteur	Maitre de Recherche Classe B	CDTA
K. LOUZAZNA	Examineur	Maitre de Conférence Classe B	UAMB
A. SOUCI	Examineur	Maitre de Conférence Classe B	UAMB

2013 – 2014

Dédicaces

*à tous ceux que nous aimons
et ceux qui nous aiment*

Remerciements

MERCI à mes parents pour leur patience et leur soutien indéfectible qui m'a été plus qu'indispensable.

Et un grand merci à mes deux encadreurs CHELOUCHE Azedine et HASSANI Salim, qui tout au long de ce travail n'ont cessé de m'encourager et m'orienter vers la bonne voie.

J'adresse mes remerciements au Directeur du Centre de Développement des Technologies Avancées de m'avoir permis d'effectuer mon stage au sein de la structure du CDTA. Je remercie également toute l'équipe de recherche de la division Milieu Ionisé et Laser, ainsi que toute l'équipe de la division Caractérisation en particulier son responsable KHEREDDINE Yazid, qui m'ont accueilli et m'ont offert un cadre bienveillant.

Et un grand merci également à toute ma famille, mes ami(e)s et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, plus particulièrement à mon cher KHETTAL Habib, et la précieuse BOUCHETA Liza.

Sommaire

Introduction	8
1 Nanomatériaux	9
1.1 Nanoparticules	9
1.2 Couches minces	10
1.3 Nanocomposites	11
2 Techniques d'élaboration des nanomatériaux	12
2.1 Dépôt en phase vapeur	12
2.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	13
Avantages et inconvénients du procédé CVD	13
2.1.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	14
dépôt par pulvérisation cathodique-PC	15
Dépôt par évaporation thermique	15
3 Evaporation thermique par effet Joule	16
3.1 L'Évaporateur thermique	16
3.2 Processus d'évaporation	17
3.3 Le transfert de chaleur	18
3.4 Condensation et croissance	19
4 Matériaux étudiés	21
4.0.1 L'oxyde de Zinc (ZnO)	21
4.0.2 Oxyde de Zinc déposé par évaporation thermique	22
5 Méthodes de caractérisation	24
5.0.3 Caractérisation par Profilomètre	24
5.0.4 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis	24
5.0.5 Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	25
5.0.6 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	26
Principe :	26
5.0.7 Mesures par Nanoindentation	27

6	Procédure Expérimentale	29
6.1	Matériels et produit utilisés	29
6.1.1	Évaporateur thermique résistif :	29
6.1.2	Substrats :	30
6.1.3	Précurseurs :	30
6.2	Manipulation	31
6.2.1	Les dépôts des couches minces avec procédé d'évaporation thermique	31
	Premier dépôt (dépôt de référence) :	31
	Deuxième dépôt :	33
	Troisième dépôt (avec Nickel) :	33
	Quatrième dépôt :	33
	Cinquième dépôt (avec Aluminium :	33
	Remarques	33
6.2.2	Traitement thermique des couches minces	34
6.2.3	Caractérisation des échantillons	34
	Mesures par Diffraction des Rayons X (DRX)	34
	Mesures par Spectrophotométrie UV-Visible	35
	Mesures par Profilométrie	35
	Mesures par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	36
	Mesures par la technique des quatre pointes	36
	Mesures par Nano-indentation	37
6.3	Résultats et Discussions	37
6.3.1	Propriétés structurales	40
6.3.2	Morphologie de surface	45
6.3.3	Propriétés optiques et électriques	47
6.3.4	Propriétés mécaniques	49
	Conclusion	52

Table des figures

2.1	Schéma descriptif de la pulvérisation cathodique [1].	15
3.1	Schéma descriptif de l'évaporation par effet Joule	16
3.2	Modèle de l'oscillateur simple.	17
3.3	(a) Condensation en couche, (b) Condensation en goutte à goutte.	20
4.1	Les structures cristallines possibles de ZnO. (a) type Zink-blende cubique. (b) type Wurtzite hexagonale : la maille primitive est représentée par des lignes verts [2].	21
4.2	Nombre de publications par année, sur les nanostructures des différents oxydes métalliques et semi-conducteurs. Source : SCOPUS [3].	22
4.3	Nombre de publications par année, sur le ZnO en fonction du type de nanostructuration. Source : SCOPUS [3].	22
4.4	Spectre de transmission des couches minces de ZnO élaborées par évaporation thermique [4].	23
5.1	Schéma descriptif d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur.	25
5.2	Comportement d'un faisceau de rayon (X) dans un cristal selon la loi de Bragg.	26
5.3	Principe du Microscope Électronique à balayage-MEB [5].	27
5.4	Principe d'un nanoindenteur.	27
5.5	Géométries de différents indenteurs : (a) sphérique, (b) conique, (c) Vicker, (d) Berkovich.	28
6.1	(a) l'évaporateur thermique résistif , (b) l'enceinte de l'évaporateur.	30
6.2	Spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre ZnO utilisée comme précurseur.	31
6.3	L'évolution de la création du vide en fonction du temps.	32
6.4	Diffractomètre Bruker D8 Advance.	35
6.5	spectrophotomètre Safas Monaco UV mc^2	35
6.6	Profilomètre Veeco Dektak 150.	36
6.7	Microscope Électronique à Balayage JEOL JSM-6360LV.	36
6.8	Testeur de nanodureté CSM instruments Nano-Hardness Tester.	37
6.9	Couches minces obtenues avant et après traitement thermique (dépôt 1, 2 et 3).	38

6.10	Processus d'évaporation du ZnO-Ni(Al).	39
6.11	Couche minces obtenues avant et après traitement thermique (dépôts 4 et 5).	40
6.12	Spectre DRX des couches minces (a) ZnO (1 ^{er} dépôt), (b) ZnO (4 ^{me} dépôt).	41
6.13	Spectre DRX des couches minces de ZnO/Ni (3 ^{me} dépôt).	42
6.14	Spectre DRX des couches minces de ZnO/Al (5 ^{me} dépôt).	43
6.15	Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.	45
6.16	image MEB de la surface des couches minces de ZnO traitées à 600°C.	45
6.17	Image MEB de la surface des couches minces de (a) (b) ZnO TT600°C, (c) ZnO/Ni, (d) ZnO/Ni TT450.	46
6.18	Spectre de transmission Uv-Visible des couches minces (a) ZnO (1 ^{er} dépôt), (b) ZnO (2 ^{me} dépôt), (c) ZnO/Ni (3 ^{me} dépôt), (d) ZnO (4 ^{me} dépôt), (e) ZnO/Al (5 ^{me} dépôt), (f) comparaison à TT400 du ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al.	47
6.19	Courbes de nano-dureté en fonction de la températures de recuit du (a) ZnO, (b) ZnO/Ni, (c) ZnO, (d) ZnO/Ni, (e) comparaison du ZnO/Ni et ZnO/Al. (f) Nano-dureté et le module de Young des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al en fonction de la température de recuit.	51

Liste des tableaux

2.1	Quelques méthodes CVD avec leurs caractéristiques [1].	14
6.1	Tableau descriptif des conditions du traitement thermique sur les couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al.	34
6.2	Tableau descriptif des dépôts effectués.	37
6.3	Température d'évaporation et densité des matériaux utilisés.	38
6.4	Épaisseurs des couches minces obtenues.	39
6.5	Taille des cristallites des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al pour les différentes températures de recuit.	44
6.6	Gap optique des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al suivant différentes températures de recuit.	48
6.7	Résistivité des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al, mesurée par la technique des quatre pointes.	49

Introduction

L'OXYDE de zinc (ZnO) est un composé de type oxyde naturel dont la source est les minéraux rares de zincite, qui se cristallise dans la structure wurtzite hexagonale $P6_3mc$. Le minéral zincite est découvert en 1810 par Bruce à Franklin (New Jersey, États-Unis) [6]. Le ZnO fait l'objet d'une étude intensive en raison de l'importance du large domaine de ses applications (les contacts conducteurs transparents, les détecteurs de gaz, matériaux luminescents ...) [7], ainsi que sont faible coût, son abondance, sa non-toxicité, et de ses nombreuses propriétés uniques (grande stabilité thermique, piézo-électricité ...) [8]. Le ZnO est un semi-conducteur à large gap ($E_g=3.37$ eV à température ambiante) [9], avec une structure Wurtzite similaire à celle du GaN [7]. Dans son état intrinsèque, le ZnO est un semi-conducteur de type-n [8].

De nombreuses techniques sont utilisées pour élaborer les couches minces de ZnO (CVD, PVD, MBE, Sol-gel, ...). La méthode d'évaporation thermique se distingue par sa simplicité, son faible coût, sa capacité de dépôt de couches sur de petites ou de larges surfaces ; ainsi que la production de formes diverses sur tout type de substrats. Paradoxalement, on a constaté qu'il existe très peu d'études sur le dépôt de couches minces de ZnO par le procédé d'évaporation thermique. Le présent travail s'intéresse d'avantage à l'effet de la température de recuit des couches minces de ZnO élaborées par procédé d'évaporation thermique à partir d'une poudre de ZnO et l'incorporation de catalyseurs (Ni et Al). Les propriétés structurales, optiques, électriques et mécaniques sont discutées.

NANOMATÉRIAUX

UN nanomatériau est constitué de nano-objets, dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres, qui présentent des propriétés spécifiques à cette échelle. Ces nano-objets peuvent prendre la forme de particules (0D), fibres, tiges ou tubes (1D) ou de rubans (2D). L'apparition de ces matériaux a été largement encouragée par les progrès des méthodes d'observation et de caractérisation. Le développement des nanomatériaux passe encore par la résolution de nombreux défis sur les plans scientifique et technique : compréhension et maîtrise des mécanismes fondamentaux à l'échelle nanométrique, procédés de fabrication, ou encore l'impact sanitaire. Les nanomatériaux sont soit nanostructurés en surface et constituent des éléments de revêtements de surface comme dans le cas des couches minces nanostructurées, ou alors en volume où les nanomatériaux sont les éléments de matériaux massifs dont la structure intrinsèque nanométrique (porosité, réseau nanocristallin ...) leur accorde des propriétés physiques particulières, comme dans le cas des nanocomposites.

1.1 Nanoparticules

Dans les nanotechnologies, une particule est définie comme un petit objet qui se comporte comme une unité complète en termes de son transport et de ses propriétés. Elle est classée en particule fine de taille comprise, entre 100 et 2500 nm, et en particule ultrafine de taille comprise entre 1 et 100 nm comme le cas de nanoparticules. En raison de leurs taille, ces dernières peuvent présenter des propriétés qui diffèrent sensiblement de celles observées dans des microparticules ou dans des matériaux massifs, à mesure que le pourcentage d'atomes à la surface d'un matériau devient plus important. Les nanoparticules sont d'un grand intérêt scientifique car elles représentent un pont entre les matériaux massifs et des structures atomiques ou moléculaires.

Le confinement quantique se manifeste par la résonance de plasmons de surface dans le cas des particules métalliques et par le superparamagnétisme dans le cas des matériaux magnétiques. Ce confinement quantique est dû à la réduction de la taille (<10 nm) des cristaux semi-conducteurs en nanoparticules. En réduisant une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient respectivement des films, des fils, puis des pointes quantiques (Quantum Dots, QD). Dans les boîtes quantiques, l'énergie ne varie plus de manière continue (varie de façon discrète) en raison de la discrétisation de celle-ci à l'échelle nanométrique. C'est cette pro-

priété des boîtes, ressemblant à des atomes artificiels, qui fait leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications pour lesquelles la largeur de la bande interdite peut être adaptée en fonction de la taille du nanocrystal. Cette propriété qui peut être exploitée pour absorber ou convertir plus de photons va permettre des applications dans l'imagerie médicale, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes lasers. Les boîtes quantiques à base de matériaux tels que CdSe, CdS, CdTe, InAs, et InP sont d'un grand intérêt pour ce type d'applications.

La résonance des plasmons de surface des nanoparticules métalliques permet l'intensification du champ électromagnétique autour de ces nanoparticules et qui peut augmenter notablement le taux de photons absorbés, comme dans les couches photoactives des cellules photovoltaïques organiques. Le spectre d'absorption optique de dépôts de nanoparticules métalliques est modifié par l'oscillation collective des électrons engendrée par le champ électromagnétique incident. Les nanoparticules métalliques sont donc d'un grand intérêt pour leurs propriétés optiques, ainsi que pour les propriétés catalytiques particulières et excellentes.

1.2 Couches minces

Les couches minces nanostructurées (CMNs) sont définies comme un assemblage de nano-objets où au moins deux dimensions de ces nano-objets sont également réduites. Les propriétés de ces couches sont modifiées par rapport aux matériaux massifs dont elles sont constituées.

Les couches minces nanostructurées considérées comme un domaine clé pour le développement de nanoscience. Elles offrent d'énormes possibilités d'avancées en optique, électronique et optoélectronique. D'un point de vue scientifique, ils incorporent de nombreux défis et opportunités couvrant les concepts, les modèles, la croissance, la structure et la caractérisation. Les technologies qui dépendent de CMNs comprennent la photonique et la plasmonique pour le traitement de l'information et des communications émergentes ; semi-conducteurs et l'électronique moléculaire, en affichage et l'éclairage ; la bio-détection moléculaire, les thérapies médicales avancées, le diagnostic et l'imagerie, les grands écrans, les énergies renouvelables et le stockage de l'énergie.

Diverses nanostructures, telles que les nanofils, nanotubes, nanorods et les nanoparticules, sont prévues pour être intégrées dans les composants de télécommunication et dans les microprocesseurs du futur, conduisant à des systèmes de communication et d'information plus puissants.

Une variété de matériaux sous forme de CMNs ont été synthétisés par divers techniques telles que la famille des oxydes métalliques nanostructurés comme l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde d'étain (SnO₂), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de zirconium (ZrO), l'oxyde de fer (Fe₃O₄), l'oxyde de magnésium (MnO₂), l'oxyde de cérium (CeO₂), l'oxyde de niobium (Nb₂O₅), l'oxyde de praséodyme (Pr₂O₆) ... Il y a aussi la famille des semi-conducteurs comme du Silicium(Si), du Carbon(C), du Nitrure de galium(GaN), du

l'Arsenic de galium (GaAs), du Nitrure d'Aluminium, du Sulfate de cadmium (CdS), et du sélénure de cadmium. Tous ces matériaux ont été utilisés pour des applications diverses.

1.3 Nanocomposites

Dans ce cas, les nanobjets sont incorporés ou produits à l'intérieur d'une matrice, pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés physiques de cette matrice. Les propriétés spécifiques des nanomatériaux sont multiples : physiques, magnétiques, mécaniques, optiques, électriques, chimiques, thermiques et tribologiques. Ces propriétés spécifiques découlent notamment de deux caractéristiques des nanobjets, conséquences de leur très faible taille : la quasi-absence de défauts et le fort rapport entre les dimensions de surface et de volume.

TECHNIQUES D'ÉLABORATION DES NANOMATÉRIAUX

LES techniques d'élaboration des nanomatériaux sont nombreuses et variées, incluant d'anciennes techniques et de récentes techniques de nano-fabrication ou de nano-synthèse. On distingue deux approches pour la fabrication des nanomatériaux ou des matériaux nanostructurés : top-down (Haut-Bas) et bottom-up (Bas-Haut).

L'approche top-down regroupe les anciennes techniques de fabrication, et l'approche bottom-up concerne l'auto-assemblage des atomes et des molécules en nanostructures. L'approche top-down exploite habituellement un ou plusieurs de ces mécanismes d'élaboration : le dépôt, la lithographie ou la gravure. On peut citer les procédés de fabrication par dépôt physique ou chimique, réalisés sous vide ou dans une solution chimique, à basse ou à haute température, comme la pulvérisation ionique ou réactive (PVD), la PECVD, l'évaporation, bain chimique, l'électrodéposition, spray, sol-gel, la gravure ionique, la gravure chimique et la lithographie. Parmi tous ces procédés, les procédés plasma offrent un meilleur contrôle des propriétés des nanostructures créées. Dans un plasma, des ions, des électrons et des photons interagissent également avec la surface de l'échantillon. Dans le traitement plasma, l'échantillon est, en général, polarisée négativement par rapport au plasma au moyen d'une alimentation externe, les ions positifs jouent un rôle très important dans les interactions de surface par plasma. L'apport de l'énergie des ions à la surface peut aider les réactions chimiques et de désorption des espèces faiblement volatiles, ou induire la pulvérisation cathodique directe. Les deux plasmas à basse température et thermique sont utilisés dans les nanotechnologies, chacun avec ses avantages et ses nombreuses applications. Les plasmas thermiques ont été initialement associés à la découverte de quelques-unes des nanostructures clés : le fullerène et les nanotubes. La découverte du fullerène a été faite, dans la poussière créée par les plasmas d'arc.

2.1 Dépôt en phase vapeur

Un dépôt élaboré par PVD (dépôt physique en phase vapeur) ou CVD (dépôt chimique en phase vapeur) est un revêtement mince (de quelques nanomètres à environ 10 micromètres d'épaisseur), réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ($< 10^{-1}$ mbar).

D'une façon générale, cette technique fait appel à trois composantes :

- une source : Il s'agit de l'endroit où le matériau à déposer (ou l'un de ses composants) est placé : creuset, plaque métallique, bouteille de gaz, ...C'est le lieu du phénomène physique de base (la dispersion de cet élément sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur).
- un substrat : Il s'agit de la pièce à revêtir (couvrir). C'est ici qu'intervient le phénomène de condensation. La matière issue de la source, pure ou recombinaison, vient se fixer pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.
- un milieu : Il s'agit de tout ce qui est compris entre la source et le substrat. C'est le siège du phénomène de transfert de matière. Cela peut être aussi le lieu de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les Dépôts Chimiques en Phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur :

CVD : elle résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule.

PVD : elle est produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation, ...)

2.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Ce procédé CVD (chemical vapor deposition) regroupe plusieurs techniques de dépôts à l'état vapeur ou gazeux. Il peut être défini comme le dépôt d'un solide sur une surface chauffée par une réaction chimique dans une phase vapeur.

Le procédé CVD est un processus isotrope (omnidirectionnel). Les dépôts élaborés par le CVD sont théoriquement denses, uniformes, et présentent une bonne adhérence avec des microstructures contrôlées [1].

Le CVD permet le dépôt de plusieurs types de matériaux (la plupart des métaux, ainsi que de nombreux matériaux non-métalliques comme le Carbone, Silicium, les Oxydes,...).

Dans beaucoup d'applications, le CVD est en concurrence directe avec le PVD (dépôt physique en phase vapeur). Cependant, ces deux procédés sont aussi utilisés en combinaison, comme le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (Plasma-Enhanced CVD), ou la pulvérisation cathodique (activated sputtering) [10].

Avantages et inconvénients du procédé CVD

Le CVD possède de nombreux avantages, on peut citer :

- Il n'est pas limité (réservé) à un dépôt ligne directe source-substrat qui est une caractéristique générale concernant de nombreux procédés PVD (évaporation, pulvérisation cathodique, ...)
- Le procédé CVD est compétitif et dans certains cas moins coûteux que le procédé PVD.
- Le procédé CVD ne nécessite pas particulièrement la création d'un vide poussé.

Le CVD, malgré toutes ces qualités, présente des inconvénients dont le problème majeur consiste à la nécessité d'une température de dépôt élevée qui dépasse les 600 °C. Cela conduit à l'instabilité thermique de nombreux substrats. Cependant, le développement du plasma CVD (PCVD) et le métallo-organique CVD (MOCVD) compensent partiellement ce problème.

L'autre inconvénient réside dans l'utilisation des précurseurs à des pressions élevées qui sont souvent dangereux et extrêmement toxiques. Les sous-produits issus des réactions sont aussi toxiques, et qui doivent être évacués (ou neutralisés), ce qui désavantage l'aspect économique de ce procédé.

Le procédé CVD contient plusieurs techniques qui distinguent par les réactions chimiques utilisées et les conditions de dépôt. Le tableaux 2.1 résume quelques méthodes avec leurs particularités [10].

Techniques CVD	caractéristiques majeurs	température du dépôt du substrat (°C)	pression (Torr)
CVD conventionnel	Revêtement unidirectionnel d'une grande variété de formes et de tailles	100 torr-1 atm	350-1600
MOCVD (Métalorganique CVD)	Température de dépôt moins importante avec l'utilisation d'un précurseur métallorganique	200-800	10^{-3} torr-1 atm
PACVD (Plasma assisted) CVD	Température du substrat moins importante	200-800	10^{-3} -10 torr
LCVD (laser CVD)	zone de revêtement localisée sur une surface sans chauffage	200 - 1000	100 torr-1 atm

TABLE 2.1 – Quelques méthodes CVD avec leurs caractéristiques [1].

2.1.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition) est utilisé pour l'élaboration des couches avec différentes épaisseurs, et cela même avec des précurseurs indépendants. Avec cette technique, il est pratiquement possible de déposer n'importe quel solide à l'exception de certains polymères, sur n'importe quel autre solide (substrat).

Les dépôts physiques en phase vapeur sont essentiellement : la pulvérisation cathodique-PC et l'évaporation thermique.

dépôt par pulvérisation cathodique-PC

La pulvérisation cathodique ou sputtering repose sur le principe de la pulvérisation. Ce principe consiste en un bombardement de la surface d'un solide de quelques centimètres carrés par des ions incidents de gaz rares (comme l'Argon) avec des pressions de 0.133 à 13.33 Pa et une ddp de 500 V [1].

L'intérêt de ce bombardement est l'évaporation du matériau cible placé sur un porte-cible qui peut contenir plusieurs cibles différentes capables de tourner afin de permettre leurs évaporation successives. Ce processus exige un transfert d'énergie des ions incidents vers les atomes de la cible. L'un des principaux inconvénients de la pulvérisation est son coût relativement élevé. Cependant, la technique présente des avantages comme l'obtention d'importantes vitesses de dépôt avec un taux d'évaporation élevé (des épaisseurs de l'ordre du micromètre) [5].

L'application de la pulvérisation est très utilisée dans l'industrie, notamment l'industrie automobile : recouvrement de vitrage, et élaboration des multi-couches métalliques.

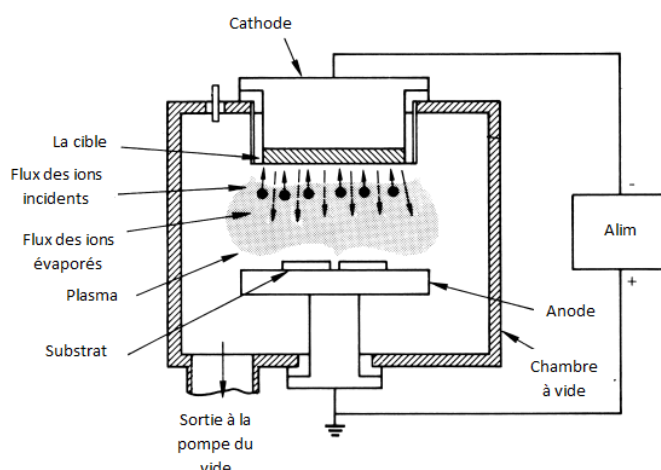


FIGURE 2.1 – Schéma descriptif de la pulvérisation cathodique [1].

Dépôt par évaporation thermique

L'évaporation thermique est obtenue par le chauffage d'un matériau déposé dans un creuset, soit par effet Joule, par un canon à électrons ou par laser.

Des variantes de l'évaporation thermique existent, on peut citer l'ALE (atomic layer epitaxy), l'AMBE (accelerated MBE), IVD (ionized vapour deposition), ICB (ionized clusterbeam deposition), et l'épitaxie par jets moléculaires (molecular beam epitaxy MBE) qui nécessite la création d'un ultravide.

EVAPORATION THERMIQUE PAR EFFET JOULE

DANS cette méthode, le matériau à déposer est en phase solide ou liquide. Le processus d'évaporation requiert une énergie thermique pour sa transformation vers la phase vapeur. L'évaporation peut se faire suivant deux processus :

- La sublimation : le solide se transforme directement en l'état vapeur par effet thermique.
- La vaporisation : le liquide se transforme en vapeur par effet thermique.

La vapeur par sa nature, se dirige en flux vers la chambre qui contient les substrats et va se condenser sur ces substrats ayant des températures inférieures à celle de la source d'évaporation [11].

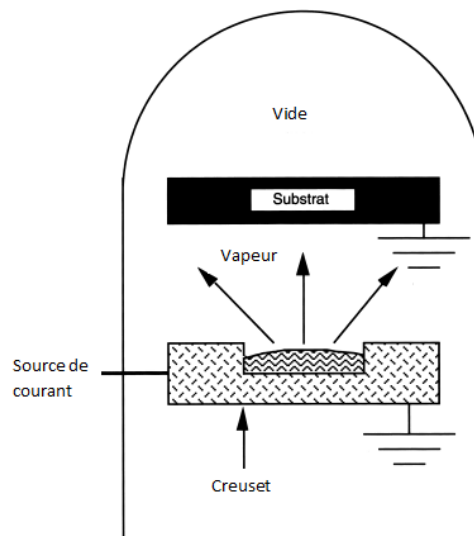


FIGURE 3.1 – Schéma descriptif de l'évaporation par effet Joule

3.1 L'Évaporateur thermique

La fonction de l'évaporateur peut être décrite en trois éléments majeurs : transfert de chaleur, séparation vapeur-liquide et utilisation efficace de l'énergie.

Les éléments principaux de l'évaporateur sont :

- L’enceinte de dépôt : c’est une chambre capable de résister à de hautes températures et pressions. Elle contient le creuset, un porte substrat.
- Les pompes à vide : Plusieurs types de pompes existent dont le choix dépend de la qualité du vide désirée. Pour avoir un vide primaire, des pompes mécaniques sont utilisées. Cependant, la création d’un vide secondaire requiert l’utilisation d’autres type de pompes plus puissantes (pompe à diffusion, pompe turbomoléculaires, ...).
- Une source d’évaporation : elle permet de contenir le matériau (précurseur) et de le chauffer à haute température. Plusieurs types de sources existent :

Chauffage par résistance : ce type de chauffage se distingue par trois types de résistances (filament, nacelle, creuset).

Chauffage par Haute Fréquence (HF) : Le matériau est placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est entouré par un fil en cuivre parcouru par un courant alternatif haute fréquence (HF). Un champ magnétique est alors créé, induisant un courant électrique dans le matériau (métal) à évaporer, ce qui entraîne son échauffement.

Chauffage par bombardement électronique (B.E) : le chauffage du matériau est réalisé par un bombardement électronique issu d’un canon à électrons.

Le fonctionnement d’un évaporateur thermique comporte trois phases :

- Création du vide dans l’enceinte de dépôt (10^{-4} Torr).
- L’évaporation du matériaux en chauffant un creuset à haute température (par effet Joule).
- Condensation de la vapeur sur le substrat.

3.2 Processus d’évaporation

Le phénomène de la transition de la phase condensée à la phase gazeuse (monoatomique), est expliqué par le modèle de l’oscillateur simple (Figure 3.2). Dans la phase condensée, les atomes sont liés entre eux par des forces de nature électrostatiques et gravitationnelles. Ces atomes vont osciller vont manifester une énergie qui dépend de leurs températures. Dès que l’énergie d’oscillation dépasse l’énergie de liaison, les atomes de surface peuvent se libérer de leur surface [12].

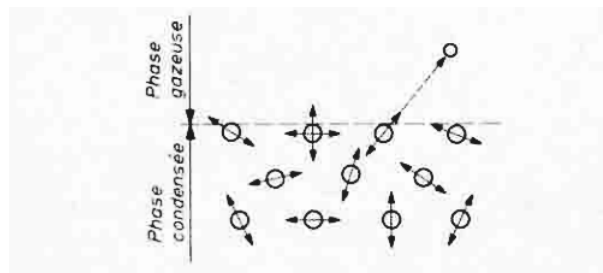


FIGURE 3.2 – Modèle de l’oscillateur simple.

- Direction d’évaporation : Les molécules libérées de la surface sont éjectées dans toutes

les directions. Dans la pratique, un creuset est utilisé pour que les molécules soient émises en majorité dans la direction normale au creuset.

- L'énergie cinétique des molécules évaporées : elle dépend de la température de l'évaporant (T) :

$$E_c = \frac{3}{2}KT \quad [eV] \quad (3.1)$$

avec :

K est la constante de Boltzman ($8.6173324 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$).

- Libre parcours moyen des molécules évaporées : En pratique, le vide créé n'est pas absolu. Des molécules de gaz résiduel (air) existe dans l'enceinte d'évaporation. Ces molécules résiduelles vont altérer la qualité des couches déposées. Le libre parcours moyen d'une molécule évaporée est la distance moyenne parcourue entre deux collisions successives. Cette valeur est inversement proportionnelle à la pression du gaz (pour des pressions raisonnables). Cette distance (λ peut être calculée par la relation (pour l'air à 20°C)) [12] :

$$\lambda = \frac{5 \times 10^{-3}}{P} \quad [m] \quad (3.2)$$

avec :

P est la pression du milieu (Pa).

- Le nombre de molécules (ν) qui tombent sur une unité de surface (substrat) par seconde est donné par la théorie cinétique des gaz [12] :

$$\nu = \frac{1}{4}n\sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \quad [molcule.m^{-2}.s^{-1}] \quad (3.3)$$

avec :

n : le nombre volumique de molécule,

K : constante de Boltzman ($8.6173324 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$),

T : Température absolue (K),

m : masse de la molécule du gaz (g).

3.3 Le transfert de chaleur

Le transfert de chaleur est observé quand un gradient de température existe dans un système, ou quand deux systèmes ayant des températures différentes sont en contact. Ce processus qui implique un transfert d'énergie, ne peut pas être mesuré ou observé directement, mais les effets qu'il produit sont observables et mesurables.

Tous ces phénomènes sont régis par les lois de la thermodynamique.

Le transfert de chaleur entraîne un transfert et une conversion de l'énergie.

D'un point de vu thermodynamique, la quantité de chaleur transférée durant un processus

est égale à la différence entre la variation de l'énergie du système et le travail effectué.

$$Q = \Delta E - W \quad [J] \quad (3.4)$$

avec :

Q est la quantité d'énergie transférée sous la forme de chaleur par trois processus d'échange thermique.

ΔE est la somme des différentes variations d'énergie du système (énergie interne).

W est la partie de l'énergie qui correspond au travail échangé avec le milieu extérieur.

Transfert de chaleur (Creuset-Précurseur) : Ce transfert est assuré par *conduction* d'une partie d'un corps (creuset) à un autre (précurseur) qui est en contact avec lui.

Transfert de chaleur (Creuset-Substrat) : Ce transfert est assuré par *radiation* où des ondes électromagnétiques sont responsables et cela même avec présence d'un vide entre les deux corps. Le transfert de chaleur (creuset-substrat) se fait aussi en partie par *convection*.

3.4 Condensation et croissance

Les molécules du gaz évaporé arrivent sur le substrat avec une énergie cinétique initiale correspondant à la température du creuset.

Le phénomène de condensation et de croissance peuvent s'expliquer de deux manières :

Les molécules se déplacent sur la surface du substrat de façon aléatoire jusqu'à ce que leurs température soit comparable à celle de ce substrat.

Durant la phase de coalescence, les molécules sont piégées dans des sites particulier appelés *sites de nucléation*. Ces sites de nucléation peuvent s'agir de défauts cristallins, impuretés, ...qui possèdent une grande force d'attraction.

Ces points vont ainsi agir comme des germes de croissance avec une croissance préférentielle pour former des *îlots de croissance*[12].

L'autre façon d'expliquer le phénomène intervenant lorsqu'une vapeur se met en contact avec un substrat ayant une température plus basse, la *condensation* se produit [13]. La condensation est le processus du transfert de chaleur (énergie) par convection, conduisant à un changement de la phase vapeur à la phase liquide. Si le liquide couvrit (mouillais) la surface du substrat, une couche fine se formerait. Ce processus est appelé *condensation en couche*, voir figure 3.3b. Et si le liquide ne mouillais pas la surface, des gouttelettes se formeraient et chuteraient sous l'effet de la gravitation d'une façon aléatoire. Ce processus est appelé *condensation en goutte à goutte*, (figure 3.3a).

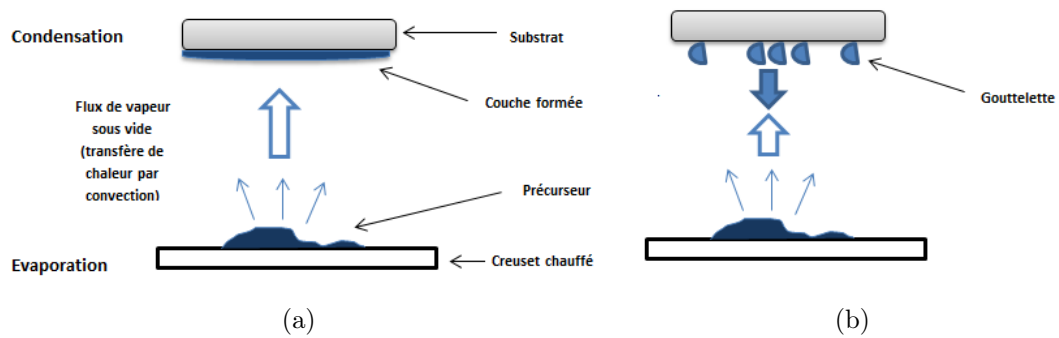


FIGURE 3.3 – (a) Condensation en couche, (b) Condensation en goutte à goutte.

Dans ce processus de condensation en couche, la surface du substrat est noircie par la couche qui augmente en épaisseur en fonction de sa position horizontale en ligne de vision de la vapeur, et de sa position verticale vers la surface du substrat.

Un taux élevé de transfert de chaleur est favorable à la condensation en goutte à goutte, mais pour des temps d'exposition (à l'évaporation) longs, la surface se mouillerait entièrement. Dans ce cas, il est difficile de garder la condensation en goutte à goutte.

MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

4.0.1 L'oxyde de Zinc (ZnO)

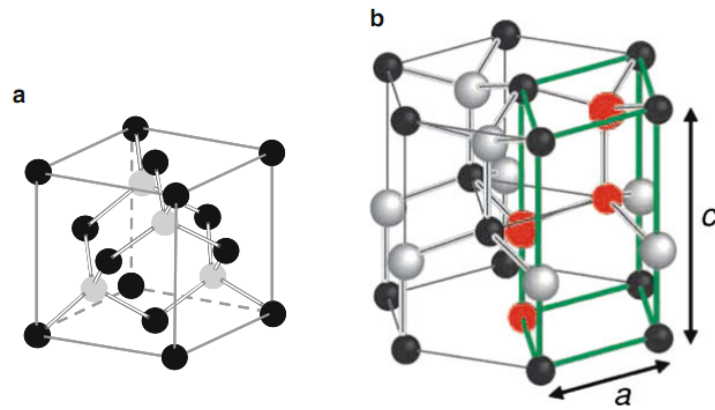


FIGURE 4.1 – Les structures cristallines possibles de ZnO. (a) type Zinc-blende cubique. (b) type Wurtzite hexagonale : la maille primitive est représentée par des lignes verts [2].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé de type oxyde naturel dont la source est les minéraux rare zincite, qui se cristallise dans la structure wurtzite hexagonale $P6_3mc$ [6]. Le ZnO peut se cristalliser dans la structure Zinc-blende cubique seulement avec une croissance épitaxiale sur un substrat de type Zinc-blende [2].

Le ZnO a fait l'objet d'une étude intensive illustrée par un nombre important de publications annuelles (figure 4.2) en comparaison avec d'autres matériaux du même domaine. En effet, le matériau ZnO est un bon candidat pour synthétiser de nombreuses formes variées de nanomatériaux. Au cours de ces dernières années, un intérêt particulier pour la forme nanorod a été observé dans le nombres de publications par année, sur le ZnO en fonction du type de nanostructure (figure 4.3). Cet intérêt pour le ZnO réside dans l'importance du domaine de son application (les contacts conducteurs transparents, les détecteurs de gaz, matériaux luminescents, ...) [14], ainsi que sont faible coût, son abondance, sa non-toxicité, et de ses nombreuses propriétés uniques (grande stabilité thermique, piézo-électricité, transmittance dans le visible ...) [15].

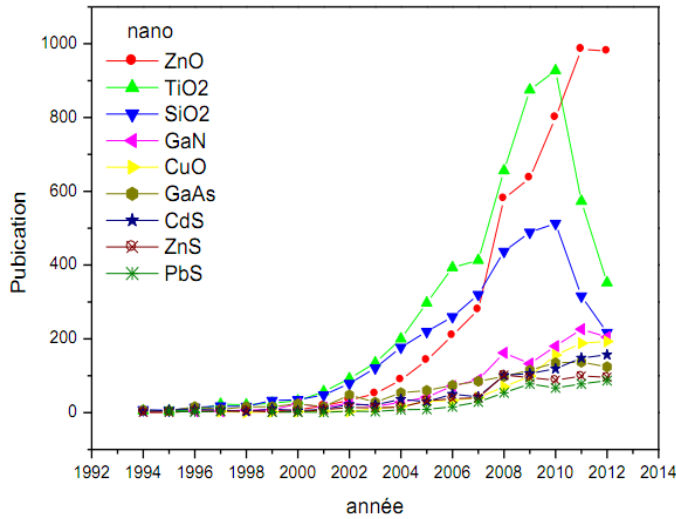


FIGURE 4.2 – Nombre de publications par année, sur les nano-structures des différents oxydes métalliques et semi-conducteurs. Source : SCOPUS [3].

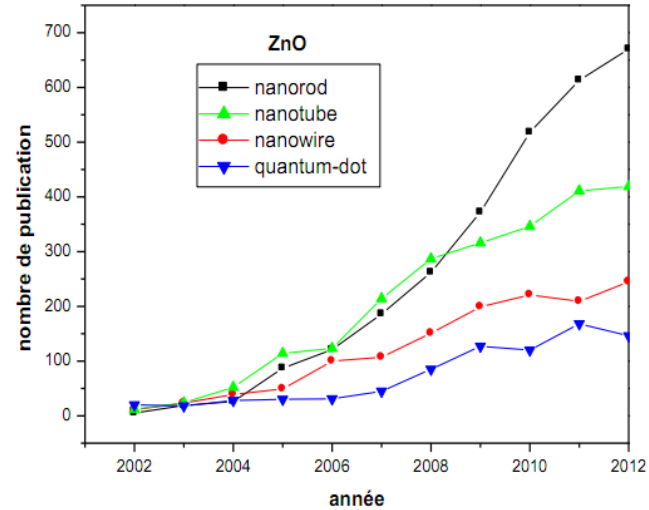


FIGURE 4.3 – Nombre de publications par année, sur le ZnO en fonction du type de nanostructuration. Source : SCOPUS [3].

À l'état du massif, le ZnO est un semi-conducteur à large gap optique ($E_g^{massif}=3.37$ eV à température ambiante) [16] et une grande énergie de liaison excitonique (60 MeV), avec une structure Wurtzite similaire à celle du GaN [17]. Dans son état intrinsèque, le ZnO est un semi-conducteur de type-n dont la conductivité (type-n) peut être augmentée avec dopage en aluminium (Al) [15].

Une des propriétés intéressantes du ZnO apparaît quand il est sous tension électrique, cela provoque une déformation statique de la maille qui réduit sa symétrie cristalline. Ce comportement d'une réduction de symétrie sous l'effet de polarisations électriques est connu par l'effet Piézo-électrique, qui est une propriété très utilisée dans différentes applications du ZnO et de ses alliages.

De nombreuses techniques sont utilisées pour élaborer les couches minces de ZnO, dont la méthode d'évaporation thermique qui est largement utilisée, en raison de sa capacité de dépôt des couches sur des surfaces de différentes tailles (petites et grandes).

4.0.2 Oxyde de Zinc déposé par évaporation thermique

En comparaison avec d'autres techniques de dépôt, très peu de travaux sur l'élaboration de couches minces de ZnO par le procédé d'évaporation thermique ont été réalisés. On citera quelques travaux trouvés au cours de notre recherche sur ce sujet.

Hasim et al [18] ont synthétisé des couches minces de ZnO sous différents taux d'Oxygène (1,6 à 10 %) avec le procédé d'évaporation thermique à une température de 900°C. Une poudre de Zinc (Zn) a été utilisée comme précurseur et aucun catalyseur ou additif n'a été utilisé.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO a montré une

bonne cristallinité, dont tous les pics étaient indexés à une structure hexagonal wurtzite. L'analyse au MEB a montré différentes morphologies en fonction du taux d'oxygène appliqué. En comparaison avec les autres résultats des différents taux d'oxygène, le plus large gap a été obtenu pour un taux d'oxygène correspondant à 1.6 % avec une valeur de 3.69 eV. La croissance des nanostructures de ZnO a été réalisée par la technique dite VS (vapeur-solide). Les atomes de Zinc (Zn) se combinent avec ceux de l'oxygène (O) pour former des molécules de ZnO. Ensuite, ce gaz de ZnO est déposé sur les substrats, ce qui forme des microstructures ou nanostructures.

M.G. Faraj et al [4] ont effectué sous vide ($3 \cdot 10^{-5}$ Torr) un dépôt de couches minces ZnO sur des substrats en verre à partir d'une poudre de Zinc (Zn). Le spectre de transmission obtenu (Figure 4.4) a montré une transmission élevée dans la région du visible (400 à 800 nm). La transmission moyenne de la couche déposée sur verre est de l'ordre de 86 %. L'énergie du gap a été calculée à partir du spectre de transmission avec une valeur de 3,45 eV. Une faible résistivité électrique de ces couches minces de ZnO a été mesurée ($2,682 \cdot 10^{-4} \Omega.cm$).

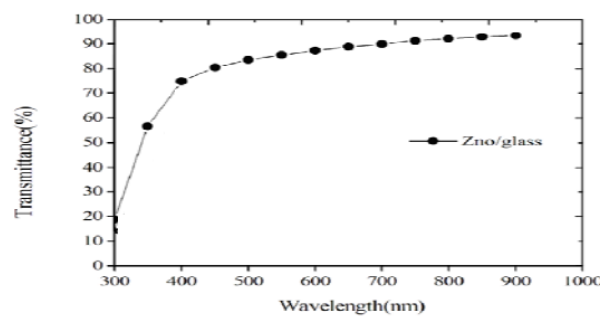


FIGURE 4.4 – Spectre de transmission des couches minces de ZnO élaborées par évaporation thermique [4].

N. Bouhssira et al [19] ont effectué un travail expérimental similaire à celui réalisé dans notre expérience. Il ont réussi à élaborer des couches minces de ZnO par procédé d'évaporation thermique à partir d'une poudre de ZnO utilisée comme précurseur. Les couches minces obtenues étaient d'une couleur marron foncé, riche en Zinc (Zn) avec une faible transmission. Une étude de l'effet de la température du traitement thermique (entre 100 et 400) a été faite. Les mesures par DRX ont montrés une structure hexagonale du ZnO avec quatre directions (002), (100), (101) et (102). Aucun effet sur la structure des échantillons traités sous des températures de 100 et 200°C n'a été observé. A partir d'un traitement thermique de 300°C, les pics de Zn disparaissaient pour laisser apparaître les pics de ZnO sans aucune orientation préférentielle. Il a été observé que la conductivité électrique diminue en fonction de la température du traitement thermique. Le spectre de transmission a montré une amélioration de 15% pour les échantillons non traités thermiquement vers 80%. L'énergie du gap obtenue à partir du spectre de transmission augmente en fonction de la température du traitement thermique.

MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

5.0.3 Caractérisation par Profilomètre

Le profilomètre est un instrument de haute précision servant à analyser la topographie et la rugosité des surfaces. La résolution de cet appareil est inférieure à celle de l'AFM mais les surfaces analysées peuvent avoir un fort relief (jusqu'à 1 mm).

Les profilomètres sont à leur origine dotés d'une pointe très fine en diamant qui lit l'altitude lorsqu'on la déplace le long de la surface. Ce principe est toujours très utilisé, mais il est aujourd'hui complété par nombre de dispositifs optiques.

Pour faire la mesure, une pointe balaie lentement la surface à analyser, alors que la déflexion verticale est mesurée en continu. Ces données permettent de générer une image de la topographie de l'échantillon en 2D et en 3D.

5.0.4 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis

La spectrophotométrie (UV/Visible) est basée sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert :

$$A = Lc\varepsilon \quad (5.1)$$

Avec :

A : absorbance (sans unité),

L : longueur du trajet optique dans le milieu (cm),

c : concentration en espèces absorbantes (cm^{-3}),

ε : coefficient d'absorption ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Cette méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont les dérivés obtenues par voie de réactions chimiques présentant ce type d'absorption.

L'absorption dans le domaine (UV/visible) est due au passage d'un niveau d'énergie élec-

tronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation. Au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure.

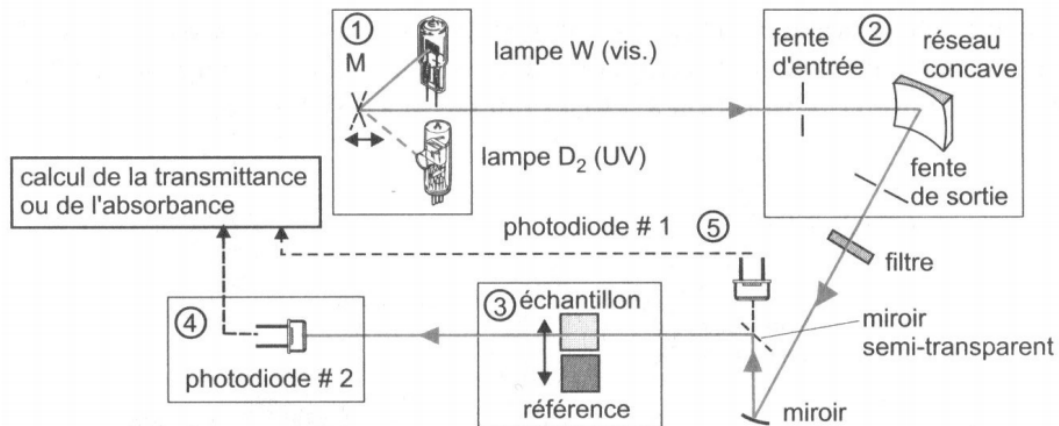


FIGURE 5.1 – Schéma descriptif d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur.

5.0.5 Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes qui forment des mailles. Ces mailles possèdent chacune des paramètres propres bien définis (longueur, angle). On peut donc identifier les éléments selon leurs mailles. On peut aussi associer à chaque cristal une famille de plans réticulaires. Ces plans sont caractérisés par leurs orientations, leurs distances (d), et le nombre de leurs plans équivalents. Exposés à un faisceau monochromatique de rayon X, ces plans se comporteront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin optique des rayons réfléchis issus des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde (λ). Cette longueur d'onde (λ) est liée à d et θ selon la loi de Bragg [5] :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (5.2)$$

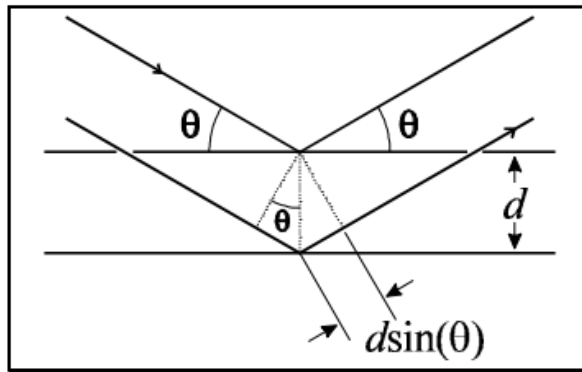


FIGURE 5.2 – Comportement d'un faisceau de rayon (X) dans un cristal selon la loi de Bragg.

5.0.6 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy-SEM) permet d'obtenir des images des surfaces de la plupart des solides. Le grandissement peut varier de ($\times 10$) à une résolution comparable à celle du microscope électronique à transmission (MET) fonctionnant à basse énergie (100KeV).

Principe :

Un faisceau d'électron de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie de quelques keV à 50 keV est focalisé sur un échantillon. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par les détecteurs et transformés en signal. Ce signal est alors amplifié et donnant à chaque points sur l'échantillon son équivalent sur l'écran de visualisation. Le grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. L'image obtenue est formée de la différence de contraste qui provient des différences de relief qui existent sur l'échantillon. Trois facteurs entrent en jeu :

- L'inclinaison de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons incident.
- L'effet d'ombrage : Toutes les parties d'un échantillon ne paraissent pas sous la même incidence avec le détecteur.
- L'effet de pointe : l'émission secondaire des électrons est plus intense sur des pointes ou des arêtes.

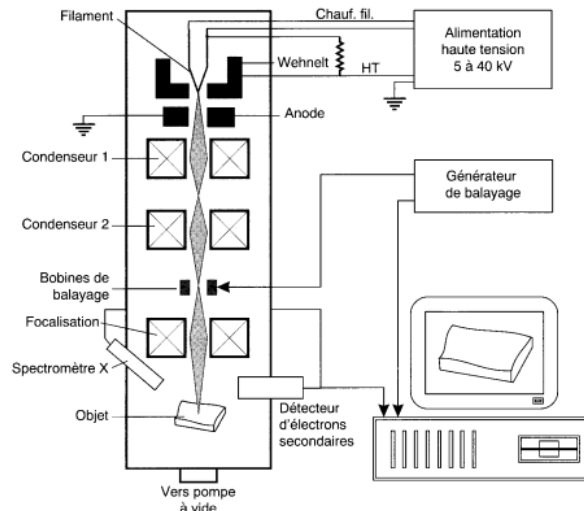


FIGURE 5.3 – Principe du Microscopie Électronique à balayage-MEB [5].

L'image obtenue par les électrons secondaires possède une très bonne résolution. La résolution latérale dépend de l'appareil et peut aller 5 à 25 nm avec un grandissement compris entre ($\times 20000$) et ($\times 50000$). Les images obtenues par les électrons rétrodiffusés possèdent une résolution moins bonne de l'ordre du $0,1 \mu\text{m}$. Ces électrons rétrodiffusés donnent des images où des éléments lourds (de numéro atomique élevé) vont paraître plus claires que les éléments légers (de numéro atomique faible). L'emploi de ces électrons rétrodiffusés dans l'imagerie est moins utilisé car il fait perdre l'avantage de l'analyse topographique.

5.0.7 Mesures par Nanoindentation

La figure 5.4 montre le principe d'un nanoindenteur.

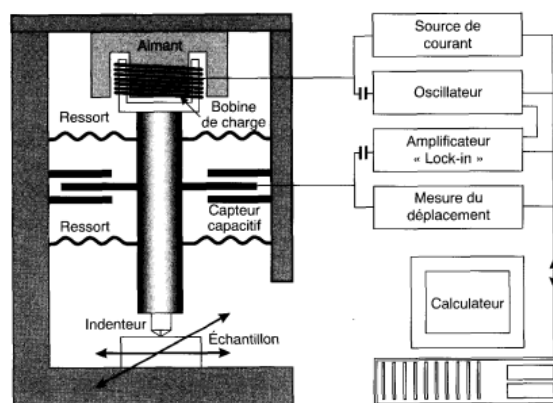


FIGURE 5.4 – Principe d'un nanoindenteur.

La méthode de nanoindentation nous permet d'avoir une caractérisation mécanique. L'échantillon est placé sur une table mobile afin de positionner l'indenteur sur la zone à indenter [5]. Le but majeur de la nanoindentation est d'extraire le module élastique et la

dureté du matériau à partir des mesures de (charge-décharge). Le test conventionnel de la nano-dureté implique la mesure de la taille l'empreinte plastique dans l'échantillon en fonction de la charge de l'indenteur. Dans un test de nanoindentation, la taille de l'empreinte créée est souvent de quelques micromètres, ce qui rend la mesure par des techniques optiques difficile. Dans la technique de la nanoindentation la profondeur de la pénétration sous la surface de l'échantillon est mesurée en fonction de la charge appliquée à l'indenteur. Cependant, la géométrie connue de l'indenteur permet le calcul de la surface de contact (l'empreinte). Plusieurs types et géométries d'indenteur existent (figure 5.5). Les tests de nano-dureté sont généralement faits avec des indenteurs sphériques ou pyramidaux. L'indenteur de Berkovich est généralement utilisé pour les études à petite échelle.

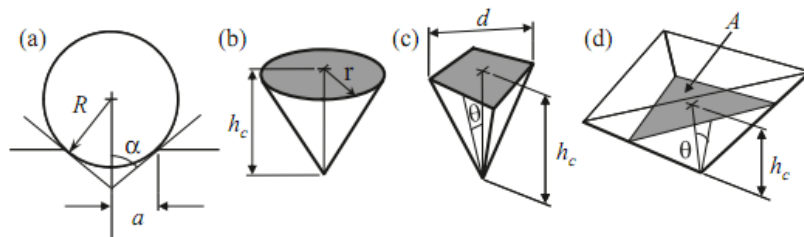


FIGURE 5.5 – Géométries de différents indenteurs : (a) sphérique, (b) conique, (c) Vicker, (d) Berkovich.

L'indenteur de Berkovich est utilisé pour le test de nanoindentation en raison de son empreinte plus nette que celle causée par l'indenteur Vicker (à quatre cotés). Cela assure un contrôle plus précis sur le processus de retrait (décharge). La dureté moyenne est généralement déterminée à partir d'une mesure de la profondeur de pénétration de contact, en h_c (voir figure 5.5), de telle sorte que la surface projetée de contact est donnée par :

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \quad [m^2] \quad (5.3)$$

Avec $\theta = 65.27^\circ$, l'équation 5.3 devient :

$$A = 24.5h_c^2 \quad (5.4)$$

D'où l'équation de la dureté :

$$H = \frac{P}{24.5h_c^2} \quad [Vicker] \quad (5.5)$$

Avec P : la charge appliquée (N).

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

DANS ce chapitre, on va traiter l'aspect expérimental de notre travail. En effet, notre expérience se compose de plusieurs dépôts successifs, effectués principalement à base d'une poudre d'oxyde de Zinc (ZnO) avec l'incorporation du Nickel (Ni) et de l'Aluminium (Al) comme catalyseurs. Et notamment, le traitement thermique appliqué à ces dépôts de couches minces, selon des conditions bien définies.

6.1 Matériels et produit utilisés

6.1.1 Évaporateur thermique résistif :

L'évaporateur thermique résistif utilisé est équipé de plusieurs parties (voir figure 6.1a), définies comme suit :

- L'enceinte de l'évaporateur de forme cylindrique, qui peut résister à des pressions élevées. Cette enceinte contient un porte-substrat et un creuset en Tungstène, voir figure 6.1b.
- Une pompe primaire mécanique (de marque Alcatel).
- Une pompe secondaire à diffusion (de marque Alcatel).
- un transformateur (220,V sortie 12V reliée, courant $0 \sim 200A$) relié au creuset de Tungstène.

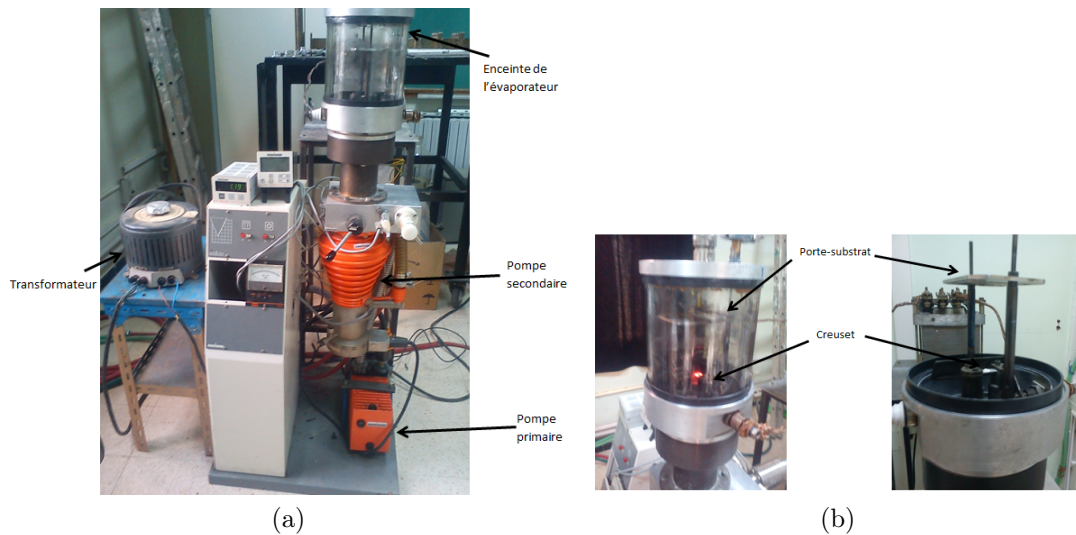


FIGURE 6.1 – (a) l'évaporateur thermique résistif , (b) l'enceinte de l'évaporateur.

6.1.2 Substrats :

Des substrats en verre (ordinaire), de dimensions $(25 \times 17 \times 1.5)$ mm.
Des substrats en Silicium Si(100).

6.1.3 Précurseurs :

Les précurseurs utilisés sont les suivants :

- Une poudre de ZnO. Le spectre DRX de la figure 6.2 montre des pics caractéristique de ZnO.
- Des petits fragments de Nickel (Ni), d'une pureté de 99,99 %.
- Des petits fragments d'Aluminium (Al), d'une pureté de 99,99 %.

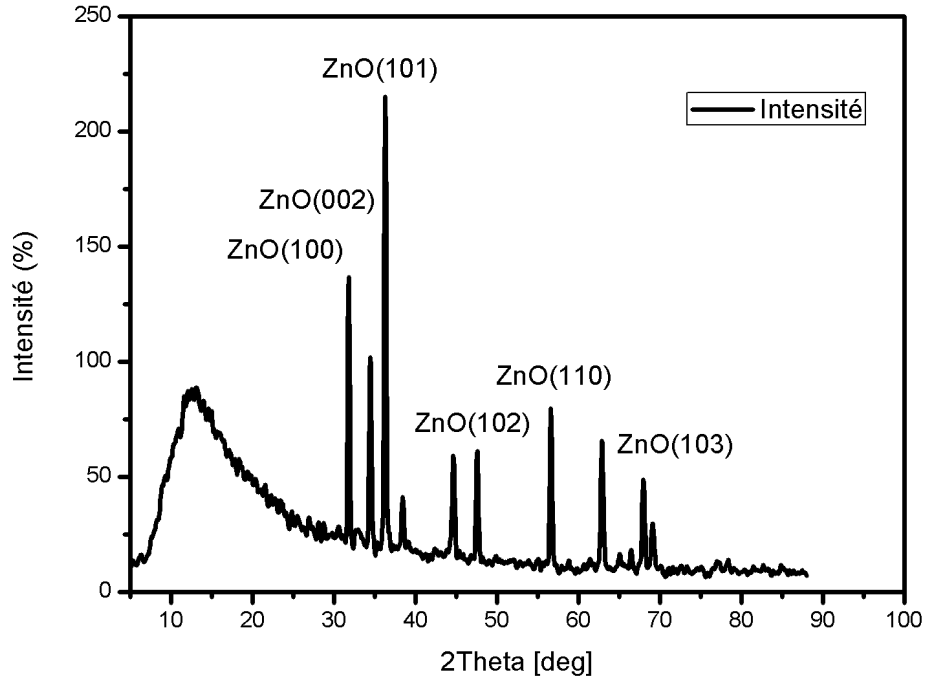


FIGURE 6.2 – Spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre ZnO utilisée comme précurseur.

6.2 Manipulation

6.2.1 Les dépôts des couches minces avec procédé d'évaporation thermique

Premier dépôt (dépôt de référence) :

Dans ce premier dépôt, notre objectif est de procéder au dépôt du ZnO. Pour cela, on a commencé par le nettoyage des substrats (3 substrats en verre) en suivant, par ordre, les étapes suivantes :

- Trempage des substrats de l'acétone, (bain ultra-son) durant 10 min.
- séchage par des lingettes en coton.
- Rinçage à l'Alcool (éthanol).
- séchage par des lingettes en coton.

Ensuite, on met deux cuillerées (0.05g) de poudre ZnO dans le creuset à l'intérieur dans l'évaporateur thermique ; et on pose les trois substrats à leurs emplacements (à une distance de 12 cm du creuset).

Après, l'évaporateur thermique est mis sous vide, en suivant par ordre les étapes suivantes :

- Pompage principale (à l'aide de la pompe mécanique) jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr. Cette opération a duré environ 2H.
- Pompage secondaire (à l'aide de la pompe à diffusion) jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5} Torr. Cette opération a duré environ 5H. Au cours de cette opération relativement lente, on a remarqué des fluctuations de la pression. Cela peut être expliqué par le dégazage des substrats initialement rincés à l'éthanol, et par la présence de micro-fissures sur les joints de parois de l'évaporateur.

Lors de notre travail l'évolution de la pression en fonction du temps durant le processus de la création du vide est illustrée dans la figure 6.3 ci-dessous.

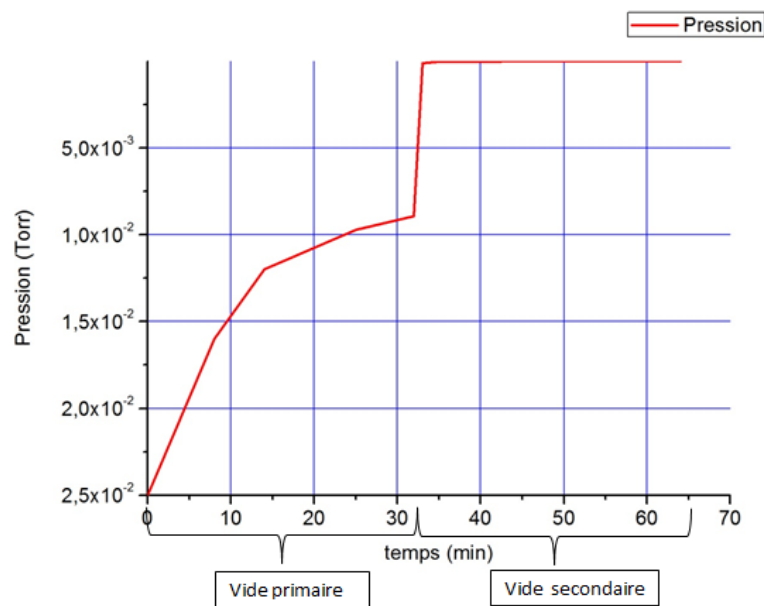


FIGURE 6.3 – L'évolution de la création du vide en fonction du temps.

Le dépôt s'est fait à une pression de $3 \cdot 10^{-5}$ Torr, et cela en suivant par ordre les étapes suivantes :

- Chauffage de la source (creuset à base de Tungstène) en mettant en marche le transformateur externe relié au creuset. Le creuset s'est chauffé à une température de l'ordre de 2000°C . De leurs cotés, les substrats se sont chauffés en corrélation avec la source (creuset) jusqu'à atteindre une certaine température.

Après cette opération de dépôt qui a duré environ 1 min, on a remarqué les phénomènes suivants :

- L'évaporation complète de la poudre ZnO déposée au creuset.
- Une coloration légèrement sombre de tout les substrats.
- La perte du vide crée, qui a chuté jusqu'à la pression de $5,77 \cdot 10^{-5}$.

Pour éviter un choc thermique qui risque d'endommager ces dépôts de couches minces, on a préféré les laisser refroidir lentement dans un vide (recrée juste après le dépôt) durant environ 48H.

Après cette période, ces dépôt de couches minces sont récupérés de l'évaporateur, et conservés sous conditions ambiantes (normales).

Deuxième dépôt :

Les étapes qu'on a suivi pour ce deuxième dépôt sont les mêmes que celles du premier dépôt, avec les particularités suivantes :

- on a met une cuillerée (0.03g) de poudre du ZnO dans le creuset.

Les mêmes remarques que le dépôt précédent ont été observées.

Troisième dépôt (avec Nickel) :

Les étapes qu'on a suivi pour ce troisième dépôt sont les mêmes que celles du premier dépôt, avec les particularités suivantes :

- utilisation de quatre (04) substrats en verre ordinaire.
- une (01) cuillerée de ZnO poudre (0.05g) et trois quart (3/4) cuillerée contenant des petits fragments de Nickel (Ni) solide (0.02g).
- une pression sous vide-secondaire de $7,5 \cdot 10^{-6}$ Torr ($1,55 \cdot 10^{-5}$ mbar) a été atteinte.

Les mêmes remarques que le premier dépôt ont été observées.

Quatrième dépôt :

Les étapes qu'on a suivi pour ce quatrième dépôt sont les mêmes que celles du premier dépôt, avec les particularités suivantes :

- utilisation de quatre (05) substrats en verre ordinaire.
- une (03) cuillerée de ZnO poudre (0.0865g).
- une pression sous vide-secondaire de $7,5 \cdot 10^{-6}$ Torr ($1,55 \cdot 10^{-5}$ mbar) a été atteinte.

Les mêmes remarques que le premier dépôt ont été observées.

Cinquième dépôt (avec Aluminium :

Les étapes qu'on a suivi pour ce cinquième dépôt sont les mêmes que celles du premier dépôt, avec les particularités suivantes :

- utilisation de quatre (05) substrats en verre ordinaire.
- une (02) cuillerée de ZnO poudre (0.0692g) et (2/3) cuillerée contenant des petits fragments d'Aluminium (Al) solide (0.021g).
- une pression sous vide-secondaire de $7,5 \cdot 10^{-6}$ Torr ($1,40 \cdot 10^{-5}$ mbar) a été atteinte.

Remarques

- une basse qualité est obtenue pour la couche mince du ZnO (deuxième dépôt) à cause de sa faible épaisseur. De ce fait, cette dernière n'a pas été considéré pour la caractérisation.
- D'autres dépôt (non cités) ont été effectués avec substrat de Silicium (Si), leurs caractérisation est partiellement réalisée, cela est du à la limitation du temps.

6.2.2 Traitement thermique des couches minces

On a effectué un traitement thermique sous différentes températures en utilisant une étuve sous air-libre. Les différentes conditions sont rapportées dans le tableau 6.1.

Échantillon	Vitesse $T_{amb}-T_{maint}$ (°C/min)	Température maintenue (°C)	Durée du maintien (min)	Observation
1^{er} dépôt	60	600	60	transparence
	45	450	30	éclaircissement
2^{me} dépôt	60	600	60	transparence
	45	450	30	éclaircissement
3^{me} dépôt	60	600	60	transparence
	45	450	30	éclaircissement
4^{me} dépôt	10	200	30	léger éclaircissement
	20	300	30	léger éclaircissement
	30	400	30	éclaircissement
	40	500	30	transparence
5^{me} dépôt	10	200	30	léger éclaircissement
	20	300	30	léger éclaircissement
	30	300	30	éclaircissement
	40	400	30	transparence

TABLE 6.1 – Tableau descriptif des conditions du traitement thermique sur les couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al.

6.2.3 Caractérisation des échantillons

Mesures par Diffraction des Rayons X (DRX)

On a procédé à la caractérisation par la diffraction des Rayons X (DRX) pour les différents échantillons avant et après recuit. Pour cela, on a utilisé comme appareil un diffractomètre Bruker D8 Advance avec des mesures par incidence rasante qui est la mieux adaptée pour la caractérisation DRX des couches minces. Tous les échantillons ont été analysés par le diffractomètre d'un angle 2θ allant de 5° à 88° avec un pas de 2θ égale à $0,05^\circ$.



FIGURE 6.4 – Diffractomètre Bruker D8 Advance.

Mesures par Spectrophotométrie UV-Visible

Une analyse par spectrophotomètre a été effectuée afin d'obtenir les différents spectres de transmission UV-Visible (allant de 200 à 1000 nm) correspondant à chaque échantillon avant et après recuit. Un appareil de spectrophotomètre Safas Monaco UV mc^2 (190-1050 nm) a été utilisé.



FIGURE 6.5 – spectrophotomètre Safas Monaco UV mc^2 .

Mesures par Profilométrie

Les différents échantillons ont été analysés par profilométrie afin de déterminer l'épaisseur des couches minces déposées. Un appareil de Profilomètre Veeco Dektak 150 (Surface Profiling System) a été utilisé.



FIGURE 6.6 – Profilomètre Veeco Dektak 150.

Mesures par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Une caractérisation des différentes surfaces des échantillons a été effectuée par la microscopie électronique à balayage ainsi que l'EDS. Un appareil du MEB JEOL JSM-6360LV (Scanning Electron Microscope) a été utilisé.



FIGURE 6.7 – Microscope Électronique à Balayage JEOL JSM-6360LV.

Mesures par la technique des quatre pointes

La technique des quatre pointes a été utilisée afin de mesurer la résistivité électrique des différents échantillons avant et après recuit. Dans notre travail, l'appareil permettant cette mesure a été monté au CDTA¹. Son efficacité est testée sur différents matériaux en comparaison avec des valeurs tirées de la littérature.

1. CDTA : Centre du Développement des Technologies Avancées.

Mesures par Nano-indentation

La technique de Nano-indentation a été utilisée afin de mesurer la dureté et afficher le module de Young de nos différents échantillons avant et après recuit. Un appareil CSM instruments Nano-Hardness Tester a été utilisé.



FIGURE 6.8 – Testeur de nanodureté CSM instruments Nano-Hardness Tester.

6.3 Résultats et Discussions

Notre travail est essentiellement composé de plusieurs séries de dépôts présentés dans le tableau 6.2 ainsi que leurs traitement thermique suivi de leurs caractérisation.

Dépôt	Précurseur (masse utilisée)	Catalyseur (masse utilisée)
Premier dépôt	Poudre ZnO (0.05g)	aucun
Deuxième dépôt	Poudre ZnO (0.03g)	aucun
Troisième dépôt	Poudre ZnO (0.05g)	Nickel (0.02g)
Quatrième dépôt	Poudre ZnO (0.0865g)	aucun
Cinquième dépôt	Poudre ZnO (0.0692g)	Aluminium (0.021g)
Sixième dépôt	Poudre ZnO (0.0692g)	aucun

TABLE 6.2 – Tableau descriptif des dépôts effectués.

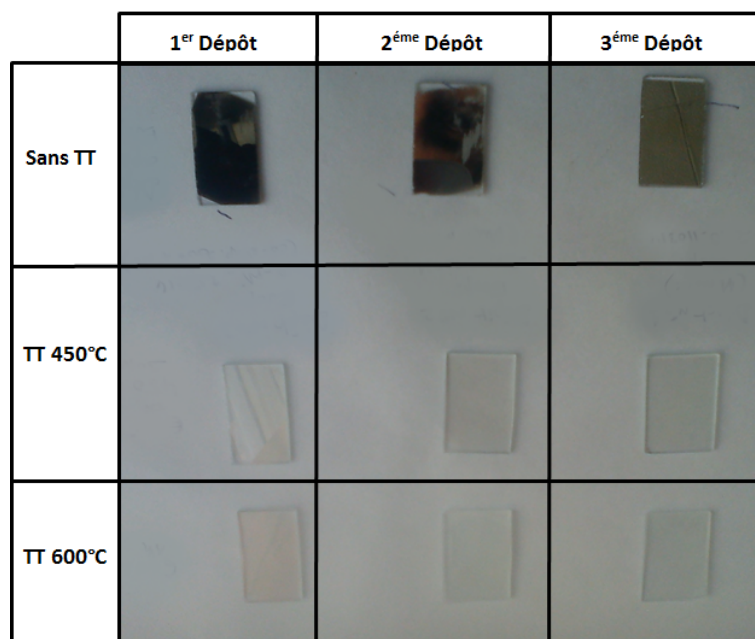


FIGURE 6.9 – Couches minces obtenues avant et après traitement thermique (dépôt 1, 2 et 3).

Avant de subir le traitement thermique, des couches minces de couleurs brunes foncées ont été obtenues (Figures 6.9, et 6.11). Après traitement thermique sous air libre à des températures allant de 100°C à 600°C (voir Tableau 6.1), les échantillons sont devenus clairs et transparents. Les épaisseurs de ces couches minces sont estimées théoriquement par l'équation 6.1 et mesurées par Profilomètre. On a constaté que ces épaisseurs sont invariables après le traitement thermique. Les différentes épaisseurs sont citées dans le Tableau 6.4.

Les dépôts effectués avec l'incorporation de catalyseurs (ZnO/Ni et ZnO/Al) sont constitués par deux couches à cause de la différence des températures d'évaporation caractéristiques aux matériaux utilisés. Les catalyseurs utilisés (Ni, Al) possèdent des températures d'évaporation inférieure à la température d'évaporation du ZnO (voir tableau 6.3). Lors du dépôt, le creuset en tungstène est chauffé progressivement. Le catalyseur s'évapore en premier et se condense sur les substrats en verre ordinaire et forme une couche fine. Quand le creuset atteint la température d'évaporation du ZnO, ce dernier s'évapore et se condense au dessus de la couche du catalyseur (Figure 6.10).

Matériaux	Température d'évaporation (°C)	Densité (g/cm ²)
Oxyde de Zinc (ZnO)	1968	5,61
Nickel (Ni)	1440	8.9
Aluminium (Al)	660	2.698
Tungstène (W)	3422	19.3

TABLE 6.3 – Température d'évaporation et densité des matériaux utilisés.

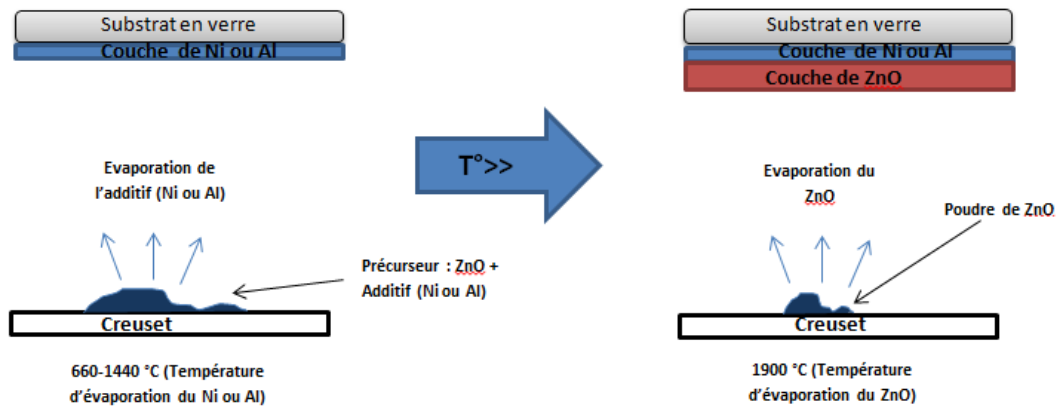


FIGURE 6.10 – Processus d'évaporation du ZnO-Ni(Al).

Les épaisseurs des couches minces obtenues sont estimées théoriquement par l'équation [12] :

$$f = \frac{m}{4d\pi h^2} \quad [nm] \quad (6.1)$$

Avec :

f : l'épaisseur de la couche (nm)

d : densité du précurseur ($g.cm^{-2}$)

h : hauteur (creuset-substrat) (nm)

m : masse de la quantité du précurseur (g)

Dépôt	Épaisseur théoriquement estimée (nm)	Épaisseur mesurée par Profilomètre (nm)
Dépôt N°1	49.27	80
Dépôt N°2	29.56	37
Dépôt N°3	68,98	72
Dépôt N°4	84.75	96
Dépôt N°5	88.89	90

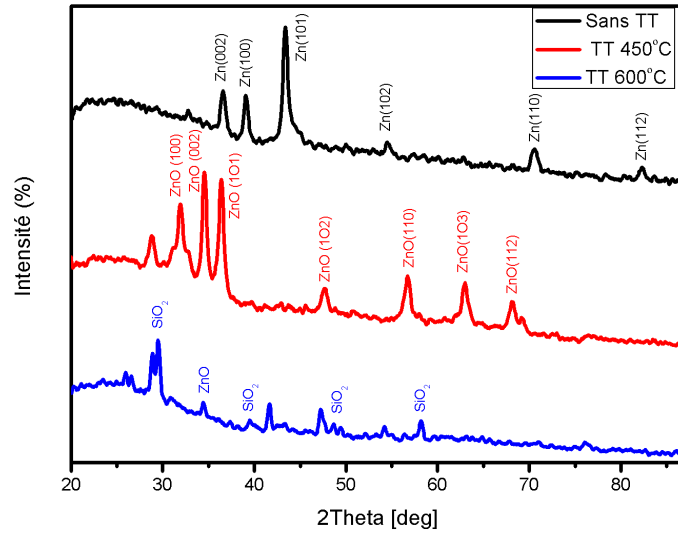
TABLE 6.4 – Épaisseurs des couches minces obtenues.

	4 ^{ème} Dépôt	5 ^{ème} Dépôt
Echantillon Température TT (°C)	ZnO_080414	ZnO_Al_090414
Sans TT		
200		
300		
400		
500		

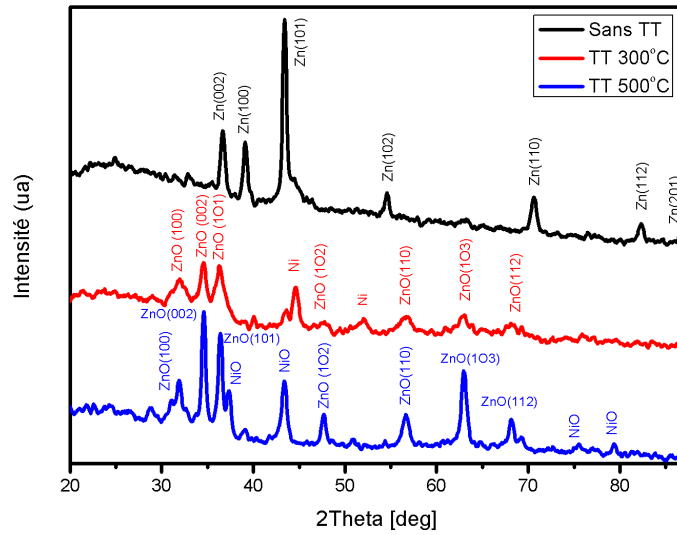
FIGURE 6.11 – Couche minces obtenues avant et après traitement thermique (dépôts 4 et 5).

6.3.1 Propriétés structurales

Les figures 6.12a, 6.13, 6.12b, et 6.14 montrent les spectres DRX correspondant respectivement aux couches minces ZnO, ZnO/Ni et ZnO/Al traitées thermiquement sous différentes températures. Les plans sont désignés par les indices (hkl).



(a)



(b)

FIGURE 6.12 – Spectre DRX des couches minces (a) ZnO (1^{er} dépôt), (b) ZnO (4^{me} dépôt).

On constate dans les spectres DRX de tous les dépôts de couches minces effectuées sans traitement thermique (sans TT), la présence de pics correspondant au Zinc (Zn) sans aucune direction préférentielle. Les directions (hkl) de ces plans sont essentiellement (002), (100), (101), (102) et (110) avec la structure hexagonale.

La présence de pics d'intensité relativement faible correspondant au nickel (Ni) dans le spectre DRX des couches de ZnO (Figure 6.12b) est observée à différentes température de recuit. Cette présence de nickel est due à des impuretés accumulées dans l'évaporateur lors du précédent dépôt effectué à partir du ZnO/Ni. Dans ce même spectre, des pics de ZnO sont majoritairement observés avec les directions (100), (002), (101), (102), (110), (103) et

(112). L'intensité croissante de ces pics est observée en fonction de l'augmentation de la température de recuit.

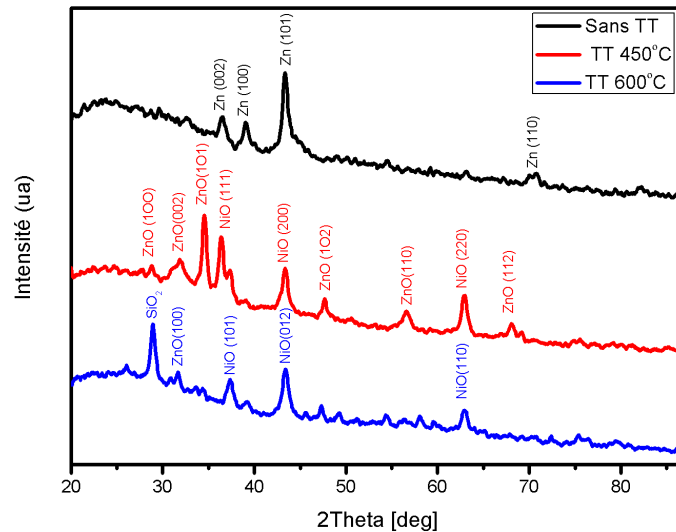


FIGURE 6.13 – Spectre DRX des couches minces de ZnO/Ni (3^{me} dépôt).

La figure 6.13 montre le spectre DRX de la couche ZnO/Ni après recuit. À une température de recuit de 450°C , une présence de pics correspondant à l'oxyde de nickel (le nickel est utilisé comme catalyseur dans ce dépôt) et au ZnO est observée sans aucune direction préférentielle. Le pic le plus intense correspond au ZnO (101). Après un traitement thermique à 600°C , seul un pic de faible intensité correspondant au ZnO suivant la direction (100) est apparu. Une présence majoritaire de l'oxyde de nickel (NiO) est constatée dans plusieurs pics avec les directions (111), (200) et (220) avec la structure cubique. Cela peut être expliqué par une diffusion de la couche inférieure du nickel vers la surface et son oxydation lors du traitement thermique sous air libre. La présence du pic correspondant au SiO_2 est due à une diffusion des éléments du verre ordinaire utilisé comme substrat. La température limite de ce verre (ordinaire) correspond à la température du traitement thermique à 600°C .

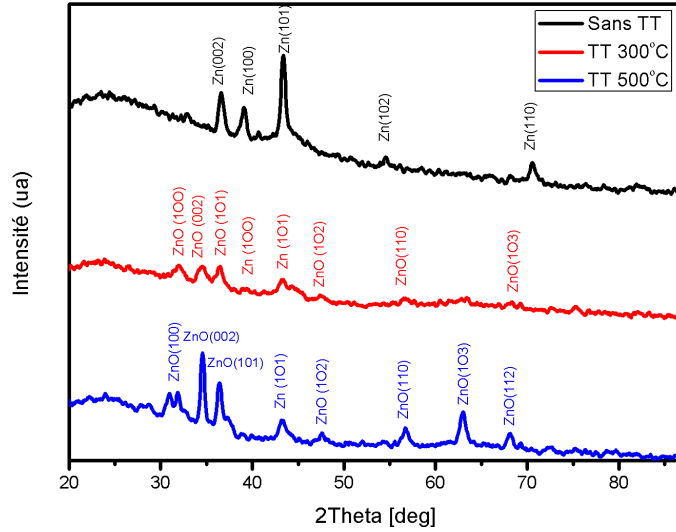


FIGURE 6.14 – Spectre DRX des couches minces de ZnO/Al (5^{me} dépôt).

La figure 6.14 montre le spectre DRX des couches minces ZnO/Al. Aucun pic d'aluminium n'est observé pour les différentes températures de recuit. Cela est probablement dû à la présence d'aluminium en phase amorphe ou bien l'absence de diffusion d'aluminium à la surface de la couche. Dans ce cas, une analyse dispersive en énergie (EDX) est utile afin de détecter les éléments présents à la surface de la couche et ainsi confirmer l'une de nos hypothèses. D'autre part, on remarque l'intensification des pics correspondant au ZnO (présent majoritairement) en fonction de l'augmentation de la température de recuit. Des pics de Zinc (Zn) restent visible avec de faibles intensités.

Le traitement thermique (sous air libre) des couches minces du Zinc (Zn) a permis leur cristallisation et leur oxydation pour former des couches minces de ZnO. Cette oxydation est due non seulement à l'oxygène présent dans l'air durant le recuit, mais aussi aux atomes d'oxygène présents dans la couche (sans formation de molécules) issue lors du dépôt effectué sous vide à partir de la poudre de ZnO via la réaction : $ZnO \rightarrow Zn + O$ [19]. Ces atomes d'oxygène sont accumulés dans la couche durant le processus de croissance, ce qui a facilité l'oxydation du Zn en effectuant le traitement thermique.

Contrairement aux dépôts de ZnO et ZnO/Al où des pics plus intenses du ZnO sont obtenus à la température de recuit de 500°C, le dépôt du ZnO/Ni a montré une diminution de l'intensité des pics correspondant au ZnO. Cela est dû à une forte diffusion du nickel partiellement oxydé à la surface. Cette forte diffusion du Ni est observée à une température de 600 °C.

La taille moyenne des cristallites est estimée à partir de la relation de Debye-Scherrer pour les différentes couches minces déposées [20].

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [nm] \quad (6.2)$$

Avec :

d : taille moyenne des cristallites (nm)

K : le facteur de forme (0.9)

λ : longueur d'onde du rayon X (1.5406 Å)

θ : l'angle de Bragg

β : la largeur du pic à mi-hauteur (unité arbitraire)

Le Tableau 6.6 résume les différentes valeurs calculées à partir du spectre de Diffraction des Rayons X (DRX).

Échantillon	Température de recuit (°C)	Taille des cristallites (nm)
1^{er} dépôt	sans TT	17.51
	450	22.70
	600	33.66
3^{me} dépôt	sans TT	26.98
	450	31.16
	600	26.32
4^{me} dépôt	sans TT	30
	200	19.82
	300	17.92
	400	26.33
	500	29.88
5^{me} dépôt	sans TT	27.63
	200	19.83
	300	15.16
	400	28.98
	500	29.51

TABLE 6.5 – Taille des cristallites des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al pour les différentes températures de recuit.

La figure 6.15 montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit. On remarque la diminution de la taille des cristallites à la température de recuit à 300°C, et son augmentation ver 500°C. L'effet de l'utilisation d'un catalyseur (Ni, Al) n'est pas observé sur la taille des cristallites. Ces tailles restent relativement comparables entre

les différents dépôts effectués .

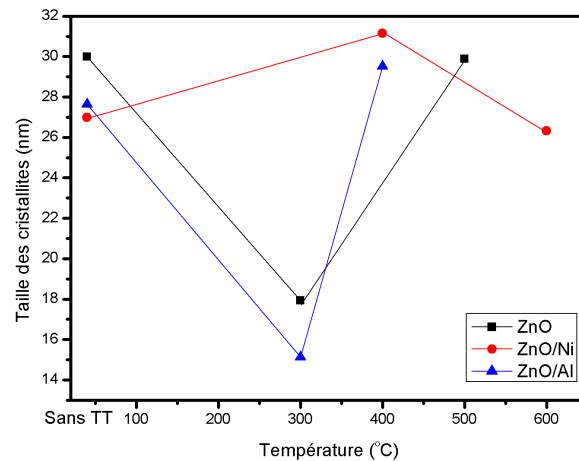


FIGURE 6.15 – Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.

6.3.2 Morphologie de surface

Les figures 6.16, 6.17a et 6.17b montrent la morphologie de surface des couches minces de ZnO à la température de recuit de 600°C. Des grains de forme cubiques, et de taille approximée à 200 nm sont observés avec une densité relativement moyenne. Ces formes cubiques particulièrement observées pour cet échantillon sont le début de formation de nanomatériaux (nano-tiges). L'augmentation de la température de recuit (800, 900 °C) peut compléter la croissance de ces nanomatériaux. Dans ce cas, un autre type de substrat possédant de grande température de fusion devra être utilisé.

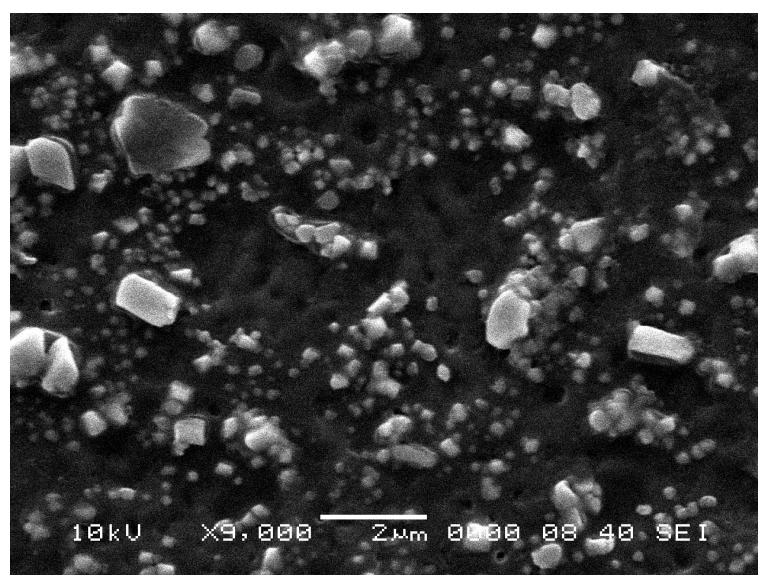


FIGURE 6.16 – image MEB de la surface des couches minces de ZnO traitées à 600°C.

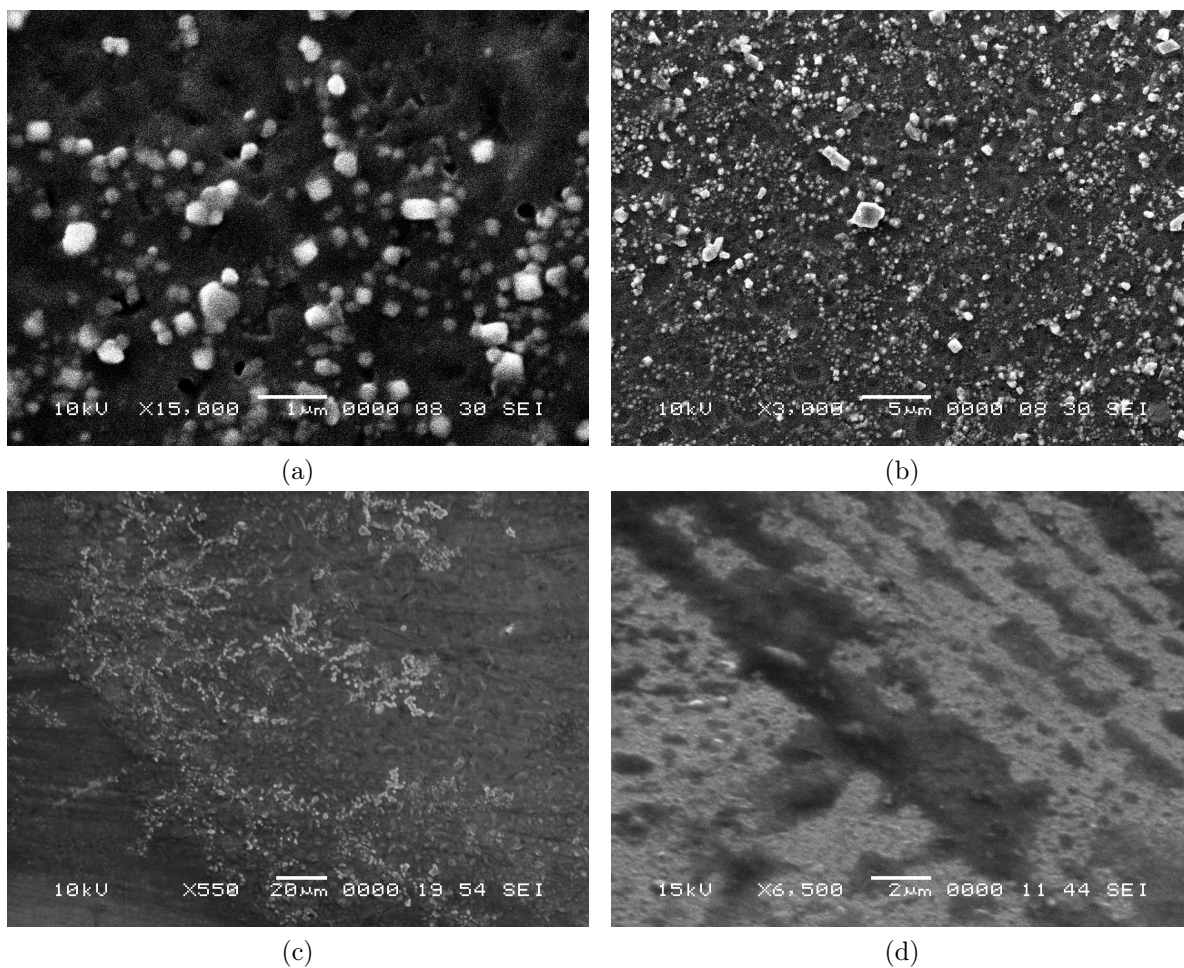


FIGURE 6.17 – Image MEB de la surface des couches minces de (a) (b) ZnO TT600°C, (c) ZnO/Ni, (d) ZnO/Ni TT450.

6.3.3 Propriétés optiques et électriques

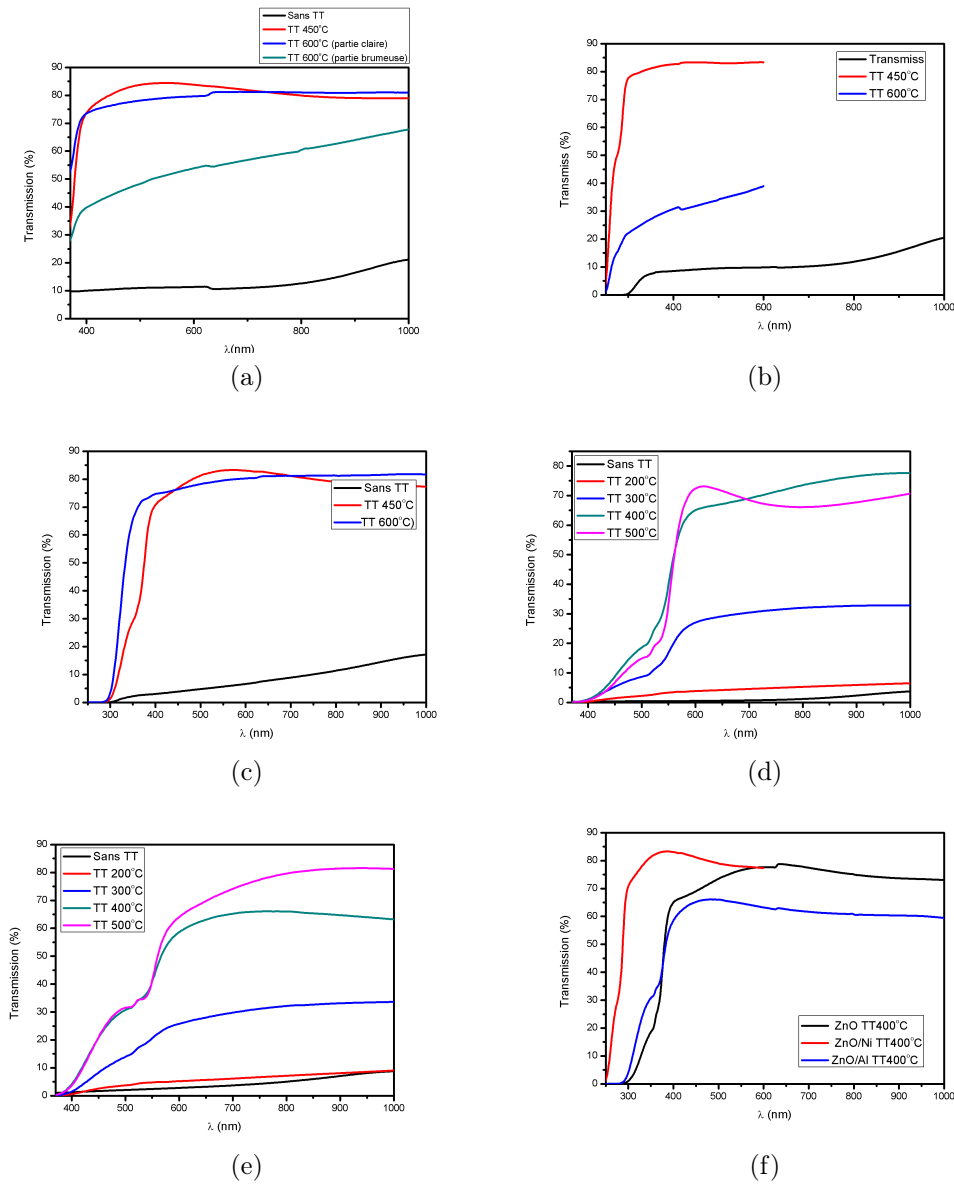


FIGURE 6.18 – Spectre de transmission Uv-Visible des couches minces (a) ZnO (1^{er} dépôt), (b) ZnO (2^{me} dépôt), (c) ZnO/Ni (3^{me} dépôt), (d) ZnO (4^{me} dépôt), (e) ZnO/Al (5^{me} dépôt), (f) comparaison à TT400 du ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al.

La figure 6.18d montre le spectre de transmission des couches minces de ZnO suivant différentes températures de recuit. Une transmission proche de 0% est observée dans le domaine Visible pour l'échantillon sans TT. Une transmission largement améliorée avec le traitement thermique est observée dans le Visible (400-700)nm passant de 5% à 75%.

La meilleure transmission est enregistrée pour un traitement thermique à 400°C.

Une absorption totale est observée dans le domaine UV (200-400)nm pour toutes les températures de recuit appliquées.

La figure 6.18f montre le spectre de transmission des couches minces de ZnO, ZnO/Ni et le ZnO/Al traitées thermiquement à 400°C. Une transmission atteignant 80% est observée

dans l'intervall (250-400)nm pour la couche mince ZnO/Ni. A cette température de recuit (400°C), toutes les couches minces déposées possèdent une bonne transmission dans le Visible, en particulier le ZnO/Ni qui est légèrement meilleure.

L'énergie du gap est déduite à partir du spectre de transmission UV-Visible, et sa variation est en fonction du taux d'oxydation des couches minces initialement de Zinc (Zn) ainsi qu'aux additifs (Ni et Al).

Échantillon	Température de recuit (°C)	Eg (eV)
1^{er} dépôt	sans TT	3.956
	450	3.289
	600	3.941 (partie claire) 3.296 (partie brume)
2^{me} dépôt	sans TT	3.951
	450	4.818
	600	4.799
3^{me} dépôt	sans TT	3.920
	450	3.3039
	600	3.863
4^{me} dépôt	sans TT	2.885
	200	2.346
	300	2.243
	400	2.246
	500	2.236
5^{me} dépôt	sans TT	3.499
	200	2.393
	300	2.390
	400	2.236
	500	2.236

TABLE 6.6 – Gap optique des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al suivant différentes températures de recuit.

Un élargissement du gap optique est observé en fonction de l'additif du nickel (Ni) utilisé comme catalyseur pour la couche mince TT400. Cependant, l'effet contraire est observé pour les couches minces où l'aluminium (Al) est ajouté comme additif. Les valeurs du gap optique

diminuent (allant de 2.39 eV (TT200) à 2.23 eV (TT500)). Les valeurs du gap correspondant aux couches minces du ZnO après recuit (TT 450 et TT600 (partie brume)) obtenues par le premier dépôt correspond à la valeur théorique du gap des couches minces de ZnO (3.3 eV). Cependant, la divergence des valeurs du gap des couches minces de ZnO (quatrième dépôt) après recuit (allant de 2.2 à 2.8 eV) est due à la présence d'impureté de Nickel (Ni) ainsi qu'à la présence partielle du Zinc (Zn non oxydé) montrés dans les spectres DRX correspondant. Les valeurs du gap de toutes les couches minces obtenues ont tendance à diminuer en fonction de l'augmentation de la température de recuit. Ce résultat est en concordance avec d'autres travaux effectués[21]

La résistivité électrique des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, et ZnO/Al suivant différentes températures de recuit est rapportée dans le Tableau 6.7. On constate que la résistivité augmente en fonction de l'augmentation de la température de recuit. Ce résultat est en concordance avec d'autres travaux [19, 4]. Le transport de charge dans les couches minces de ZnO est majoritairement assuré par les électrons libres.

Ces électrons sont originaires des défauts comme les lacunes d'oxygène, les atomes de Zinc et d'oxygène en position interstitielle. Après traitement thermique, la présence du Zinc non-oxydé diminue considérablement ainsi que les autres défauts.

Dépôt	Température de recuit (°C)	Résistivité électrique ($\Omega.cm$)
Dépôt N°1 (ZnO)	Sans TT	$7.27 \cdot 10^{-1}$
Dépôt N°2 (ZnO)	Sans TT	$7.27 \cdot 10^{-1}$
Dépôt N°3 (ZnO/Ni)	Sans TT	$7.27 \cdot 10^{-1}$
Dépôt N°4 (ZnO)	sans TT	$1.766 \cdot 10^{-3}$
	200	$1.1821 \cdot 10^{-2}$
	300	$1.757 \cdot 10^{-2}$
Dépôt N°5 (ZnO/Al)	sans TT	$5.3907 \cdot 10^{-3}$
	200	$6.795 \cdot 10^{-3}$
	300	$2.4 \cdot 10^{-3}$

TABLE 6.7 – Résistivité des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al, mesurée par la technique des quatre pointes.

6.3.4 Propriétés mécaniques

Afin d'obtenir les propriété mécanique (dureté et module de Young) des différentes couches minces, des mesures de Nano-indentation ont été faites. En effet, il existe une demande croissante de l'étude des caractéristiques mécaniques des couches minces, en particulier à l'échelle nanométrique. Depuis la réussite de la fabrication des dispositifs électroniques basés sur des couches minces de ZnO, les tests mécaniques (nanoindentation) sont devenus nécessaires pour comprendre les caractéristiques mécaniques du produit fini qui doit répondre

aux exigences du chargement pendant le traitement ou l'emballage qui peu dégrader considérablement les performances de ces dispositifs électroniques ou optiques [22].

Durant notre caractérisation mécanique (nanoindentation), chaque échantillon a subi au moins 05 mesures selon des charges différentes appliquées par l'indenteur de Berkovich (0.3, 0.35, 0.40, 0.45, 0.5) mN. Une valeur moyenne des 05 mesures est prise en consideration pour chaque échantillon.

Les figures 6.19a, 6.19b, 6.19c, 6.19d, 6.19e montrent le spectre de la force (mN) en fonction de la profondeur de pénétration (nm), obtenu par Nano-indentation pour les couches de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al, sans et avec TT à différentes températures.

La figure 6.19f montre la variation de la dureté et les valeurs du module de Young en fonction de la température de recuit. Une diminution de la nano-dureté de tous les échantillons est observée pour la température de recuit à 300°C. Une amélioration est vite constatée pour les températures de recuit supérieures à cette valeur.

Les valeurs du module de Young suivent les mêmes allures que l'évolution de la nano-dureté. Les couches minces de ZnO/Ni et ZnO/Al présentent les meilleures valeurs de nano-dureté où la valeur maximale est atteinte pour ZnO/Ni avec la température de recuit à 500°C (3.278 GPa). Cela peut être expliqué par les catalyseurs métalliques utilisés, qui forment une couche fine au-dessous de la couche du ZnO qui renforce la dureté du matériau.

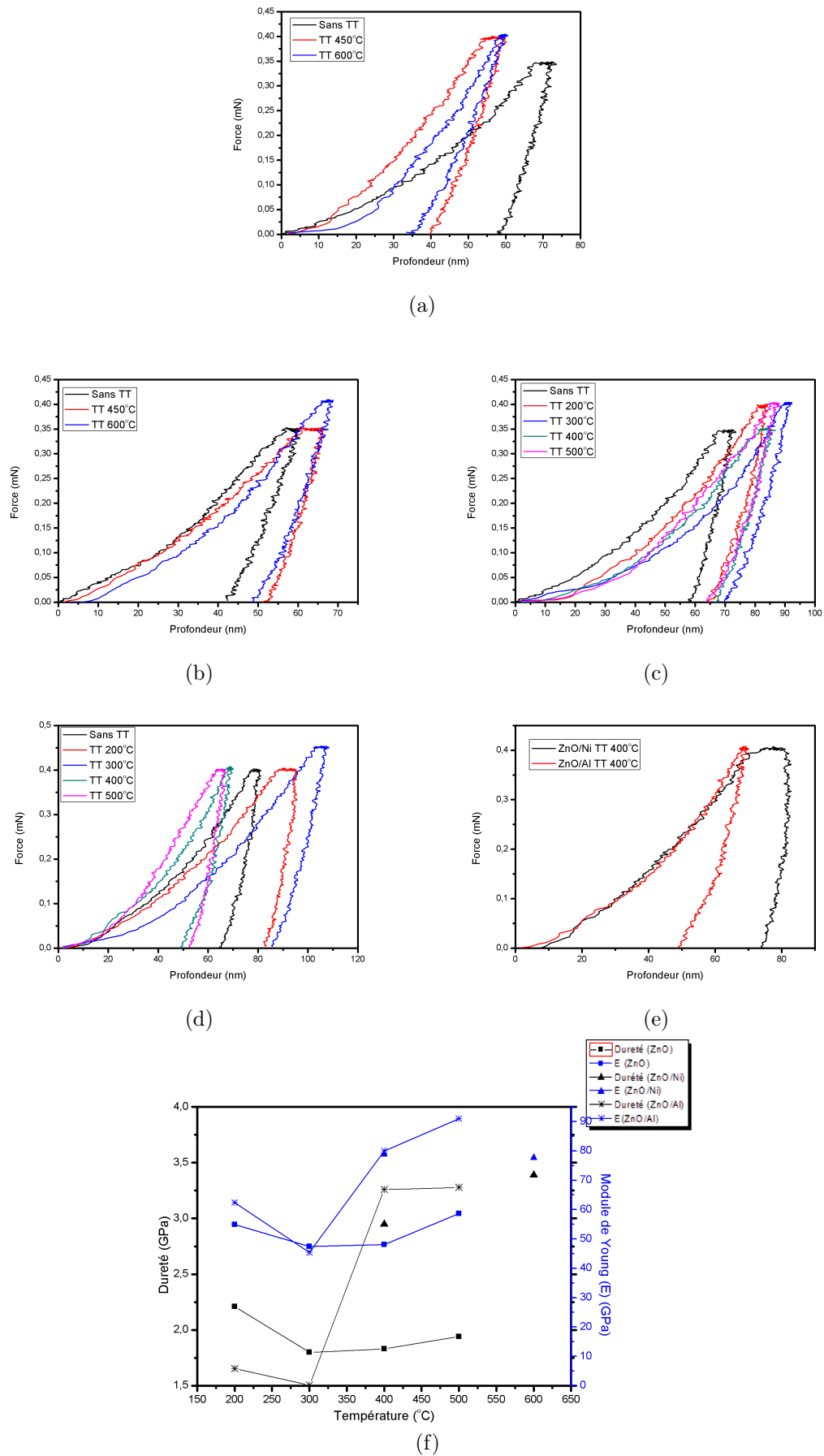


FIGURE 6.19 – Courbes de nano-dureté en fonction de la températures de recuit du (a) ZnO, (b) ZnO/Ni, (c) ZnO, (d) ZnO/Ni, (e) comparaison du ZnO/Ni et ZnO/Al. (f) Nano-dureté et le module de Young des couches minces de ZnO, ZnO/Ni, ZnO/Al en fonction de la température de recuit.

Conclusion

DANS ce travail, des couches minces de ZnO, ZnO-Ni, ZnO-Al ayant des épaisseurs allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres ont été synthétisées par le procédé d'évaporation thermique sous-vide suivi d'un traitement thermique à l'air. Le dépôt a été réalisé à partir d'une poudre de ZnO et de fragments de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) sur des substrats en verre. Ces éléments ont été utilisés comme catalyseurs.

L'analyse DRX a montré la présence du Zinc qui s'est complètement oxydé après traitement thermique effectué sous air libre pour donner du ZnO. Le traitement thermique allant de 200 à 600 °C sur ces couches minces a montré une amélioration des propriétés structurales, optiques, et mécaniques. Une augmentation de la résistivité électrique a été observée en fonction du traitement thermique.

L'analyse par MEB de la couche mince ZnO après recuit à 600°C, a montré des grains de forme cubiques. La taille de ces grains cubiques est approximée à 200 nm.

Les meilleurs résultats de nos différents dépôts ont été obtenus pour la température de recuit à 400°C. L'utilisation du Nickel comme catalyseur a montré un renforcement de ces propriétés, en particulier la transmission qui a atteint 85% pour les longueurs d'onde allant de 350 à 600 nm.

Les couches minces de ZnO présentent une variété d'applications, dont les plus importantes sont dans des dispositifs photoniques, biophotonique et optoélectroniques (homo-jonction LED, hétérojonction LED, diodes laser, photo-détecteurs, électrode transparente, capteurs biologiques et chimiques).

Bibliographie

- [1] Davis and Associates. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, USA, 2004.
- [2] Andreas Waag Axel Hoffmann Jean Geurts Claus Franz Klingshirn, Bruno K. Meyer. *Zinc Oxide, From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer, 2010.
- [3] Groupe de prospective "Les Nanotechnologies pour la Photonique" de l'UROP DCMMP. *ETUDE PROSPECTIVE SUR LES NANOTECHNOLOGIES POUR LA PHOTONIQUE, Pour la période :2014-2018*. CDTA-UROP-DCMMP, 2014.
- [4] M. H. EISA M. K. M. PAKHURUDDIN M. Z. PAKHURUDDIN M. G. FARAJ, K. IBRAHIM. Comparison of zinc oxide thin films deposited on the glass and polyethylene terephthalate substrates by thermal evaporation technique for applications in solar cells. *OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS-RAPID COMMUNICATIONS Vol. 4, No. 10*, pages 1587–1590, October 2010.
- [5] J.P. Deville A. Cornet. *PHYSIOUE ET INGENIERIE DES SURFACES*. EDP SCIENCES, France., 1998.
- [6] Bernd Rech Klaus Ellmer, Andreas Klein. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer, 2008.
- [7] M.H. Yoon S.H. Lee H.K. Kima A. Onodera S. Kojima M.S. Jang, M.K. Ryu. A study on the raman spectra of al-doped and ga-doped zno ceramics. *ELSEVIER : Current Applied Physics*, juin 2009.
- [8] M. Saif Islam Hakan Karaagac, Emre Yengel. Physical properties and heterojunction device demonstration of aluminum-doped zno thin films synthesized at room ambient via sol-gel method. *ELSEVIER : Journal of Alloys and Compounds*, janvier 2012.
- [9] Salih Yilmaz Mehmet Parlak Mustafa Altunbas Emin Bacaksiz, Serdar Aksu b. Structural, optical and electrical properties of al-doped zno microrods prepared by spray pyrolysis. *ELSEVIER : Thin Solid Films*, octobre 2010.
- [10] Hugh O. Pierson. *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) SE-Principles, Technology, and Applications*. NOYES PUBLICATIONS Park Ridge, New Jersey, U.S.A and WILLIAM ANDREW PUBLISHING, LLC Norwich, New York, U.S.A., 1999.
- [11] K.S Sree Harsha. *Pricipales of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. ELSEVIER, USA.

- [12] Jean-Jacques BESSOT. *Dépôts par évaporation sous vide-m1655*. TECHNIQUES DE L'INGENIEUR -l'expertise technique et scientifique de référence, 1985.
- [13] Paul E. Minton. *Handbook of Evaporation Technology*. NOYES PUBLICATIONS, NJ-USA, 1986.
- [14] M.H. Yoon S.H. Lee H.K. Kima A. Onodera S. Kojima M.S. Jang, M.K. Ryu. A study on the raman spectra of al-doped and ga-doped zno ceramics. *ELSEVIER : Current Applied Physics*, juin 2009.
- [15] M. Saif Islam Hakan Karaagac, Emre Yengel. Physical properties and heterojunction device demonstration of aluminum-doped zno thin films synthesized at room ambient via sol-gel method. *ELSEVIER : Journal of Alloys and Compounds*, janvier 2012.
- [16] Salih Yilmaz Mehmet Parlak Mustafa Altunbas Emin Bacaksiz, Serdar Aksu b. Structural, optical and electrical properties of al-doped zno microrods prepared by spray pyrolysis. *ELSEVIER : Thin Solid Films*, octobre 2010.
- [17] M.H. Yoon S.H. Lee H.K. Kima A. Onodera S. Kojima M.S. Jang, M.K. Ryu. A study on the raman spectra of al-doped and ga-doped zno ceramics. *ELSEVIER : Current Applied Physics*, juin 2009.
- [18] Roslinda Shamsudin Azman Jalar Siti Nuurul Fatimah Hasim, Muhammad Azmi Abdul Hamid. Synthesis and characterization of zno thin films by thermal evaporation. *ELSEVIER : Journal of Physics and Chemistry of Solids*, September 2009.
- [19] E. Tomasella J. Cellier A. Mosbah M.S. Aida M. Jacquet N. Bouhssira, S. Abed. Influence of annealing temperature on the properties of zno thin films deposited by thermal evaporation. *ELSEVIER : Applied Surface Science*, January 2006.
- [20] N. Nithya and S. Rugmini Radhakrishnan. Structural and dielectric properties of pb2+ doped zno nanocrystalline thin films. *Journal of Engineering Research and Applications*, pages 280–285, January 2014.
- [21] Shinho Cho. Effects of growth temperature on the properties of zno thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering. *TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC MATERIALS VOL.10, NO.6*, pages 185–188, Decembre 2009.
- [22] G.J. Chen C.M. Lin H.Y. Lee W.C. Ke Y.Y. Liao P.F. Yang C.T. Wang Y.S. Lai Jason S.C. Jang J.Y. Juang C.Y. Yen, S.R. Jian. Influence of annealing temperature on the structural, optical and mechanical properties of ald-derived zno thin films. *ELSEVIER : Applied Surface Science, Volume 257, Issue 17*, pages 7900–7905, juin 2011.

Résumé

Dans ce travail, des couches minces de ZnO, ZnO-Ni, ZnO-Al ayants des épaisseurs allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres ont été synthétisées par le procédé d'évaporation thermique sous-vide suivi d'un traitement thermique à l'air. Le dépôt a été réalisé à partir d'une poudre de ZnO et de fragments de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) sur des substrats en verre. Ces éléments ont été utilisés comme catalyseurs. L'évaporation par effet joule de la poudre de ZnO a été effectuée sous vide secondaire de $1.5 \cdot 10^{-5}$ Torr et à une température de 1900°C. Avant de subir le traitement thermique, des couches minces de couleur brun foncé ont été obtenues. Une épaisseur de l'ordre de 80 nm a été mesurée par profilomètre. L'analyse des spectres obtenus par Diffraction des Rayons X (DRX) a montré de faibles pics correspondants au Zinc (Zn) omnidirectionnel avec une structure amorphe. Ces couches initialement sombres, ont montré une faible transmission dans UV-Visible. Une résistivité électrique de 20.1 k Ω a été mesurée par la technique des quatre pointes.

Après traitement thermique des couches de Zn sous air libre à des températures allant de 100°C à 600°C, les échantillons sont devenus clairs et transparents. L'analyse par spectrophotométrie a révélé une transmission dans le visible atteignant 80%. L'analyse DRX a détecté la présence de pics spécifiques au ZnO confirmant l'oxydation complète des couches de Zn.

Les propriétés optiques, mécaniques (nanoindentation) et électriques des différentes couches de ZnO, ZnO-Ni, ZnO-Al ont été étudiées en fonction de la température de recuit. Une analyse au MEB nous a renseigné sur la morphologie de surface.

Mots clés : couches minces de ZnO, évaporation thermique, propriétés électriques optiques structurales.