



HAL
open science

Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu

Liu Yang

► **To cite this version:**

Liu Yang. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2012. Français. NNT : 2012DUNK0334 . tel-00919764

HAL Id: tel-00919764

<https://theses.hal.science/tel-00919764v1>

Submitted on 17 Dec 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

École Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

Discipline : Electronique

Liu YANG

le 21 septembre 2012

**Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la
pulvérisation cathodique en continu**

Rapporteurs :

Mme Y. LEPRINCE-WANG

Professeur, Université Paris-Est Marne-la-Vallée

M. J.-M. ROUTOURE

Professeur, Université de Caen Basse-Normandie

Examineurs :

M. J.-C. CARRU

Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale

M. L.K.J. VANDAMME

Professeur, Université d'Eindhoven (Pays-Bas)

Invité :

M. A. HADJ-SAHRAOUI

Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale

Directeur de thèse :

M. J. GEST

Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale

Co-directeur de thèse :

M. G. LEROY

Maître de conférences, Université du Littoral Côte d'Opale

*A mes parents,
A ma famille,
Et à tous ceux qui m'ont soutenue*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaire (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) sur le site de Calais en partenariat avec l'équipe de l'UDSMM à Dunkerque, le Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG) de l'ULCO à Wimereux, et l'Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV) de l'ULCO à Dunkerque.

Je présente mes remerciements dans un premier temps au directeur du laboratoire, Monsieur Jean-Marc Busine, professeur à l'Université de Lille 1, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et permis de mener ce travail à son terme dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Claude Carru, professeur à l'ULCO, de m'avoir accueilli et permis de réaliser une partie du travail dans son équipe de recherche à l'UDSMM Calais. Je le remercie aussi pour m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Joël Gest, professeur à l'ULCO, de m'avoir encadré pendant ces années. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et tout ce qu'il a fait pour m'aider dans la réalisation du travail. Je tiens aussi à remercier mon co-encadrant, Monsieur Gérard Leroy, Maître de conférences à l'ULCO. Merci pour son soutien et ses conseils professionnels qui m'ont permis de réussir ce mémoire.

Je tiens à remercier Madame Yamin Leprince-Wang, professeur à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée et Monsieur Jean-Marc Routoure, professeur à l'Université Caen Basse-Normandie, d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit.

Je remercie également Monsieur Lode Vandamme, professeur à l'Université d'Eindhoven (Pays-Bas), d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse. Je le remercie pour m'avoir fait profiter de ses compétences et expériences scientifiques sur le bruit basse fréquence du matériau et des moments de discussions agréables.

Je remercie Monsieur Abdelhak Hadj-Sahraoui, professeur à l'ULCO, qui a accepté de participer à ce jury en tant que membre invité. Je le remercie pour m'avoir accueilli et permis de réaliser une partie de ce travail dans son équipe de recherche de l'UDSMM à Dunkerque. Je le remercie aussi pour son savoir-faire, ses conseils, sa disponibilité et sa patience.

Je n'oublie pas de remercier les autres permanents qui ont participé à ce travail. Merci à Monsieur Gabriel Velu, professeur à l'Université d'Artois, "l'ancien enseignant-chercheur chez nous". Son savoir-faire en couches minces m'ont permis de mener à bien ce travail. Merci à Madame Lucie Courcot, Ingénieur d'Etude au LOG, qui m'a permis d'effectuer des analyses au MEB. Merci à Monsieur Benoît Duponchel, Ingénieur d'Etude à l'UDSMM à Dunkerque, qui m'a aidé à réaliser les mesures à l'AFM. Je remercie également Monsieur Stéphane Longuemart et Monsieur Michael Depriester, Maîtres de conférences et ainsi le doctorant Maju Kuriakose de l'UDSMM à Dunkerque, pour leurs connaissances en thermique et physique des matériaux. Merci à Monsieur Renaud Cousin et Monsieur Cédric Gennequin, Maîtres de conférences à l'UCEIV, pour leurs compétences en chimie et leurs mesures DRX.

Remerciements

Je souhaite aussi remercier, Madame Nathalie Codevelle-Verbrugghe et Monsieur Kevin Binet de la plateforme technologique de l'IUT Calais-Boulogne, pour leurs aides techniques.

Un grand merci aux autres membres de l'équipe pour leur soutien, leur gentillesse et leur accueil chaleureux pendant ces années inoubliables, avec qui j'ai partagé de bons moments : Amina Tachafine, Bertrand Splingart, Chenghua Liang, Christian Legrand, Didier Fasquelle, Eric Duquenoy, Frédéric Dubois, Freddy Krasinski, Jean-Marc Leblond, Kevin Dumaisnil, Ludovic Burgnies, Manuel Mascot, Nicolas Tentillier, Nicolas Waldhoff, Patrick Ropa, Redouane Douali, Walih Allah Gharbi

Enfin, je remercie ma famille, en particulier mes parents, pour leur soutien...谢谢你们, 我亲爱的爸爸妈妈!

Pour finir, je remercie tous ceux qui m'ont soutenue pendant mon séjour en France.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I. L'oxyde de zinc : Généralités	3
I.1 Applications du ZnO.....	3
I.1.1 Capteurs de gaz.....	4
I.1.2 Cellules solaires.....	6
I.1.3 Diodes électroluminescentes	7
I.1.4 Autres applications	8
I.2 Propriétés du ZnO	11
I.2.1 Structure cristalline.....	11
I.2.2 Propriétés électriques.....	12
I.2.3 Propriétés optoélectroniques.....	14
I.2.4 Propriétés optiques.....	15
I.2.5 Propriétés thermiques	16
I.3 Synthèse du ZnO en couche mince.....	17
I.3.1 Processus chimique.....	17
I.3.2 Processus physique.....	19
I.4 Conclusion	20
Bibliographie	21
Chapitre II. Caractérisations microstructurales.....	25
II.1 Dépôt par pulvérisation cathodique	25
II.2 Croissance de la couche mince : modèle de Thornton	27
II.3 Techniques de caractérisations	28
II.3.1 Microscope Electronique à Balayage	28
II.3.2 Microscope à Force Atomique.....	30
II.3.3 Diffraction des Rayons X.....	30
II.4 Influence du traitement thermique	36
II.4.1 Influences de la température de dépôt T_s	36
II.4.2 Influence de la température du recuit <i>ex-situ</i> à l'air T_a	42
II.4.3 Influence du recuit <i>in-situ</i>	49
II.4.4 Comparaison entre les traitements thermiques effectués pendant et après dépôt ..	52
II.5 Influence du substrat	55

II.6 Conclusion.....	57
Bibliographie.....	58
Chapitre III. Caractérisations électriques.....	61
III.1 Mesures en courant continu.....	61
III.1.1 Résultats expérimentaux.....	62
III.1.2 Etude de la résistivité du ZnO.....	65
III.2 Bruit électronique dans un matériau.....	67
III.2.1 Généralités.....	67
III.2.2 Informations issues de la mesure de bruit.....	69
III.2.3 Dispositifs de mesure.....	72
III.3 Mesures de bruit en $1/f$ des contacts électriques.....	75
III.4 Bruit en $1/f$ du ZnO.....	79
III.4.1 Description des échantillons étudiés.....	79
III.4.2 Résultats expérimentaux.....	79
III.5 Impact de la structure cristalline sur le bruit en $1/f$	82
III.5.1 Modélisation de la structure.....	83
III.5.2 Description de l'échantillon étudié.....	85
III.5.3 Résultats expérimentaux.....	86
III.6 Influence de l'éclairement UV sur le bruit en $1/f$	91
III.6.1 Description de l'échantillon étudié.....	92
III.6.2 Résultats expérimentaux.....	92
III.6.3 Modèle descriptif.....	93
III.7 Conclusion.....	99
Bibliographie.....	102
Chapitre IV. Caractérisations thermophysiques.....	105
IV.1 Techniques photothermiques.....	105
IV.2 Radiométrie photothermique infrarouge (PTR).....	106
IV.3 Signal photothermique.....	107
IV.3.1 Expression de la température oscillante de surface.....	107
IV.3.2 Expression du signal normalisé.....	108
IV.4 Etude de la sensibilité du signal aux paramètres optiques et thermiques de l'échantillon.....	109
IV.4.1 Effet de l'épaisseur du substrat sur le signal photothermique.....	110

IV.4.2	Sensibilité du signal au coefficient d'absorption optique de l'échantillon	110
IV.4.3	Sensibilité du signal à la capacité thermique de l'échantillon	111
IV.4.4	Sensibilité du signal à la conductivité thermique de l'échantillon	112
IV.5	Montage expérimental	113
IV.6	Evaluation des paramètres par l'ajustement numérique	115
IV.6.1	Résultats ajustés à basse fréquence	115
IV.6.2	Résultats ajustés à haute fréquence	117
IV.7	Evaluation des paramètres par une approche analytique	121
IV.7.1	Expression simplifiée du signal normalisé à basse fréquence	121
IV.7.2	Détermination analytique du coefficient d'absorption optique	123
IV.8	Conclusion	124
	Bibliographie	126
	Conclusion générale	129
	Annexe	131
	Publications et communications	133
	Résumé	135
	Summary	137

Table des matières

Introduction

Depuis plusieurs années, l'oxyde de zinc (ZnO) suscite un engouement important dans des domaines très variés. On le trouve dans l'industrie du pneu, la fabrication des céramiques, l'industrie chimique, la fabrication de verres spéciaux, *etc.* Il s'agit d'un composé biocompatible, non toxique pour l'environnement, qui présente également un intérêt pour l'industrie pharmaceutique.

Pour l'électronique, ce matériau présente des propriétés électriques et optiques intéressantes. Son importante largeur de bande interdite (3,37 eV) fait de lui un bon candidat pour des applications en optoélectronique comme la réalisation d'électrodes transparentes, de détecteurs ultra violet ou de diode laser émettant dans le bleu ou l'ultra violet. Le ZnO présente également des propriétés photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles, des propriétés électrochromes pour la fabrication de fenêtres « intelligentes » (modulation de la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident) et des propriétés optiques pour la réalisation de guides d'ondes. Ses propriétés piézo-électriques peuvent être utilisées pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, ou encore les résonateurs.

L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de nombreux points de celles des matériaux massifs. Par exemple des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits.

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer du ZnO en couches minces. On peut noter les méthodes chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique ou décomposition de molécules, et les méthodes physiques qui consistent à élaborer le film par extraction de la matière provenant d'une cible.

L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères. Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie, l'aérospatial, l'électronique, l'optique et la mécanique.

La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont fortement liées au procédé d'élaboration utilisé et en particulier aux paramètres technologiques de dépôt. De ces paramètres technologiques dépendent les propriétés électriques et physiques que l'on souhaite obtenir. A titre d'exemple, une cellule solaire peut exiger une surface de couche rugueuse pour augmenter l'efficacité de l'énergie des photons, alors qu'un capteur de gaz a besoin des petites cristallites pour mieux adsorber les molécules de gaz. En conséquence il est important de bien maîtriser le procédé d'élaboration du matériau pour obtenir les résultats escomptés en fonction de l'application recherchée.

L'objectif que nous nous sommes fixés dans ce travail est d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc en vue de réaliser des capteurs de gaz. Ce travail s'intègre dans un nouvel axe de recherche pour notre laboratoire.

Les couches minces de ZnO ont été élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Selon le type de caractérisation, le manuscrit se compose de trois parties :

La première partie aborde la morphologie et la structure des couches minces élaborées. Cette partie d'étude est indispensable et importante car les propriétés microstructurales interprètent directement les caractéristiques électriques. Il s'agit de mesures microstructurales effectuées en fonction du traitement thermique lors de dépôt ou après le dépôt, et du type de substrat (verre et platine/silicium).

La deuxième partie est consacrée à des caractérisations électriques en courant continu et à des mesures de bruit électrique. Les mesures en courant continu permettent de déterminer la résistivité des échantillons et de vérifier que ceux-ci se comportent bien comme des résistances en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (Densité de courant, Température). La résistance électrique est le paramètre de mesure le plus souvent utilisé pour la détection de gaz. Les mesures ont été effectuées sur une série d'échantillons déposés sur du verre à différentes températures. Par la suite, nous présentons les mesures de bruit en basse fréquence. Nous proposons d'examiner jusqu'à quel point la mesure de bruit est caractéristique du matériau étudié et ce que cette mesure peut être apporter pour le suivi du mode de préparation physico-chimique. Nous étudions en particulier la corrélation entre la structure cristalline des couches et les résultats expérimentaux issus du bruit basse fréquence. Nous proposons également un modèle de bruit pour nous aider à mieux comprendre les mécanismes de transport générés dans la couche en présence et en absence de lumière ultraviolette.

Enfin, la dernière partie est consacrée à des caractérisations thermophysiques du matériau. Plus particulièrement, il s'agit d'une étude des paramètres optiques et thermiques du ZnO en couches minces. Cette étude montre toute son importance dans les systèmes électroniques de plus en plus miniaturisés où la chaleur générée peut être élevée. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'une technique photothermique : la radiométrie infrarouge. L'objectif visé ici est la mise au point d'une procédure de mesure des paramètres optiques et thermiques basée sur l'analyse de l'évolution du signal photothermique en fonction de la fréquence de modulation. Une étude théorique permettra de délimiter les domaines de fréquence dans lesquels la mesure peut être effectuée avec une bonne précision. Deux procédures différentes permettant la détermination de ces différents paramètres seront décrites en détail.

Chapitre I. L'oxyde de zinc : Généralités

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc. Dans une première partie, nous nous intéressons à ses domaines d'application. Puis nous poursuivons en présentant un état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques électriques, optiques ou encore thermiques. Enfin nous terminons ce chapitre par la description des différents modes d'élaboration de l'oxyde de zinc en couche mince.

I.1 Applications du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène.

Le zinc, de symbole Zn et de numéro atomique 30, est un métal de couleur bleu-gris. Il recouvre environ 0,02% de la lithosphère, c'est le 24^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerais tels que le sulfure de zinc (ZnS), la franklinite ($ZnFe_2O_4$), la willemite (Zn_2SiO_4), l'oxyde de zinc (ZnO). Le zinc est recyclable à l'infini sans perte de ses propriétés physiques et chimiques.

Du point de vue de la chimie, le zinc est un matériau très réducteur et se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux. Il réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Le zinc peut réagir avec les éléments ambiants tels que l'humidité, l'oxygène, le dioxyde de carbone, *etc.* Exposé à l'air par exemple, il forme en surface une couche mince d'oxyde imperméable, appelée rouille blanche.

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une couche mince de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion [1]. Il existe deux grands types de protection anti-corrosion : les protections organiques (peintures, revêtements) et les protections métalliques (zinc, cuivre, aluminium). Parmi les protections métalliques, le zinc a sans conteste une position dominante. Dans le monde, près de 3,5 millions de tonnes de zinc métallique sont utilisées chaque année pour protéger l'acier. Le zinc est également utilisé dans la fabrication d'alliages comme le laiton, et dans le secteur des laminés pour la fabrication de piles électriques [2].

L'oxyde de zinc, est une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide et l'alcali. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture, ou des lubrifiants. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques.

Concernant ses propriétés électriques, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grande bande interdite (3,37 eV) [3] correspondant à une transition dans le proche ultraviolet (UV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge et est considéré comme un matériau "jumeau" du nitrure de gallium ce qui lui vaut un intérêt pour des applications potentielles dans les domaines du photovoltaïque, des diodes électroluminescentes pour l'éclairage, les oxydes transparents conducteurs, la photonique ou encore des capteurs. Il possède en plus des

propriétés particulières de la famille des II-VI : dureté, stabilité de l'exciton, piézoélectricité, thermochromicité, *etc.*

L'oxyde de zinc a d'abord été étudié dans les années 70 [4]. Il est à nouveau étudié depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives en particulier dans le domaine de la spintronique pour la réalisation de mémoires, du photovoltaïque, des capteurs, de la biologie, ou encore de l'éclairage.

Les progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces indiquent la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type *n* vers le type *p* [4]. De plus la structure cristalline hexagonale se révèle être assez bien adaptée à l'élaboration de nanostructures telles que les nanofils, nanoboucles, nanohélices en vue de la réalisation de nano-dispositifs tels que les nano-capteurs, actionneurs, résonateurs ou encore de transistors.

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Nous montrons dans la suite les principales applications possibles de l'oxyde de zinc en mettant en avant ses propriétés mises en jeu.

I.1.1 Capteurs de gaz

Avec le développement de l'industrie, et des nouvelles recommandations environnementales et de sécurité, les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche depuis quelques années. Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure [5].

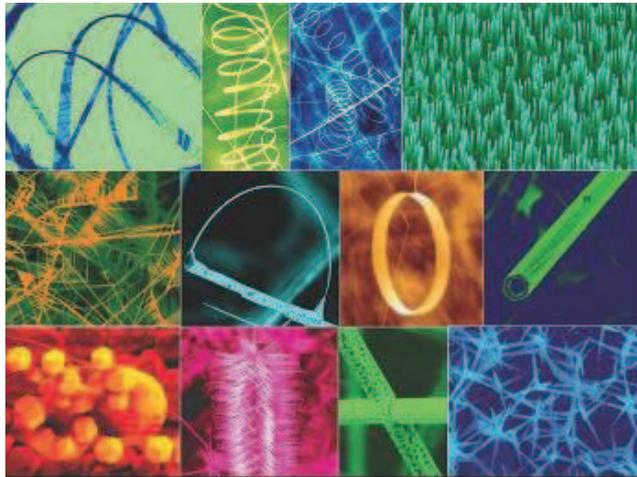


Figure I-1 Exemples de nanostructures de ZnO [6].

En fonction du mode de préparation, le ZnO peut faire apparaître différentes nanostructures (nanoparticules, nanotubes, nanofils) (*cf.* Figure I-1), et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat

pour des applications de détection. Nous montrons dans la Figure I-2 l'exemple d'un capteur de gaz constitué d'une couche de ZnO en surface d'un tube d'alumine. Les fils en platine sont collés sur les électrodes en Au pour mesurer la variation de la tension du capteur. Les fils chauffants en alliage nickel-chrome permettent de changer la température de l'atmosphère du gaz afin d'améliorer la sensibilité du capteur.

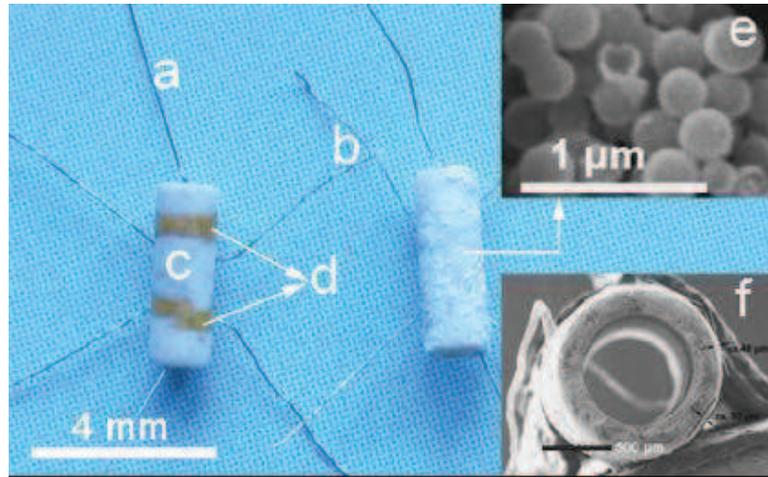


Figure I-2 Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe [7].

Le principe de la détection de gaz sur un matériau semiconducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être l'hydrogène (H_2), l'oxyde de carbone (CO_2), l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (C_2H_5OH), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore (Cl_2), le dioxyde d'azote (NO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3) [8-11].

Les performances du capteur de gaz sont caractérisées principalement par la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse. Ces performances dépendent des propriétés du matériau utilisé. A titre d'exemple, H.-W. Ryu *et al.* [12] ont montré que les propriétés structurales du ZnO et les conditions de mesure influencent la sensibilité au monoxyde de carbone (*cf.* Figure I-3). Ils ont trouvé que les meilleures sensibilités au gaz sont obtenues à des températures de mesure supérieures à 350 °C. Ils ont également montré que les couches élaborées à 500 °C et qui présentent les plus petits grains ($\sim 0,2 \mu m$) ont la sensibilité la plus élevée par rapport aux couches déposées à 700 °C ($\sim 0,25 \mu m$) et 900 °C ($\sim 0,95 \mu m$). Ceci met clairement en évidence l'importance des propriétés du matériau sur ses applications.

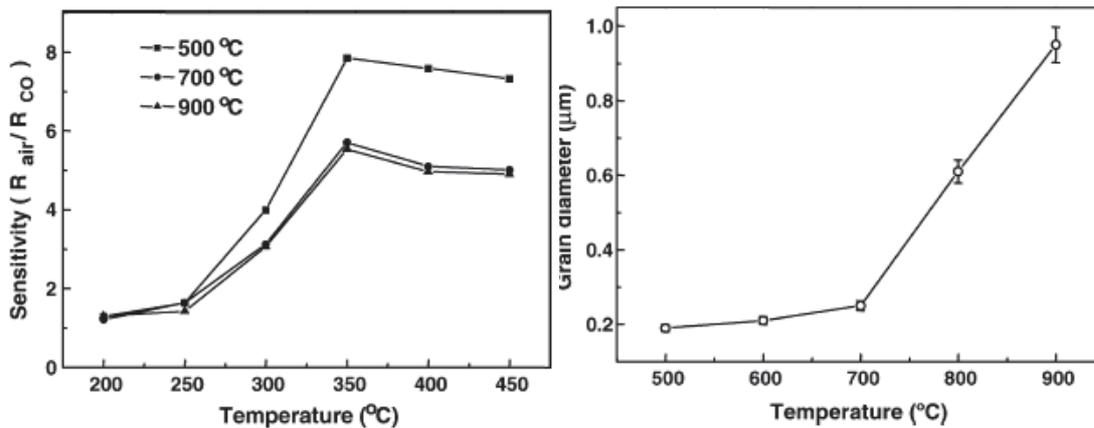


Figure I-3 Influence de la taille des cristallites et de la température de mesure pour la sensibilité de détection de CO sur les couches de ZnO. La courbe à gauche présente la sensibilité de CO en fonction de la température de mesure pour les couches déposées à 500 °C, 700 °C et 900 °C respectivement. La courbe à droite présente l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt [12].

I.1.2 Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (*cf.* Figure I-4).

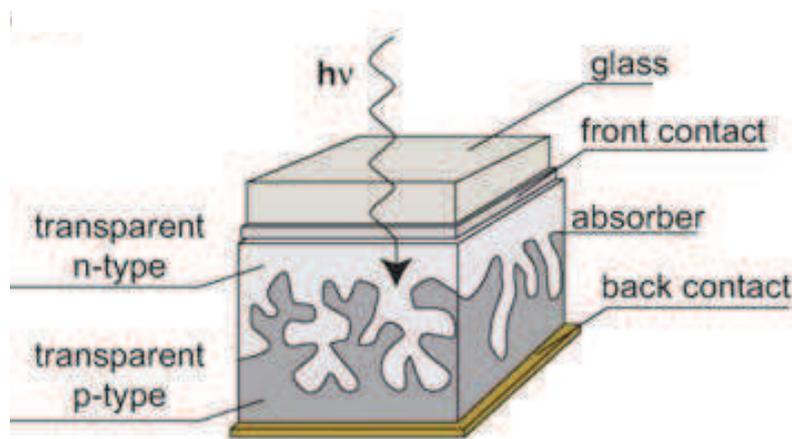


Figure I-4 Schéma de la structure d'une cellule solaire [13].

Une récente étude [14] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en

effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau (*cf.* Figure I-5). Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.

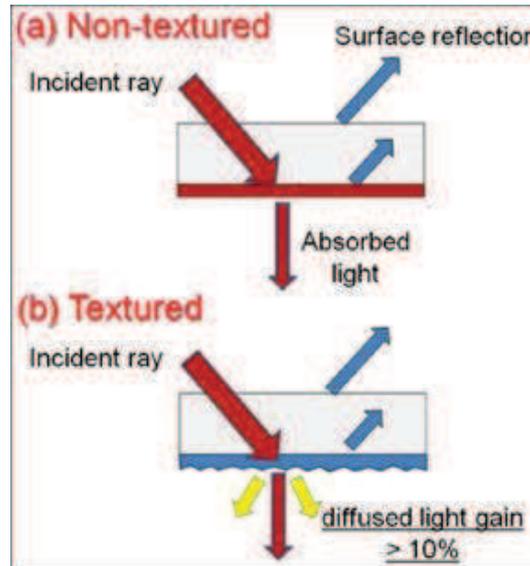


Figure I-5 Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière [14].

I.1.3 Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.

Nous montrons dans la Figure I-6 une telle hétérostructure élaborée par J.Y. Lee *et al.* [15]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils montrent par exemple qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.

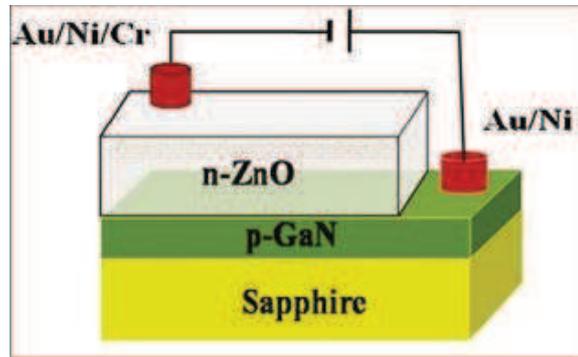


Figure I-6 Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [15].

Ces résultats nous montrent l'impact non négligeable des traitements post dépôt du matériau sur ses propriétés optiques.

I.1.4 Autres applications

Grâce aux autres propriétés : piézoélectriques, ferroélectriques, magnétoélectriques et physico-chimiques, nous pouvons également citer d'autres applications de l'oxyde de zinc en cours de développement dans d'autres domaines émergents :

1) Dispositifs à ondes acoustiques de surface ("Surface Acoustic Wave" SAW) [16,17]

Les dispositifs à ondes acoustiques de surface, basés sur l'effet piézoélectrique du matériau, sont largement utilisés dans les filtres électroniques, les lignes à retard et les résonateurs des systèmes de communication. Les dispositifs SAWs sont non seulement utilisés dans le secteur des télécommunications, mais aussi dans le secteur de l'automobile (pression), du médical (biocapteur) et de l'industrie (vapeur, gaz, humidité).

L'oxyde de zinc présente un coefficient piézoélectrique d_{33} de l'ordre de 5,81 pm/V à 28,7 pm/V [18] soit plus élevé que celui du quartz, $d_{11} = 2,31$ pm/V [19]. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au matériau, les ions des mailles élémentaires du cristal se déplacent par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal [20]. Cette propriété fait du ZnO un bon candidat pour la génération d'ondes acoustiques.

Un exemple de résonateur SAW réalisé à partir d'une couche de ZnO est montré dans la Figure I-7. Le dispositif est composé de deux électrodes interdigitées ("InterDigitated Transducers" IDT) déposées sur une couche piézoélectrique de ZnO. L'onde acoustique est produite à la surface de la couche de ZnO grâce à la différence de potentiel appliquée aux électrodes [21].

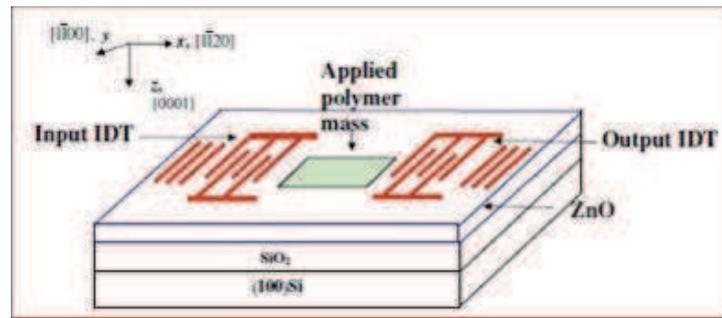


Figure I-7 Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si [16].

2) Applications en spintronique [22]

La spintronique exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Elle s'est développée en 1988 après la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) et est aujourd'hui en pleine expansion.

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe.

La spintronique débouche sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs [23].

Une approche pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température de Curie en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS). Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO₂, ou le ZnO dopé Co.

Un dispositif emblématique du développement récent de la spintronique, et basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS est le Transistor de Spin à Effet de Champ (SFET). Nous montrons dans la Figure I-8, un exemple de transistor SFET réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé.

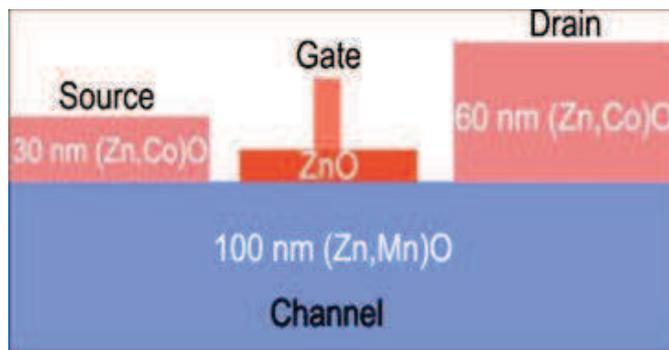


Figure I-8 Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [22].

3) *Photocatalyseurs* [24,25]

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [26]:

i) Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.

ii) Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons-lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

iii) Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO , ZnS et SnO_2 .

I.2 Propriétés du ZnO

I.2.1 Structure cristalline

Les premières études cristallographiques de l'oxyde de zinc remontent aux années 30 (Bunn [27]). Ce matériau se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. Un exemple de la structure hexagonale du ZnO en poudre est montré dans la Figure I-9. Les grandeurs a et c correspondent aux paramètres de maille et ont pour valeur 0,3249 nm et 0,5206 nm respectivement (JCPDS "International Center for Diffraction Data") [28].

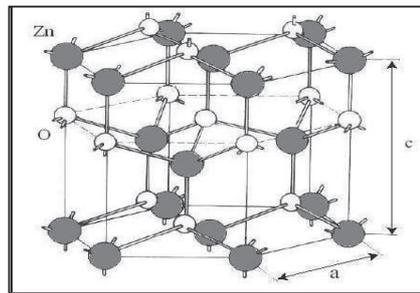


Figure I-9 Structure hexagonale du ZnO [29].

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc en couches minces revient en force depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives.

La croissance de l'oxyde de zinc en couches minces fait apparaître des cristallites selon l'axe c (002) perpendiculaires au plan du substrat. Un exemple de la structure du ZnO en couches minces est montré dans la Figure I-10.

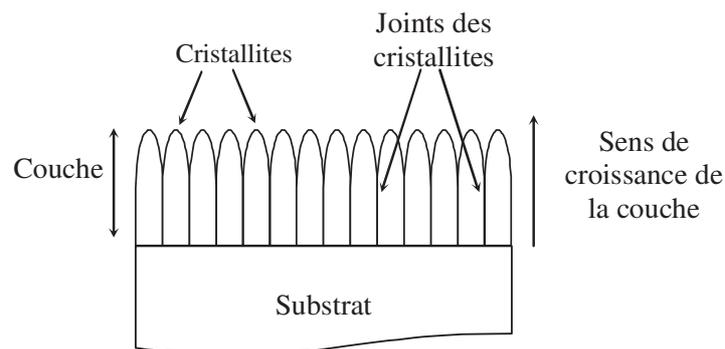


Figure I-10 Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculairement à la surface du substrat [30].

Ses propriétés sont fortement liées aux modes de préparation et les paramètres technologiques doivent être parfaitement maîtrisés afin d'obtenir les propriétés recherchées. Il est montré par exemple que la méthode de synthèse influe sur la qualité du matériau élaboré :

par exemple la pulvérisation cathodique en radiofréquence donne de meilleurs résultats que la pulvérisation cathodique en continu [31]. De même la température de dépôt modifie les propriétés structurales de la couche élaborée [32] : par exemple un recuit à 800 °C pendant 2h en présence d'eau permet d'améliorer la qualité cristalline de la couche. La nature du substrat a également un impact sur les propriétés cristallines du ZnO : par exemple un film déposé sur un substrat de kapton montre une plus forte orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) comparé à un film déposé sur un substrat en verre ou en silicium [33]. La géométrie de la couche modifie également la structure du ZnO : la taille des cristallites augmente de 15 nm à 23 nm lorsque l'épaisseur du film passe de 139 nm à 427 nm [34].

1.2.2 Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n . Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [35].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - 10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$ [36-38]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques.

X.L. Xu *et al.* [36] ont montré que la résistivité du ZnO en couche mince augmente considérablement de $2,38 \times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ à $1,31$ $\Omega \cdot \text{cm}$ lorsque la température de dépôt varie de 120 °C à 230 °C. Entre 230 °C et 320 °C, la résistivité reste à peu près constante. Au-delà de 320 °C et la résistivité diminue pour atteindre 6×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$ à 440 °C.

En revanche, T.K. Subramanyam *et al.* [37] ont montré une évolution différente de la résistivité électrique du ZnO en couches minces en fonction de la température de dépôt. En effet pour une température de dépôt allant de 215 °C à 390 °C, les auteurs montrent que la résistivité diminue de 34 $\Omega \cdot \text{cm}$ à $6,9 \times 10^{-2}$ $\Omega \cdot \text{cm}$. Au-delà de 390 °C et jusque 450 °C, la résistivité reste à peu près constante et égale à $9,6 \times 10^{-2}$ $\Omega \cdot \text{cm}$.

Un traitement thermique post dépôt peut également avoir une influence sur la résistivité électrique du ZnO. R.Al. Asmar *et al.* [38] ont montré que la résistivité du ZnO peut avoir des valeurs de $1,6 \times 10^{-2}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, $1,3 \times 10^1$ $\Omega \cdot \text{cm}$ et 10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour des températures de recuit post-dépôt de 27 °C, 550 °C et 750 °C respectivement. Ces différences de résistivité sont attribuées à l'oxydation du ZnO durant le recuit en présence d'air.

La résistivité électrique dépend du nombre de porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes.

M. Bouderbala *et al.* [39] ont montré que la mobilité dépend de la température de recuit *in-situ* et de la taille des cristallites du ZnO. Lorsque la température augmente de 160 °C à 300 °C, la mobilité du ZnO passe environ de $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm (*cf.* Figure I-11). Au delà de 300 °C, les auteurs

constatent d'une part que la mobilité diminue de $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $19 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et d'autre part que la taille des cristallites diminue de 275 nm à 270 nm.

Les auteurs attribuent l'évolution de la mobilité à la différence de taille des cristallites en fonction de la température de dépôt. En effet, lorsque la taille des cristallites augmente, la densité des joints entre les cristallites diminue et la mobilité des porteurs de charge augmente. A l'opposé, si la taille des cristallites diminue, la diffusion par les joints des cristallites devient prépondérante, et a pour conséquence de diminuer la mobilité des porteurs de charge [39].

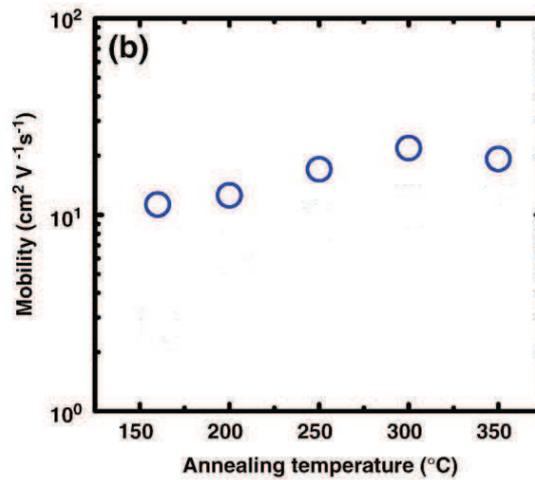


Figure I-11 Evolution de la mobilité du ZnO en couche mince d'épaisseur 320 nm en fonction de la température de recuit *in-situ*. La couche a été préparée par pulvérisation en radiofréquence sur un substrat de verre [39].

Ces résultats montrent qu'en fonction de paramètres technologiques utilisés, la résistivité du ZnO en couches minces ne suit pas une évolution simple avec la température de dépôt ou du recuit post dépôt, et que les résultats expérimentaux sont absolument nécessaires.

Par ailleurs, élaboré en couche mince, la résistivité électrique de l'oxyde de zinc peut dépendre de son environnement. En effet en présence d'oxygène, un processus d'adsorption et de désorption s'effectue en surface du matériau. Des molécules oxydantes à l'état gazeux (O_2) sont adsorbées sur la surface du ZnO pour devenir des ions négatifs d'oxygène (O_2^-). Ce processus crée une zone appauvrie en porteurs libres, et diminue la conductivité de surface [40-42] :



En présence d'éclairement, les trous photogénérés se déplacent vers la surface de la couche et neutralisent les ions négatifs d'oxygène. Cela conduit à une augmentation de la conductivité de surface :



où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon.

A titre d'exemple, nous montrons dans la Figure I-12, l'évolution du photocourant en fonction du temps d'un film mince de ZnO déposé sur substrat de verre issu de la littérature [42].

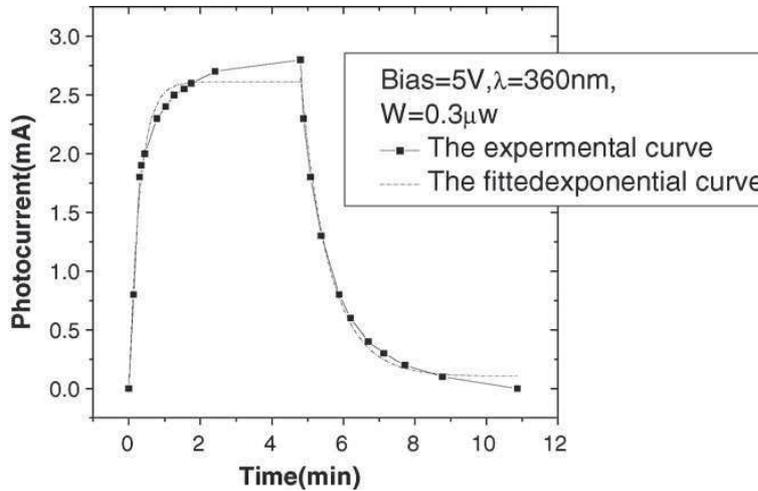


Figure I-12 Evolution du photocourant en fonction du temps d'un film mince de ZnO déposé sur un substrat de verre par ablation laser [42].

I.2.3 Propriétés optoélectroniques

Nous montrons dans la Figure I-13 les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc. Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4s$ du zinc constituent la zone de conduction. Ces structures montrent que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Sa largeur de bande interdite fondamentale E_g est d'environ 3,37 eV à la température ambiante, et est supérieure aux semi-conducteurs classiques (Si : $E_g = 1,11$ eV, GaAs : $E_g = 1,43$ eV). Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Elle peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3,3 eV et 3,39 eV [20].

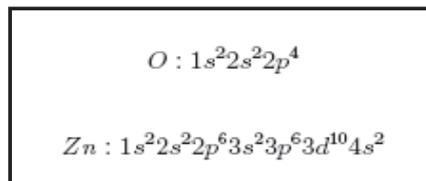


Figure I-13 Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc [43].

Par ailleurs, le ZnO possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN). Cette valeur dépend des paramètres technologiques d'élaboration du ZnO. Par exemple, D. Zhang *et al.* [44] ont montré que la valeur d'énergie de liaison de l'excitation diminue de 82 meV à 75 meV lorsque la température de dépôt augmente de l'ambiante à 500 °C.

Grâce à sa grande valeur de la bande interdite et de l'énergie d'exciton, le ZnO montre tout son intérêt pour les applications dans le domaine optoélectronique.

I.2.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique.

Un exemple d'évolution de la transmission en fonction de la longueur d'onde sur une couche mince de ZnO est montré dans la Figure I-14. Nous pouvons constater que la transmission est maximale pour des longueurs d'onde entre 370 nm et 380 nm correspondantes à la gamme du visible.

La part de puissance transmise est fonction de la température de dépôt pouvant aller au-delà de 90% dans la lumière visible sur les films déposés à haute température (*cf.* Figure I-14 (c) et (d)) et sous une haute pression d'oxygène (*cf.* Figure I-14 (b)). Pour expliquer ces phénomènes, les auteurs ont également étudié les propriétés structurales de leurs couches. Pour la même température de dépôt, le film déposé sous une pression d'oxygène (*cf.* Figure I-14 (b)) de 20 Pa montre une meilleure qualité cristalline que celui élaboré sous 0,05 Pa (*cf.* Figure I-14 (a)). Sous la même pression d'oxygène, le film déposé à 700 °C (*cf.* Figure I-14 (d)) fait apparaître des cristallites plus grosses que celui déposé à 200 °C (*cf.* Figure I-14 (b)).

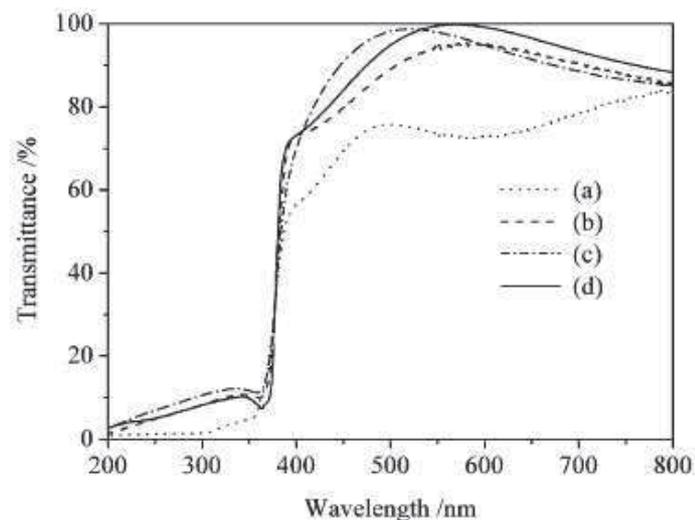


Figure I-14 Evolution de la transmission sur une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de quartz à différentes températures et différentes pressions d'oxygène en fonction de la longueur d'onde : (a) 200 °C, 0,05 Pa ; (b) 200 °C, 20 Pa ; (c) 700 °C, 0,05 Pa et (d) 700 °C, 20 Pa [3].

Ces résultats nous montrent que la transmissivité du ZnO dépend de sa qualité cristalline et de la nécessité de bien maîtriser les paramètres technologiques de dépôt.

La Figure I-15 montre un exemple d'étude de la réflexion dans l'infrarouge réalisée sur une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium. A des fins de comparaison est

également indiquée sur la même figure l'évolution de la réflexion sur un substrat de silicium seul.

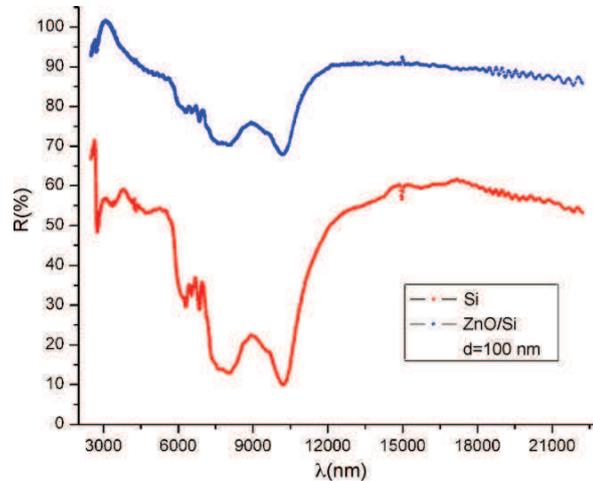


Figure I-15 Réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un substrat de silicium seul (courbe du bas) et d'une couche mince de ZnO déposée sur silicium (courbe du haut) [33].

Comparativement au silicium, nous observons que la couche de ZnO réfléchit la majorité de l'énergie du rayonnement infrarouge. Ceci est expliqué par la rugosité de la surface de la couche de ZnO. Le substrat de silicium a une rugosité d'environ 1,6 nm et la couche de ZnO déposée sur le substrat de silicium a une surface plus rugueuse d'environ 2,4 nm [33].

Les propriétés optiques du ZnO montrent ainsi un intérêt pour la réalisation de diodes transparentes dans les cellules solaires ou la protection de systèmes électroniques contre les rayons infrarouges.

I.2.5 Propriétés thermiques

Les conditions de dépôt, et en particulier le traitement thermique, influencent significativement les propriétés microstructurales, électriques et optiques des couches [45]. Dans ce cas, il est important de connaître les paramètres thermiques du matériau qui déterminent son comportement en fonction de la température :

i) Le coefficient de la dilatation thermique noté α_{ij} est l'expansion en volume du matériau suite à un réchauffement à pression constante. Pour l'oxyde de zinc en structure hexagonale, le coefficient de dilatation n'est pas le même dans toutes les directions. Dans la littérature, les valeurs rapportées pour l'oxyde de zinc peuvent être différentes selon la direction, par exemple $6,05 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{11}) et $3,53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{33}) à 0 °C, ou bien $3,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{11}) et $3,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{33}) à 40 °C [46].

ii) La conductivité thermique est un paramètre cinétique. Il est déterminé par le degré de liberté des contributions vibratoires, rotationnelles et électroniques. C'est un paramètre important du matériau lorsqu'on l'utilise dans les dispositifs électroniques, optoélectroniques à

haute puissance et à haute température [47]. La conductivité thermique de l'oxyde de zinc en couche mince est de l'ordre de $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [48].

iii) La capacité thermique massique, appelée aussi chaleur spécifique est un paramètre qui définit la chaleur requise pour élever de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ la température de l'unité de masse du matériau. Elle est indépendante de la qualité et de la forme du matériau. Par exemple, une valeur de $519 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la capacité thermique massique du ZnO non dopé déposé sur un substrat de verre à la température ambiante a été obtenue dans l'étude de Kh.T. Igamberdiev *et al.* [48].

I.3 Synthèse du ZnO en couche mince

Comme présenté dans le paragraphe précédent, l'oxyde de zinc présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est nécessaire pour bien maîtriser ses propriétés liées aux modes de préparation.

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques 100 nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction [20,49]. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies [20].

Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse de couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physiques.

I.3.1 Processus chimique

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux méthodes de dépôt chimique :

i) Le dépôt chimique en phase gazeuse ("Chemical Vapor Deposition" CVD) est un processus de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour réaliser les couches désirées (*cf.* Figure I-16). Il existe plusieurs formes de CVD. Dans la littérature, les plus utilisées sont le dépôt métallo-organique en phase vapeur ("Metalorganic Chemical Vapour Deposition" MOCVD) [50] et le dépôt par couche atomique ("Atomic Layer Deposition" ALD) [51].

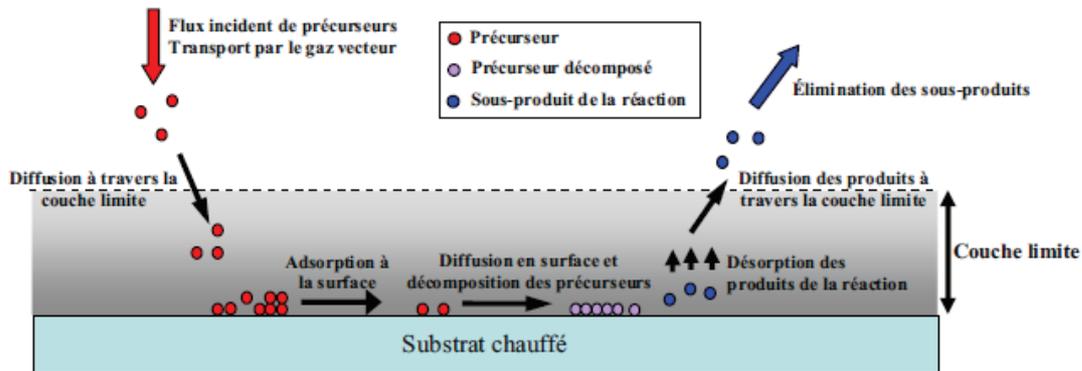


Figure I-16 Schéma de principe de dépôt CVD [52].

L'inconvénient majeur de ces méthodes de dépôt chimique en phase gazeuse réside dans la complexité de son installation à laquelle il faut ajouter tout le système de sécurité des conduites de gaz en regard à la toxicité des précurseurs organo-métalliques. Le coût de cette installation n'est donc pas négligeable. De plus, la stabilité des précurseurs au cours du temps est difficile à maîtriser. Les films minces réalisés ne nécessitent pas de recuit de cristallisation car les réactions chimiques de formation sont activées par des températures assez élevées de l'ordre de 400 °C pour des vitesses de dépôts de l'ordre de 1 µm par heure [53].

ii) Les méthodes de spray pyrolyse [54], sol-gel [12] et l'électrochimie ("Electrochemistry" ECD) [55] sont des techniques employant des solutions comme précurseurs. Pour ce genre de technologie à solution, la vitesse de retrait du liquide est un important paramètre qui peut affecter directement la porosité de la couche. La méthode de dépôt par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Le principe de cette méthode est montré dans la Figure I-17. Elle ne nécessite pas d'équipements lourds et spécifiques comme la MOCVD et s'effectue sans vide. Le principe consiste simplement à étaler à la tournette sur un substrat une solution contenant un solvant et des agents précurseurs du ZnO. Le solvant est ensuite évaporé et un traitement thermique permet de cristalliser la couche.

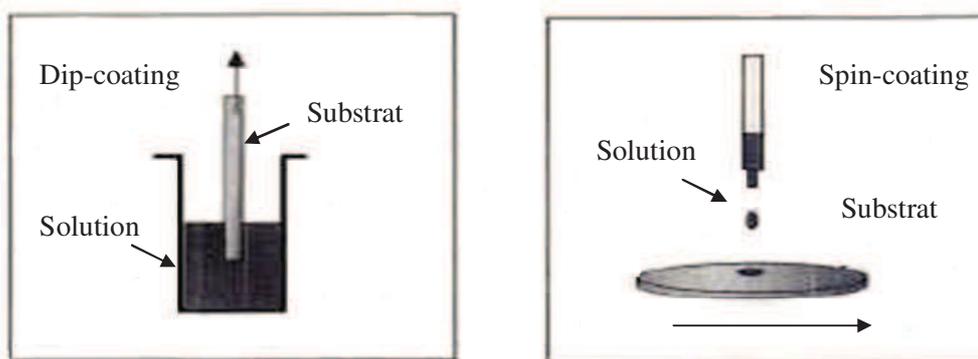


Figure I-17 Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel [56].

L'inconvénient majeur de la méthode sol-gel est l'épaisseur faible du dépôt qui est de l'ordre de quelques 10 nm par étape. Ainsi, une itération des étapes d'étalement à la tournette et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs

centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation. Ceci augmente ainsi les risques de court-circuit lors des tests électriques.

Un des avantages du processus chimique est de bien contrôler la composition durant le dépôt. Néanmoins, les fortes températures de réaction nécessaires pour certaines méthodes peuvent dégrader la qualité des couches et avoir un impact sur ses caractéristiques. Par ailleurs, les couches déposées sont peu denses et elles peuvent être contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique. De plus, les processus chimiques ne sont pas applicables pour déposer tous les matériaux.

I.3.2 Processus physique

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière.

L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères. Les couches obtenues sont denses, le procédé est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie, l'aérospatial, l'électronique, l'optique et la mécanique.

Les processus du dépôt physique en phase vapeur ("Physical Vapor Deposition" PVD) regroupent principalement:

i) Le processus thermique : comme son nom l'indique, ce processus consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé sur le substrat par condensation. Suivant le mode de chauffage utilisé, on peut distinguer l'évaporation par effet Joule [57], l'évaporation par faisceau d'électrons [58], l'implantation d'ions [59], l'ablation laser ("Pulsed Laser Deposition" PLD) [3] et l'épitaxie par jets molécules ("Molecular Beam Epitaxy" MBE) [60].

ii) La pulvérisation cathodique : son principe consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon (*cf.* Figure I-18). Lors du choc sur la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection de particules du matériau a alors lieu et ces dernières viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est obtenue par chocs avec les électrons libres, toujours présents dans un gaz, accélérés par une différence de potentiel entre la cathode où est installée la cible du matériau à déposer, et le substrat qui est à la masse. Il en résulte un plasma froid visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions d'argon lorsqu'ils récupèrent un électron. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, selon le mode de création du plasma ou la nature de la cible : pulvérisation cathodique diode et courant continu, triode en courant continu, diode en radiofréquence et triode en radiofréquence [31]. La pulvérisation reste la technique la plus proche de la micro-électronique. Elle équipe de très nombreux laboratoires de recherches et industriels et a été beaucoup étudiée en particulier pour les dépôts métalliques. Contrairement aux procédés chimiques, la pulvérisation cathodique n'impose pas à la structure un traitement thermique élevé. Cet aspect peut s'avérer intéressant pour la réalisation de capteurs où il peut être nécessaire de maîtriser la morphologie du matériau qui est dépendante de la température de dépôt.

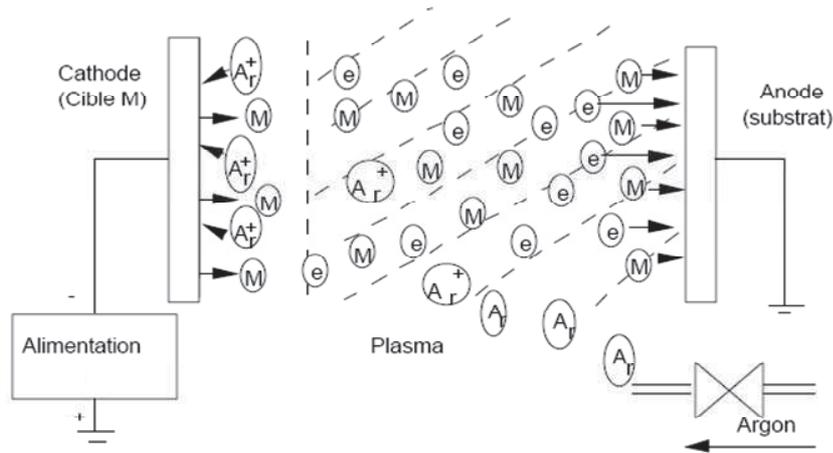


Figure I-18 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu [61].

Dans ce travail, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique diode en courant continu pour préparer les échantillons à étudier. Nous décrirons cette méthode en détail dans le chapitre suivant.

I.4 Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique de l'oxyde de zinc. Nous avons montré dans un premier temps ses principales applications possibles qui concernent les capteurs de gaz, les cellules solaires, les diodes luminescentes. Les performances de ces applications dépendent directement du mode de préparation du matériau.

Dans un second temps, nous avons fait une présentation de ses propriétés structurales, électriques, optiques et thermiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines.

Enfin, nous avons terminé ce chapitre en décrivant les différentes techniques d'élaboration de l'oxyde de zinc en couches minces.

Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés microstructurales, électriques et thermiques des couches déposées. Ce travail est absolument indispensable afin de bien maîtriser les paramètres de préparation en fonction des propriétés visées.

Bibliographie

- [1] Union des métalliers, A. Garré – président de l'Union des Métalliers, *La protection de l'acier par le zinc*, Guide technique (juin 2005) pp. 18-22.
- [2] P.Baud, H.Brusset, J.Joussot_Dubien, J.Lamure, P.Pascal, *Nouveau Traité De Chimie Minérale*, Tome V (1962) pp. 31-193.
- [3] J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, X.-D. Gao, *Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD)*, J. Gryst. Growth 276 (2005) pp. 507-512.
- [4] Z. Sofiani, *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO*, Thèse de l'université d'Angers – Université d'Ibn Tofail (2007) pp. 5-44.
- [5] M. Debliqy, *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*. Techniques de l'Ingénieur (2006).
- [6] Z.L. Wang, *Nanostructures of zinc oxide*, Materialstoday 7 (2004) pp.26-33, ISSN: 1369-7021.
- [7] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, G. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, S. Wu, *ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties*, Sens. Actuator B 139 (2009) pp. 411-417.
- [8] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, *Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing*, Sens. Actuator B 149 (2010) pp. 79-86.
- [9] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M.C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti, *Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors*, Sens. Actuator B 144 (2010) pp. 472-478.
- [10] K.H. Zheng, Y.C. Zhao, K. Deng, Z. Liu, L.F. Sun, Z.X. Zhang, L.Song, H.F. Yang, C.Z. Gu, S.S. Xie, *Effectively enhanced oxygen sensitivity of individual ZnO tetrapod sensor by water preadsorption*, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) pp. 213116-213118.
- [11] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, *Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature*, Sens. Actuator B 96 (2003) pp. 76-81.
- [12] H.-W. Ryu, B.-S. Park, S.A. Akbar, W.-S. Lee, K.-J. Hong, Y.-J. Seo, D.-C. Shin, J.-S. Park, G.-P. Choi, *ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing*, Sens. Actuator B 96 (2003) pp. 717-722.
- [13] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell*, C.R. Chimie 9 (2006) pp. 717-729.
- [14] D. Kim, H. Kim, *Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells*, Proc. of SPIE 7603 (2010) pp. 76030G-1-76030G-8.
- [15] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*, Thin Solid Films, 517 (2009) pp. 5157-5160.

- [16] S. Krishnamoorthy, A.A. Iliadis, *Properties of high sensitivity ZnO surface acoustic wave sensors on SiO₂/100 Si substrates*, Solid-State Electronics 52 (2008) pp. 1710-1716.
- [17] Y.C. Lin, C.R. Hong, H.A. Chuang, *Fabrication and analysis of ZnO thin film bulk acoustic resonators*, Appl. Surf. Sci. (2007) doi:10.1016/j.apsusc.2007.11.059
- [18] K.M. Zhang, Y.P. Zhao, F.Q. He, D.Q. Liu, *Piezoelectricity of ZnO films prepared by sol-gel method*, Chin. J. Chem. Phys. 20 (2007) pp. 721-726.
- [19] D. Royer, V. Kmetik, *Mesure optique de constantes piézoélectriques à l'aide d'une sonde interférométrique hétérodyne*, J. Phys. IV France 02 (1992) pp. C1-785-C1-788.
- [20] B. Hannane, *Elaboration et caractérisation des composites dopes par des agrégats nanométriques de semi conducteurs*, Thèse de l'Université Mentouri-Constantine (2007) pp. 3-14.
- [21] L. El Fissi, *Détection et mesure de nanoparticules pour les applications de capteurs en milieu liquide*, Thèse de l'Université de Franche-Comté (2009) pp. 55-56.
- [22] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, *Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films*, Mater. Sci. Eng. R 62 (2008) pp. 1-35.
- [23] A. Fert, *Présent et futur de la spintronique*, Conférences du LAAS-CNRS (2008).
- [24] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, *Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process*, J. Hazard. Mater. 173 (2010) pp. 445-449.
- [25] N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin, *Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light*, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) pp. 8113-8120.
- [26] A. Laplanche, *La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence*, La revue trimestrielle du réseau Ecrin, N°60 (2005) pp. 20-26.
- [27] C.W. Bunn, *The lattice-dimensions of zinc oxide*, Proc. Phys. Soc. London 47 (1935) p. 835.
- [28] S.-Y. Chu, W. Walter, J.-T. Liaw, *Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering*, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) pp. 1593-1598.
- [29] M. Link, *Etude et réalisation de résonateurs à ondes acoustique de volume (FBAR) montés sur miroir acoustique et exploitant le mode de cisaillement dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) à axe c incliné : application aux capteurs gravimétriques en milieux liquides*, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I (2006) p. 27.
- [30] A. Kono, F. Shoji, *Deterioration and recovery in the resistivity of Al-doped ZnO films prepared by the plasma sputtering*, Vacuum 84 (2010) pp. 625-628.
- [31] W. Gao, Z.W. Li, *ZnO thin films produced by magnetron sputtering*, Ceramics International 30 (2004) pp. 1155-1159.
- [32] A. Fouchet, W. Prellier, B. Mercey, L. Méchin, V.N. Kulkarni, T. Venkatesan, *Investigation of laser-ablated ZnO thin films grown with Zn metal target : A structural study*, J. Appl. Phys. 96 (2004) pp. 3228-3233.

- [33] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, *The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films*, Appl. Surf. Sci. (2010) pp. 1807-1811.
- [34] E.Ş. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, *Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films*, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) pp. 6195-6200.
- [35] A. Moustaghfir, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de l'Université Blaise Pascal (2006) pp. 15.
- [36] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature*, Mater. Sci. Semicon. Proc. 4 (2001) pp. 617-620.
- [37] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films*, Opt. Mat. 13 (1999) pp. 239-247.
- [38] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films*, Thin Solid Films 473 (2005) pp. 49-53.
- [39] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films*, Thin Solid Films 517 (2009) pp. 1572-1576.
- [40] B. Yuan, X.J. Zheng, Y.Q. Chen, B. Yang, T. Zhang, *High photosensitivity and low dark current of photoconductive semiconductor switch based on ZnO single nanobelt*, Solid-State Electronics 55 (2011) pp. 49-53.
- [41] J.H. Jun, H. Seong, K. Cho, B.-M. Moon, S. Kim, *Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles*, Ceramics International 35 (2009) pp. 2797-2801.
- [42] X.G. Zheng, Q.Sh. Li, J.P. Zhao, D. Chen, B. Zhao, Y.J. Yang, L.Ch. Zhang, *Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films*, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) pp. 2264-2267.
- [43] A. Carré, *La protection de l'acier par le zinc*, Union des métalliers, Guide technique (2005) pp. 18-22.
- [44] D. Zhang, Y. He, C.Z. Wang, *Structure and optical properties of nanostructured zinc oxide films with different growth temperatures*, Opt. Laser Technol. 42 (2010) pp. 556-560.
- [45] C. Guillén, J. Herrero, *Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum*, Vacuum 84 (2010) pp. 924-929.
- [46] J.-H. Jou, M.-Y. Han, *Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films*, J. Appl. Phys. 71 (1992) pp. 4333-4336.
- [47] Ü. Özgür, X. Gu, S. Chevtchenko, J. Spradlin, S.-J. Cho, H. Morkoç, F.H. Pollak, H.O. Everitt, B. Nemeth, J.E. Nause, *Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments*, J. Electr. Mat. 35 (2006) pp. 550-555.

- [48] Kh.T. Igamberdiev, Sh.U. Yuldashev, S.S. Kurbanov, T.W. Kang, P.K. Khabibullaev, Sh.M. Rakhimova, V.O. Pelenovich, A.G. Shashkov, *Thermal properties of semiconductor zinc oxide nanostructures*, J. Engineers. Phys. Thermophys. 83 (2010) pp. 863-868.
- [49] J. Tranchant, *Etude de couches minces deposees par pulverisation magnetron post-ionisee pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de Nano-canaux de carbone*, Thèse de l'Université de Nantes (2007) pp. 16.
- [50] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Malandrino, I.L. Fragalà, *Effect of growth parameters on crystallinity and properties of ZnO films grown by plasma assisted MOCVD*, Superlattices Microstruct 42 (2007) pp. 40-46.
- [51] M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Łuka, T. Krajewski, M. Łukasiewicz, Ł. Wachnicki, A. Wachnicka, K. Kopalko, A. Sarem, B. Dalati, *ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition: A new material for transparent conductive oxide*, Thin Solid Films 518 (2009) pp. 1145-1148.
- [52] I. Gelard, *Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃ – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques*, Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble (2009) pp. 46.
- [53] A. Martin, J.P. Espinós, A. Justo, J.P. Holgado, F. Yubero, A.R. González-Elipe, *Preparation of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films by ECR plasma enhanced CVD*, Surf. Coat. Technol. 151-152 (2002) pp. 289-293.
- [54] N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, *Acetylene sensor based on Pt/ZnO thick films as prepared by flame spray pyrolysis*, Sens. Actuator B 152 (2011) pp. 155-161.
- [55] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, *Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium*, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) pp. 1895-1907.
- [56] J. Livage, *Les procédés sol-gel*, Revue Verre 6 (2000) pp. 1-5.
- [57] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, *Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation*, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) pp. 5594-5597.
- [58] M.G. Varnamkhasti, H.R. Fallah, M. Zadsar, *Effect of heat treatment on characteristics of nanocrystalline ZnO films by electron beam evaporation*, Vacuum 86 (2011) pp. 871-875.
- [59] Y.H. Xue, X.D. Zhang, X.L. Zhang, Y.Y. Shen, F. Zhu, L.H. Zhang, J. Wang, C.L. Liu, *Room temperature magnetic properties of Fe and C implanted ZnO films*, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) pp. 10329-10332.
- [60] N. Izyumskaya, V. Avrutin, W. Schoch, A. El-Shaer, F. Reuß, *Molecular beam epitaxy of high-quality ZnO using hydrogen peroxide as an oxidant*, J. Cryst. Growth 269 (2004) pp. 356-361.
- [61] http://www.lps.u-psud.fr/Utilisateurs/pesty/PDF/ymj02_chI.pdf

Chapitre II. Caractérisations microstructurales

Ce chapitre est consacré à la fabrication et aux caractérisations morphologiques de nos échantillons.

Les couches minces de ZnO ont été déposées sur différents substrats par la pulvérisation cathodique en continu. Nous en rappelons dans un premier temps brièvement le principe.

Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des couches élaborées, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. Pour cela, nous avons caractérisé la microstructure de nos couches par différentes techniques : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la texture de la surface de la couche, la microscopie à force atomique (AFM) pour la détermination de la morphologie et de la rugosité de la surface et la diffraction des rayons X (DRX) pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement leurs caractéristiques électriques.

Ce travail de thèse est la première étude au laboratoire sur le dépôt de ZnO. Dans notre étude, nous nous sommes limités à étudier l'impact de la température de dépôt et de recuit sur les caractéristiques morphologiques et structurales des échantillons. Les autres paramètres de dépôt tels que la pression, la durée du dépôt, la distance entre le substrat et la cible, le débit de gaz, puissance ont été fixés.

Nous avons ensuite étudié et comparé les propriétés structurales du ZnO déposé sur un substrat de verre et déposé sur un substrat de silicium recouvert d'une couche mince de platine.

II.1 Dépôt par pulvérisation cathodique

Nous disposons dans notre laboratoire d'un bâti de pulvérisation cathodique ("Plassys MEP300") en continue (*cf.* Figure II-1). Il permet de déposer des couches de ZnO à partir d'une cible commerciale ("Goodfellow") d'oxyde de zinc (diamètre : 7,5 cm ; pureté : 99,999 %). Les couches peuvent être déposées à différentes températures comprises entre l'ambiante et 470 °C. Par rapport aux autres méthodes présentées dans le premier chapitre, cette technique présente l'avantage d'être simple et de bien contrôler la formation du dépôt [1].

Le processus du dépôt peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où sont placés la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'un gaz neutre comme l'argon (*cf.* Figure II-2).

Ce bâti permet également de déposer des contacts métalliques sur la surface des échantillons par évaporation thermique pour les caractérisations électriques. Le métal utilisé peut être de l'or, de l'aluminium ou du chrome. La métallisation s'effectue sous vide en

chauffant le métal par effet joule en injectant un courant élevé. L'épaisseur déposée est mesurée par une balance à quartz placée dans l'enceinte.



Figure II-1 Bâti de pulvérisation cathodique en continu.

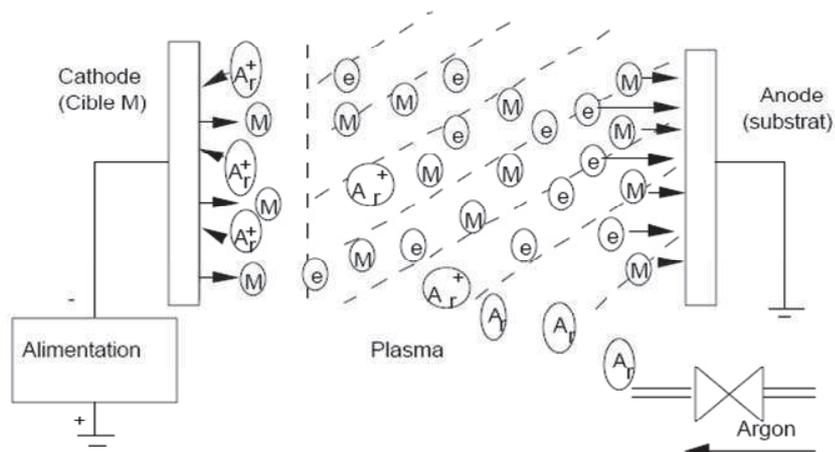


Figure II-2 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu [2].

Dans notre travail, les couches minces d'oxyde de zinc non dopé ont été élaborées sur des substrats de verre ou de platine/silicium sous un plasma d'argon. La distance de la cible au substrat a été fixée à 4 cm. La pression du dépôt a été maintenue à 10^{-1} Pa. Avant chaque dépôt, une durée de 30 min de pré-pulvérisation a été effectuée pour éliminer les impuretés dans le vide. Pendant la durée de dépôt, la vitesse d'injection du plasma créé par de l'argon a été contrôlée à $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ et la couleur du plasma était d'une couleur violette. Au final nous

avons obtenu des couches de ZnO transparentes et d'épaisseurs comprises entre 400 nm (1 h 30 de dépôt) et 850 nm environ (4 h de dépôt). La puissance du plasma et la durée du dépôt ont été évaluées en fonction de l'épaisseur des films souhaitée. Les dépôts ont été effectués à des températures comprises entre 20 °C et 470 °C afin d'en étudier les conséquences sur la structure cristalline et ses propriétés électriques.

II.2 Croissance de la couche mince : modèle de Thornton

D'une manière générale la structure de la couche pulvérisée dépend fortement des paramètres du dépôt. Cette corrélation entre les paramètres de pulvérisation et la croissance structurale de couches métalliques épaisses a été discutée pour la première fois par B.A. Movchan *et al.* en 1969 [3], puis reprise et complétée par J.A. Thornton plus tard [4,5]. A l'origine le modèle a été appliqué à des couches métalliques (Mo, Cr, Ti, Fe, Cu et alliage Al) déposées par pulvérisation sous certaines conditions de dépôt. Ce modèle montre le lien entre la morphologie des couches obtenues et la pression d'argon utilisée, ou encore du rapport de la température du dépôt T_s sur la température de fusion du matériau pulvérisé T_f . Comme on peut le voir dans la Figure II-3, le modèle de Thornton fait apparaître 4 zones :

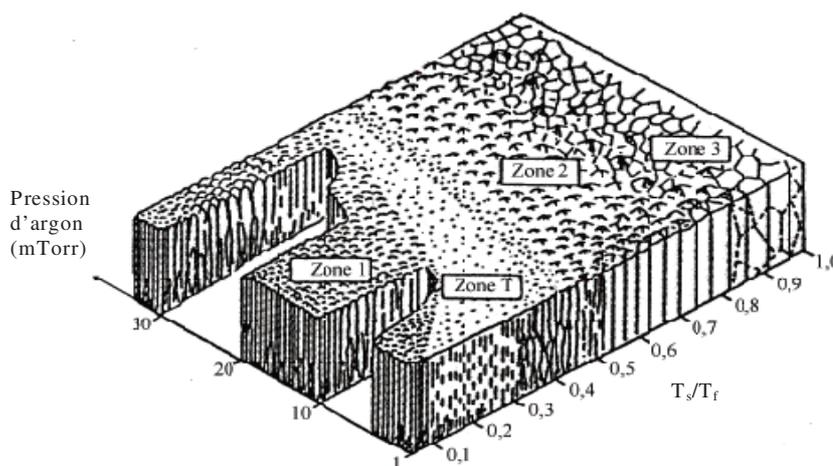


Figure II-3 Modèle de Thornton : représentation schématisée de la morphologie et de la structure des couches métalliques pulvérisées en fonction du rapport T_s/T_f et de la pression du plasma en argon [6].

- Zone 1 ($T_s/T_f < 0,15$) : la structure forme des colonnes, la surface est rugueuse en forme de dômes séparés par des vides intercolonnaires, la diffusion de surface est très limitée, on observe une haute densité de dislocation.
- Zone T ($T_s/T_f = 0,15 - 0,3$) : zone de transition entre la zone 1 et la zone 2, la structure se trouve sous forme de fibres, la surface est relativement lisse.
- Zone 2 ($T_s/T_f = 0,3 - 0,5$) : la structure forme des colonnes de manière compact séparées par des joints des cristallites bien définis, la surface est lisse et d'apparence mat, des dislocations existent principalement dans les zones de joints des cristallites, la diffusion de surface est importante.

- Zone 3 ($T_s/T_f > 0,5$) : on observe des cristallites équiaxes dus à la recristallisation à haute température, la taille des cristallites est dépendante de T_s/T_f .

Il faut noter que lorsque la température de dépôt augmente, la pression du gaz présente de moins en moins d'influence sur la structure de la couche. Par la suite, ce modèle a été développé et utilisé pour décrire la croissance structurale d'autres matériaux tel que le ZnO [7,8]. Par ailleurs, le modèle de Thornton peut être appliqué aux autres paramètres de pulvérisation. Par exemple, V. Tvarozek *et al.* [8] ont développé ce modèle en utilisant comme paramètre la densité d'énergie totale du flux au lieu de la pression d'argon pour étudier la croissance du ZnO.

Le modèle de Thornton nous montre clairement à quel point la structure des couches de ZnO pulvérisé peut être différente en fonction des conditions de dépôt. Dans notre travail nous avons fait varier la température de dépôt T_s entre l'ambiante et 470 °C. Le gaz neutre utilisé pour la création du plasma est de l'argon et la pression des dépôts a été fixée à 10^{-1} Pa, soit 0,75 mTorr. En connaissant la température de fusion T_f du ZnO (1975 °C) le modèle de Thornton nous indique que nos échantillons devraient se situer dans la zone T ($T_s/T_f < 0,24$).

II.3 Techniques de caractérisations

Nous avons caractérisé la microstructure de nos couches par différentes techniques : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la texture de la surface de la couche, la microscopie à force atomique (AFM) pour la caractérisation non seulement de la morphologie mais aussi de la rugosité de la surface, et la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des paramètres cristallins. Nous rappelons ici brièvement les principes fondamentaux de ces techniques de caractérisation ainsi que leur intérêt.

II.3.1 Microscope Electronique à Balayage

La Figure II-4 présente un schéma de principe d'un microscope électronique à balayage. L'échantillon à analyser se déplace dans une enceinte sous vide. Un canon à électrons envoie un faisceau électronique vers l'échantillon. Ce faisceau électronique est focalisé par une lentille magnétique pour obtenir un faisceau très fin et focalisé. Les électrons secondaires produits suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau électronique sont décelés par le détecteur. Ces électrons secondaires sont amplifiés et interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon.

La qualité des images ainsi obtenues dépend grandement de l'échantillon analysé. L'échantillon doit être propre, plat et conduire l'électricité pour évacuer les électrons. Si le matériau est isolant (matériau biologique, polymère, *etc.*), les électrons générés par le faisceau ne sont pas évacués et s'accumulent à la surface de l'échantillon. Cela se traduit par une image entièrement brillante et claire. Dans ce cas pour obtenir une bonne image, il est nécessaire au préalable d'effectuer une métallisation qui consiste à déposer sur la surface du matériau dans une enceinte sous vide et sous un flux d'argon, une fine couche (l'ordre de quelques nanomètre) de métal (Au/Pt).

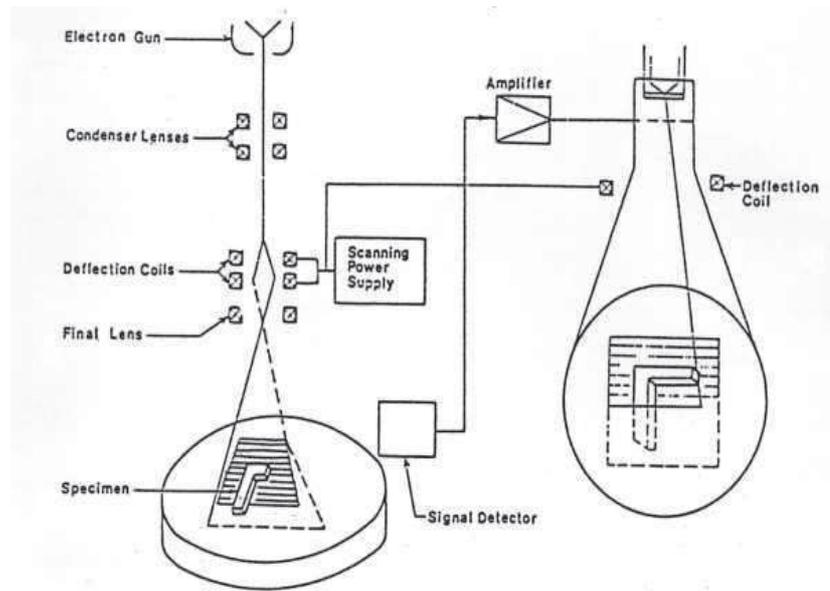


Figure II-4 Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [9].

Dans ce travail, les images ont été obtenues à partir d'un "MEB environnemental" ("LEO 438 VP") qui permet d'observer des détails de l'ordre de 100 nm. Les mesures ont été réalisées à une tension d'accélération de 15 keV, un courant de chauffage de 400 μ A et un courant de faisceaux de 25 pA.

Les images par MEB permettent également de visualiser de profil les échantillons réalisés et de mesurer l'épaisseur des couches déposées comme le montre par exemple la Figure II-5. Dans cet exemple, une couche de métal a été déposée sur une couche de ZnO elle-même déposée sur un substrat de verre.

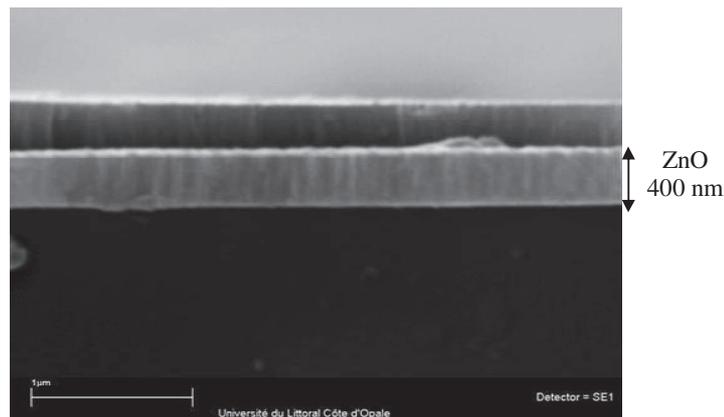


Figure II-5 Vue de profil par MEB d'un échantillon métal/ZnO/Verre.

II.3.2 Microscope à Force Atomique

Le microscope à force atomique sert à visualiser la topographie de la surface de l'échantillon de manière quantitative. Cette technique se base sur les interactions entre une pointe montée sur un cantilever et la surface de l'échantillon (cf. Figure II-6). La pointe balaie la surface à représenter sur une hauteur selon le paramètre de rétroaction. L'image est reconstituée à partir de cette hauteur. De ces images, nous pouvons observer la morphologie de surface mais aussi déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité ("Root Mean Square" RMS). La rugosité est un paramètre lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle. La mesure de ce paramètre permet ainsi d'avoir des informations sur l'adhésion et l'état de surface des couches déposées. Grâce à cette technique, nous pouvons aussi avoir des informations sur la taille des particules, ou encore sur la distance entre les différents joints de grains.

Dans ce travail, les topographies des échantillons ont été obtenues par un microscope à force atomique en mode de contact ("Multimode Veeco equipped with Nanoscope IIIa controller").

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir non seulement une bonne résolution des images (environ 5 nm), mais d'avoir également la distribution de la taille des particules. Toutes les caractérisations ont été faites à l'ambiante et à l'air.

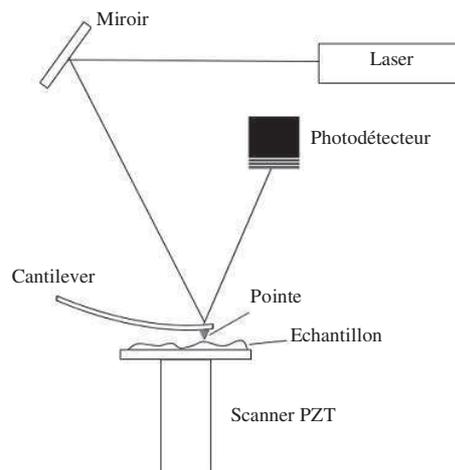


Figure II-6 Représentation schématique d'un microscope à force atomique en mode contact [10].

II.3.3 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet d'identifier la composition du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus. Cette méthode permet également de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé comme la silice. Par contre, elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes.

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg [11] qui interprète le processus de la diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal. Comme le montre la Figure II-7 (a),

un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance d . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal. A cause de la différence de chemin optique parcouru, les ondes diffractées n'arrivent pas toutes en même temps et ne présentent donc pas toutes la même phase. Dans certains endroits de l'espace, ces ondes peuvent s'annuler ou s'ajouter. Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est $2d\sin(\theta)$. Le signal obtenu par le faisceau diffracté est de ce fait détectable si la différence de chemin entre les 2 plans atomiques introduit un déphasage multiple de 2π , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de λ (loi de Bragg) :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

où n est l'ordre de diffraction (nombre entier).

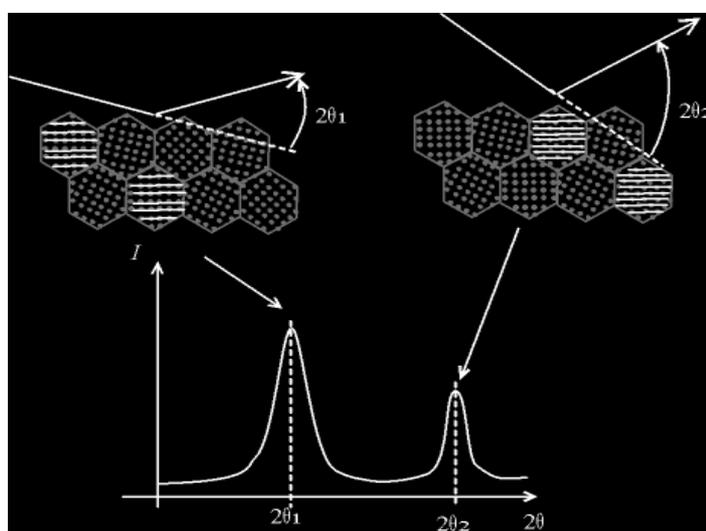
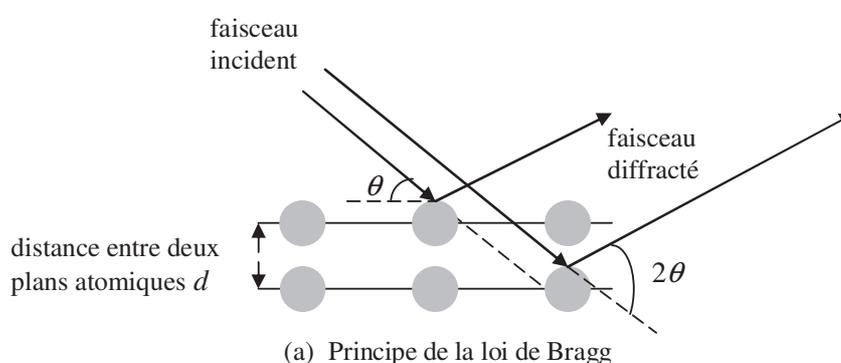


Figure II-7 Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X [12].

Le spectre de diffraction s'appuie sur cette condition de diffraction de Bragg (Figure II-7 (b)). L'échantillon est irradié par un rayonnement électromagnétique issu d'un tube à rayons X. Les ondes sont diffractées par les cristaux de l'échantillon et détectées à l'aide d'un

capteur sensible à la longueur d'onde émise. Le capteur est monté sur un bras tournant qui enregistre l'angle pour lequel un rayonnement a été détecté. Le diffractogramme consiste alors à relever l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle du détecteur.

Nous montrons dans la Figure II-8, un exemple de diffractogramme obtenu sur un film composé de nanotubes de ZnO. Le diffractogramme présente plusieurs pics qui correspondent aux différents plans diffractés dans une structure hexagonale. Particulièrement, le pic (002) représente l'axe c , une croissance préférentielle perpendiculaire au plan de la surface du substrat.

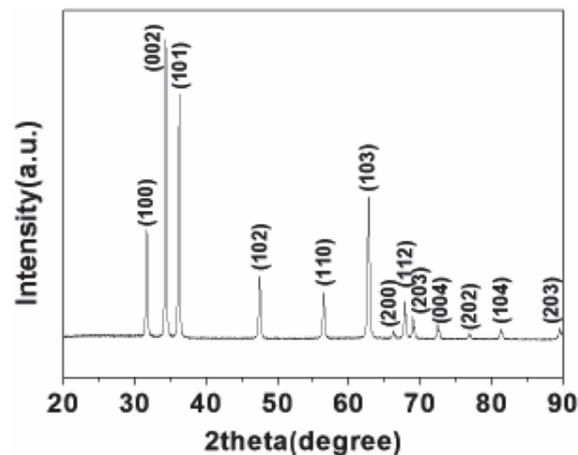


Figure II-8 Exemple de diffractogramme de nanotubes de ZnO en faisceaux faisant apparaître une structure hexagonale [13].

Dans notre travail, les spectres de diffraction des échantillons sont obtenus par un diffractomètre D8 Advance de marque Bruker AXS, équipé d'un tube à rayons X et d'un détecteur Lynxeye avec une ouverture de détection de 20° à 80° . La source de radiation en CuK_{α} a une longueur d'onde de $0,15406$ nm, une tension de 40 kV et un courant de 40 mA.

1) Paramètre de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal a et la distance plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents c (cf. Figure II-9).

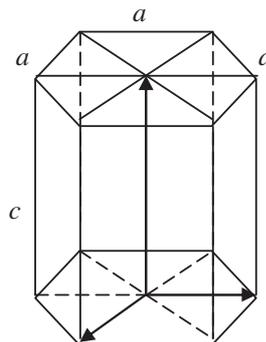


Figure II-9 Schéma de la structure hexagonale du ZnO.

Selon la loi de Bragg on a :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (\text{II-2})$$

et

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (\text{II-3})$$

où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda=0,15406$ nm) et θ à l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement [14].

2) Taille des cristallites

Une cristallite est une partie de matière qui a la même structure qu'un monocristal. Sa taille D est calculée à partir de la formule de Scherrer [15] :

$$D = \frac{0,9}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-4})$$

où β est la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002). A noter que ce paramètre D peut être différent de celui obtenu à partir des images au MEB ou AFM. Ceci peut être expliqué par le regroupement de cristallites pour former des particules. En effet, à partir de la mesure de DRX, la taille des cristallites est mesurée directement dans un volume du cristal qui diffracte les rayons X de manière cohérente. A l'inverse les images obtenues par MEB et AFM, permettent de visualiser plutôt les regroupements de cristallites et seule la distance entre les joints des particules peut être obtenue [16]. Une autre explication possible est que la taille des cristallites obtenue par DRX reflète une mesure perpendiculaire alors que la taille des particules obtenue par MEB ou AFM reflète une mesure longitudinale [17].

3) Contraintes de couche

De nombreuses études ont été faites sur les contraintes de couche [6,18,19]. Par exemple A. Debelle dans sa thèse a montré une étude systématique des différentes sources de contraintes qui peuvent exister dans les couches minces élaborées par la technique de pulvérisation [6] :

i) **Contrainte de croissance.** D'une manière générale, ce type de contrainte est dû à la croissance de la couche dans les conditions hors équilibre. En effet lors de la croissance, le bombardement de la surface par des particules énergétiques mises en jeu durant le processus du dépôt, force certains atomes à s'incorporer dans le matériau avec une énergie atomique supérieure à celle obtenue dans les conditions d'équilibre. La dimension latérale de couche étant fixée par celle du substrat, une dilatation de couche à l'échelle microscopique peut être provoquée. En s'accommodant dans le plan de couche, cette dilatation peut générer une contrainte de compression dans le matériau déposé. Cette explication est à l'origine du concept "shot peening" par d'Heurle en 1970 [20], puis reprise par Hoffman et Thornton en 1977 sous un terme plus adapté d'atomic peening [21] (cf. Figure II-10).

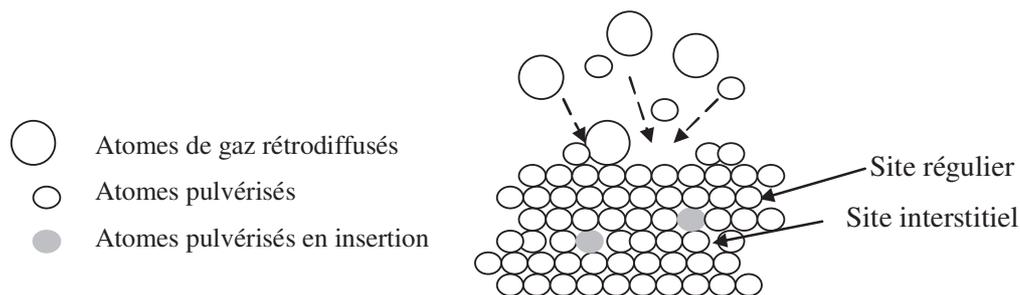


Figure II-10 Représentation schématique du modèle d'atomic peening [6].

ii) **Contrainte thermique.** La contrainte thermique apparaît suite à une différence des coefficients de dilatation thermique α entre la couche et le substrat sur lequel la couche est déposée lorsqu'ils se trouvent à une température de dépôt différente de la température ambiante. Ce phénomène peut également apparaître au moment d'un recuit post-dépôt. Dans ce travail, nous avons utilisé deux types de substrat : un de verre et un autre de Pt/Si. A l'ambiante, le coefficient α pour le verre et le platine est de $8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ respectivement [17,22]. Quant au cristal de ZnO à structure hexagonale, ses coefficients de dilatation α_{11} et α_{33} à l'ambiante sont de $6,05 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $3,53 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ respectivement [23]. On note que, quel que soient l'orientation et la valeur de α_{ZnO} , le coefficient de dilatation α_{substrat} utilisé est plus grand que celui du ZnO. Par ailleurs, les dimensions du film déposé sont fixées par celles du substrat. Par conséquent, cette inadéquation thermique engendre également des contraintes dans la couche déposée.

iii) **Contrainte de cohérence.** Lorsque les réseaux cristallins des deux matériaux s'accommodent parfaitement l'un à l'autre, une relation cristallographique peut apparaître dans l'interface, on parle alors de relation d'épitaxie [6]. Parfois, une déformation due au désaccord du paramètre de maille des matériaux peut être aussi entraînée par cette accommodation. Ce genre de déformation génère alors des contraintes de cohérence dans les matériaux contactés.

Selon les conditions de croissance de couche, ces différentes sources de contraintes peuvent interagir les unes avec les autres.

L'état de contrainte dans la couche peut être déterminé par l'analyse DRX. Selon le modèle de contrainte biaxiale, la contrainte ε suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille c [24,25] :

$$\varepsilon (\%) = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \times 100 \quad (II-5)$$

où c_{film} est la constante de maille de la couche pulvérisée et c_0 est la constante de maille de la couche sans contrainte ($c_0 = 0,5206$ nm [26]). Le signe de ce paramètre indique que la couche a subi une contrainte compressive (négative) ou bien dans une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de couche (axe c). La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de couche est exprimée comme [24,25]:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \quad (II-6)$$

avec c_{ij} est la constante élastique pour une structure monocristalle du ZnO ($c_{13} = 104,2$ GPa, $c_{33} = 213,8$ GPa, $c_{11} = 208,8$ GPa et $c_{12} = 119,7$ GPa [24,25]). La relation (II-6) devient :

$$\sigma (GPa) = -233 \times \varepsilon \quad (II-7)$$

Les relations (II-5) et (II-7) explicitent le lien entre la contrainte biaxiale ε et la contrainte résiduelle σ . Ils ont la direction opposée dans le plan de l'interface de couche et du substrat (cf. Figure II-11). Ceci montre l'intérêt de la mesure du paramètre de maille c puisqu'il nous permet de connaître l'état des contraintes vers différentes directions dans la couche déposée.

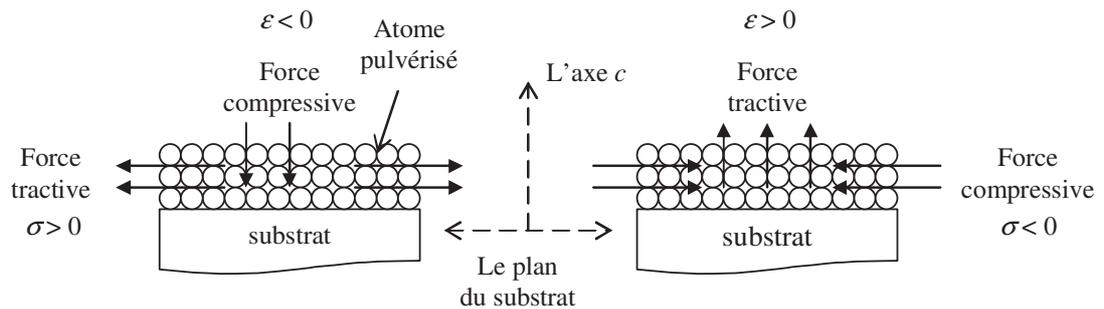


Figure II-11 Schéma des contraintes subies dans le matériau.

4) Densité de dislocation de couche

La densité de dislocation de couche δ est un paramètre qui présente directement l'imperfection du réseau cristallin, et qui correspond à la longueur de ligne de dislocation par unité de volume du cristal. Contrairement aux lacunes (O^{2-}) ou aux atomes interstitiels (Zn^{2+}), les dislocations sont des imperfections hors équilibre. La densité de dislocation s'écrit [15] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (II-8)$$

où D est la taille moyenne des cristallites.

II.4 Influence du traitement thermique

Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des films élaborés, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. De nombreux résultats ont été publiés concernant les effets des conditions du dépôt sur les propriétés des couches [27,28]. Dans notre étude, les principaux paramètres ont été fixés (pression distance avec la cible vitesse d'injection du gaz, pression du gaz). Nous nous focalisons ici sur l'effet de la température de dépôt et du traitement thermique après dépôt sur les propriétés microstructurales des films ainsi élaborés. En effet quelle que soit la technique d'élaboration utilisée, les études montrent que la température du substrat et le recuit ont une forte influence sur la microstructure des couches [29,30]. Selon l'application visée, le dispositif réalisé à partir de ce matériau peut alors avoir des performances plus ou moins intéressantes. Par exemple, H.-W. Ryu *et al.* [31] ont montré que les couches déposées par la voie sol-gel à différentes températures ont des sensibilités différentes au monoxyde de carbone. Ils ont expliqué que cette variation de la sensibilité au gaz provient du changement de la taille des cristallites en fonction de la température du dépôt.

Pour étudier l'influence du traitement thermique sur les propriétés microstructurales des couches, nous avons déposé 3 séries d'échantillons sous une pression d'argon d'environ 10^{-1} Pa pendant 1h30 :

- i) Dans la 1^{ère} série nous avons fait varier la température du dépôt ;
- ii) Dans la 2^{ème} série, nous avons fait varier la température du recuit à l'air après dépôt ;
- iii) Dans la 3^{ème} série, nous avons fait varier la température de recuit après le dépôt mais dans le vide (*in-situ*).

Nous avons également étudié les caractéristiques de films de différentes épaisseurs et déposés sur 2 différents types de substrat: verre et Pt/Si.

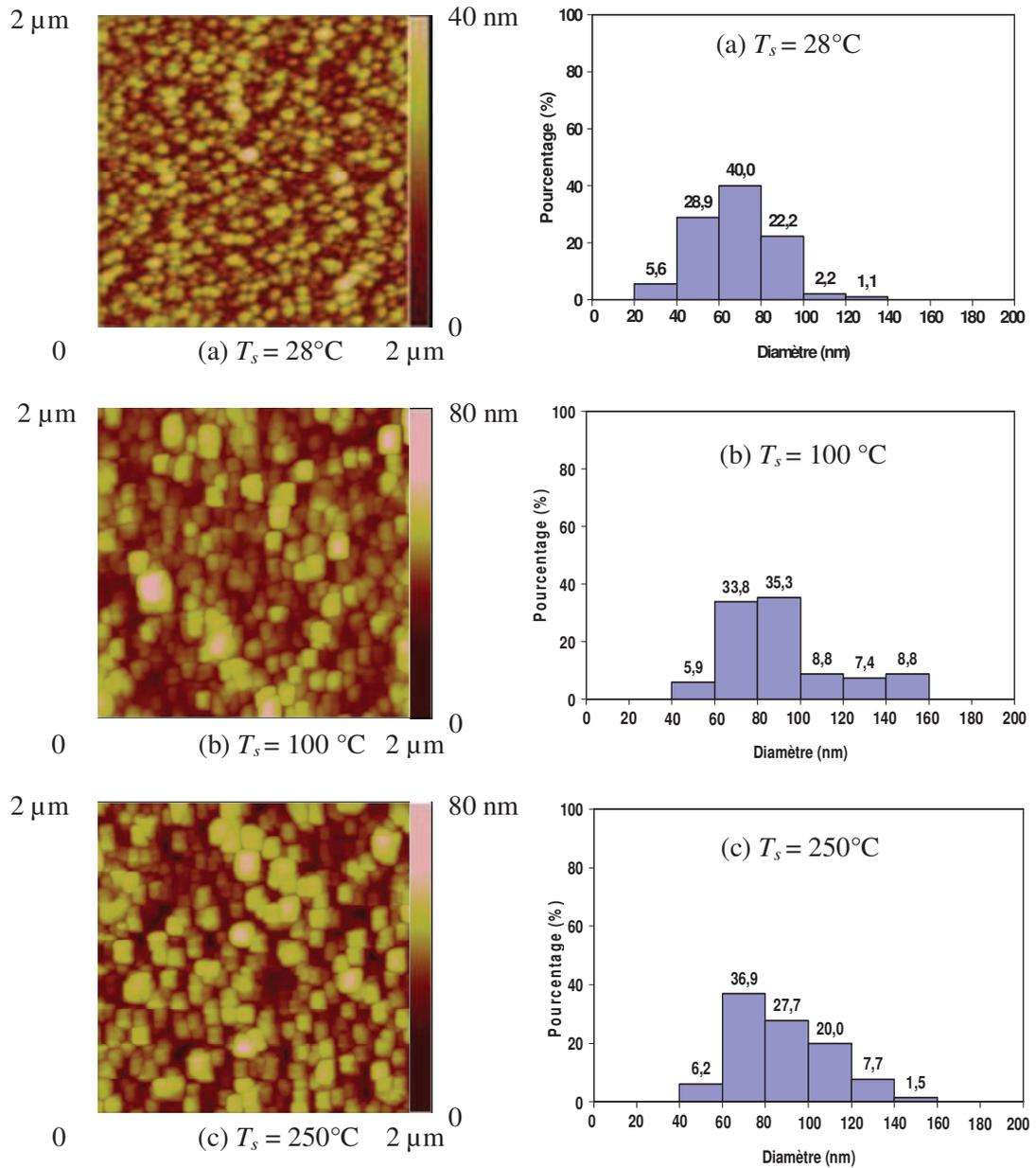
II.4.1 Influences de la température de dépôt T_s

La première série d'échantillons a été déposée sur des substrats de verre en faisant varier la température de dépôt T_s de l'ambiante à 470 °C (*cf.* Annexe No.6 No.18-21). Il est bien connu que la vitesse du dépôt varie en fonction de la température de dépôt T_s [32,33]. Ici, tous nos échantillons ont été élaborés pendant 1h30, et ne se distinguent que par leur température de dépôt T_s . Nous nous intéressons uniquement au changement de la rugosité de surface en fonction de la température du dépôt et pas au changement de l'épaisseur de couche.

1) Propriétés topologiques

Les topologies des couches analysées par AFM sont présentées dans la Figure II-12. Nous notons que tous les échantillons de cette série ont une morphologie similaire faisant apparaître une surface rugueuse formée de dômes. Ceci confirme les prédictions du modèle de Thornton (§ II.2) qui montre que pour des températures de dépôt inférieures à environ 500 °C,

les échantillons se trouvent dans une zone où la structure forme des colonnes avec une surface rugueuse en forme de dômes séparés par des vides intercolonnaires.



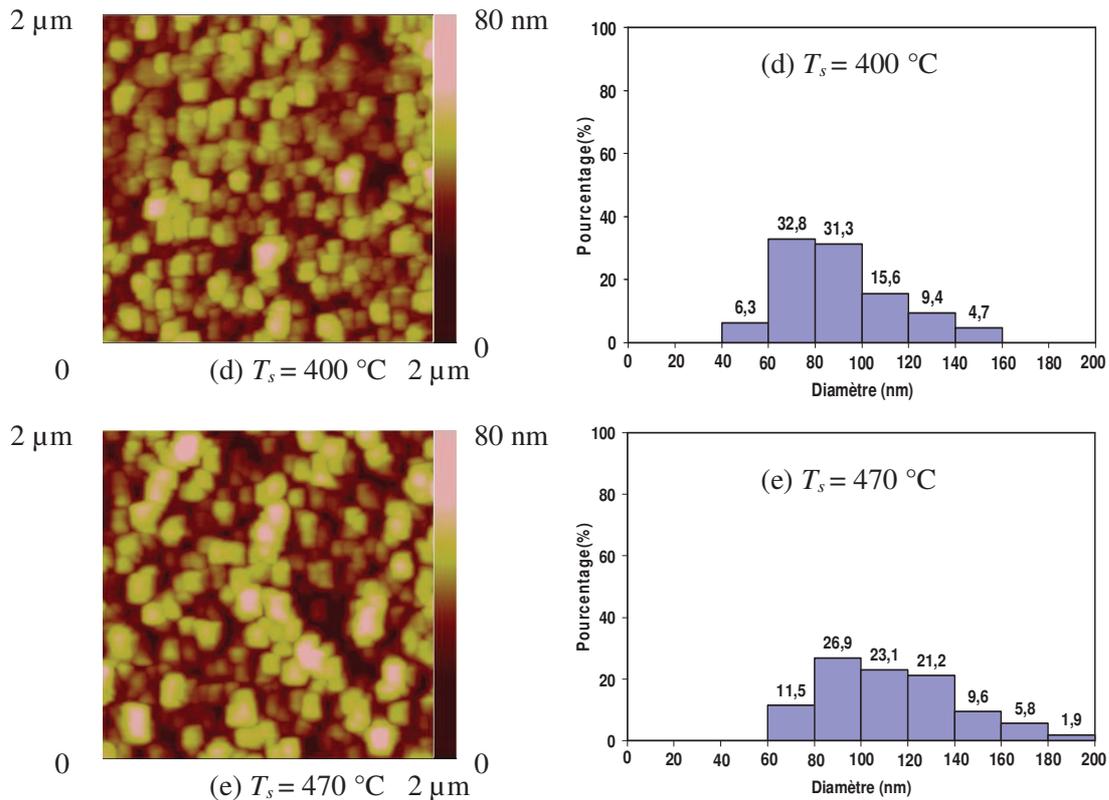


Figure II-12 Images AFM et distributions du diamètre des particules analysées par AFM pour le dépôt de ZnO sur verre à : (a) $T_s = 28 \text{ °C}$; (b) $T_s = 100 \text{ °C}$; (c) $T_s = 250 \text{ °C}$; (d) $T_s = 400 \text{ °C}$ et (e) $T_s = 470 \text{ °C}$ (cf. Annexe No.6 et No.18-21).

Nous montrons dans la Figure II-13 l'évolution de la rugosité mesurée par AFM, en fonction de la température de dépôt des films. La plus faible valeur de rugosité a été obtenue sur le film déposé à l'ambiante et est d'environ 5 nm. Pour comparaison, nous avons également déterminé la rugosité de la surface des substrats seuls sans dépôt de ZnO. Selon le traitement thermique, la valeur de la rugosité du substrat de verre est de l'ordre de 2,6 nm en moyenne (cf. Figure II-13). Les valeurs de rugosité obtenues sur les films restent toujours supérieures à celle du substrat seul. Ceci montre que les valeurs mesurées sont bien dues aux couches déposées et ne dépendent pas du substrat.

Lorsqu'on augmente la température de dépôt T_s , la rugosité a tendance à augmenter. La rugosité la plus élevée a été obtenue sur l'échantillon déposé à 470 °C et est d'environ 10 nm. Cette tendance est également perçue sur la distribution du diamètre des particules analysées à partir des images AFM. En effet lorsque la température de dépôt augmente, on peut constater que la distribution du diamètre tend à s'étaler vers des valeurs plus élevées : 140 nm au maximum pour un dépôt à l'ambiante et 200 nm au maximum pour un dépôt à 470 °C. Afin de mieux comprendre ces changements, une analyse structurale est nécessaire.

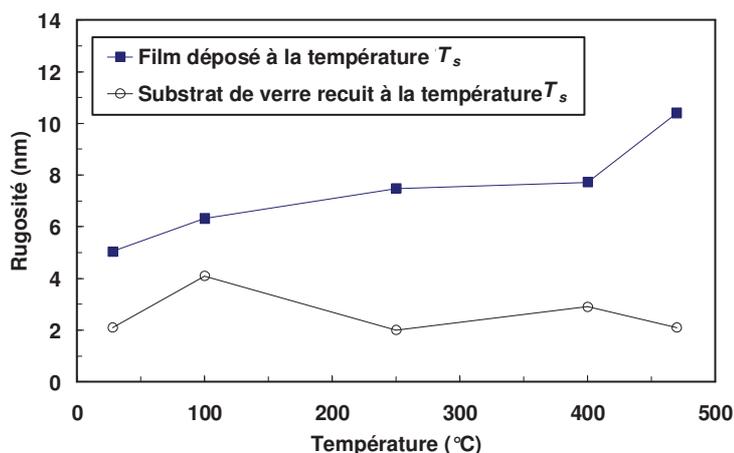


Figure II-13 ZnO sur verre : évolution de la rugosité de surface des films en fonction de la température de dépôt T_s (cf. Annexe No.6 et No.18-21).

2) Propriétés structurales

Les caractéristiques structurales ont été étudiées sur les couches déposées à des températures T_s allant de 28 °C à 400 °C. Comme présenté dans la Figure II-14, tous les diffractogrammes présentent un pic principal situé autour de 34,5°. Ce pic met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon l'axe cristallographique c (002), c'est-à-dire une croissance qui est perpendiculaire au substrat (cf. Figure II-15). A noter que les autres pics correspondent aux autres plans diffractés dans la structure hexagonale.

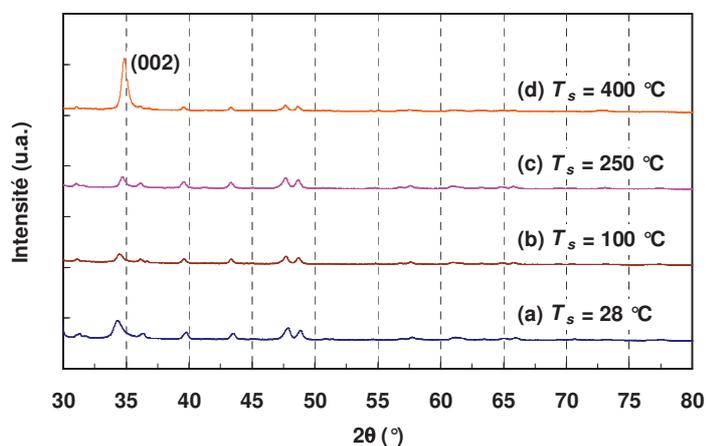


Figure II-14 ZnO sur verre : Diffractogrammes des échantillons déposés à (a) $T_s = 28$ °C ; (b) $T_s = 100$ °C ; (c) $T_s = 250$ °C et (d) $T_s = 400$ °C (cf. Annexe No.6 et No.18-20).

On peut noter que ce pic augmente avec la température de dépôt T_s . Ceci a été également observé par M. Liu *et al.* [34] qui ont montré que l'amplitude du pic (002) dépend principalement du nombre de cristallites qui suivent une orientation selon l'axe c . Lorsque la température de dépôt augmente, les cristallites s'orientent plus facilement selon l'axe c et l'amplitude du pic (002) augmente.

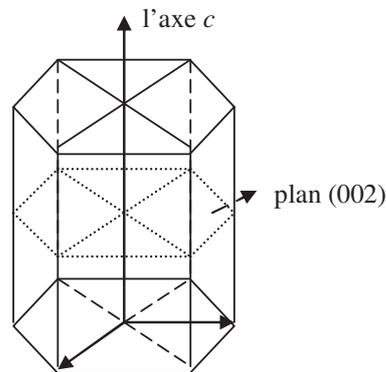


Figure II-15 Schéma de la structure hexagonale du ZnO.

Les paramètres structuraux calculés à partir des analyses DRX sont présentés dans la Figure II-16. Lorsque la température de dépôt augmente, nous constatons une augmentation de la position 2θ du pic (002) et une diminution de sa largeur à mi-hauteur FWHM (cf. Figure II-16 (b)). D'après la littérature [26], la position du pic (002) pour ZnO en poudre est donnée par une valeur de 2θ égale à $34,42^\circ$. En comparant à cette valeur, nous pouvons observer un décalage du pic (002) par rapport à celles enregistrées pour nos échantillons. Cette différence peut s'expliquer par une contrainte subie par le ZnO dans les couches produites lors du dépôt ou le recuit [19]. Pour l'échantillon déposé à l'ambiante, une valeur de 2θ à $34,27^\circ$ est relevée. Celle-ci est inférieure à la valeur de $34,42^\circ$ obtenue pour ZnO en poudre, et nous indique que la couche est sous une contrainte de traction selon l'axe c . Le même phénomène est observé sur le paramètre de maille c . La valeur relevée de $0,5229$ nm supérieure à la valeur c_0 de $0,5206$ nm pour une couche sans contrainte, nous montre également que la couche a subi une contrainte de traction selon l'axe c .

A l'opposé, les autres couches déposées à 100°C , 250°C et 400°C , ont des valeurs respectives de 2θ égales à $34,44^\circ$, $34,67^\circ$ et $34,82^\circ$, supérieures à celle observée pour ZnO en poudre ($34,42^\circ$). Cela signifie que ces couches ont subi une contrainte de compression parallèle à l'axe c . Ce résultat est également confirmé par le paramètre c qui montre cette fois des valeurs inférieures à celle de la couche sans contrainte ($0,5206$ nm) : $0,5204$ nm, $0,5171$ nm et $0,5149$ nm pour les couches déposées à 100°C , 250°C et 400°C respectivement. Cette observation est vue également à travers la contrainte résiduelle σ . En effet, le film déposé à la température ambiante présente une contrainte résiduelle σ de signe négatif mettant en évidence une contrainte de compression perpendiculaire à l'axe c . A l'opposé pour les films déposés aux températures de 100°C , 250°C et 400°C , le signe de la contrainte résiduelle σ devient positif signifiant un état de traction perpendiculaire à l'axe c , c'est-à-dire un état de compression selon l'axe c (cf. Figure II-16 (a)).

Pour ce qui concerne la qualité de cristallisation des couches (cf. Figure II-16 (c)), nous constatons que la taille moyenne des cristallites D augmente de 14 nm à 21 nm environ lorsque la température de dépôt augmente de 20°C à 250°C . Ceci peut être dû à l'apport énergétique amené par le traitement thermique lors du dépôt [35].

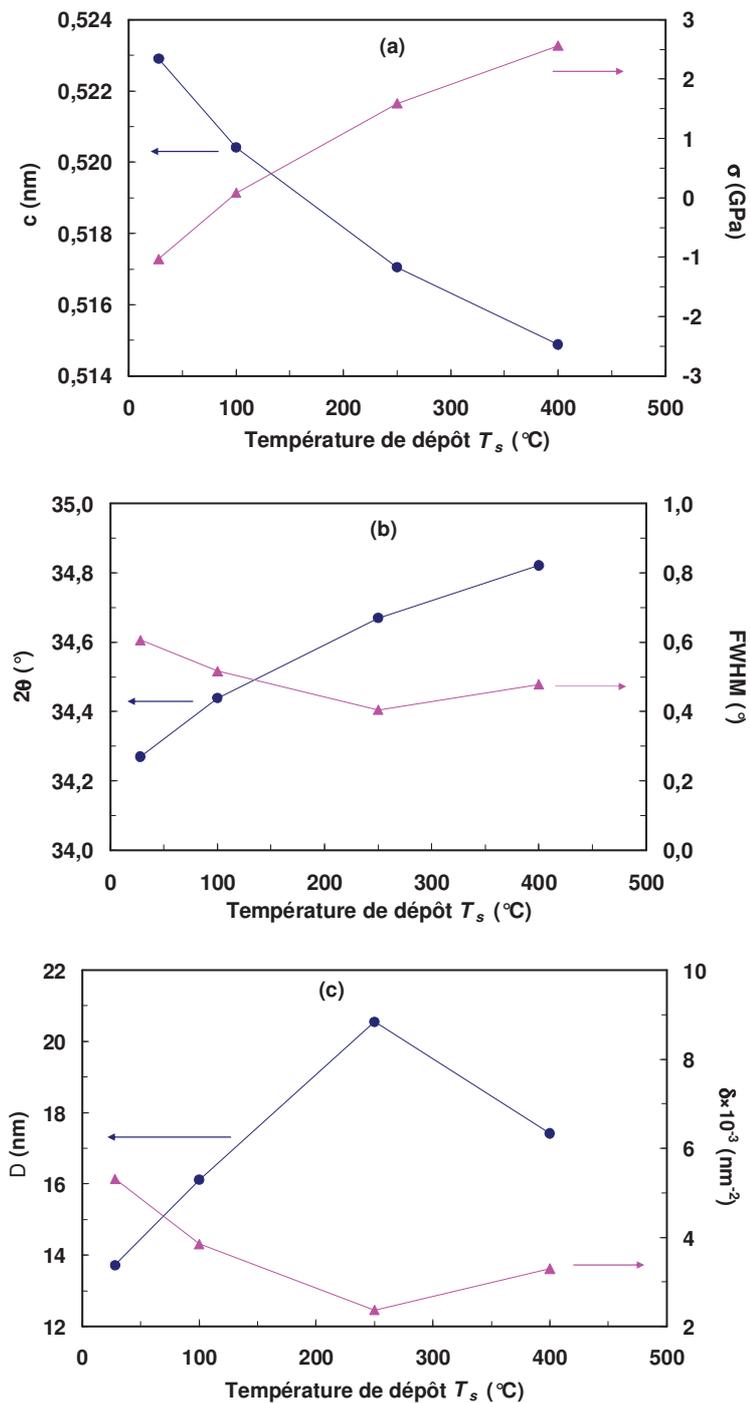


Figure II-16 ZnO sur verre : paramètres analysés par DRX en fonction de la température de dépôt T_s (cf. Annexe No.6 et No.18-20). (a) constante de maille c , contrainte résiduelle σ ; (b) position 2θ et FWHM du pic (002); (c) taille des cristallites D , densité de dislocation de couche δ .

A l'inverse lorsque la température de dépôt T_s augmente de 250 °C à 400 °C, la taille des cristallites diminue de 21 nm à 17 nm. Cette diminution est probablement liée à la recristallisation du matériau à la suite de l'affinage des cristallites à une température de dépôt

T_s appropriée de 400 °C [17]. Le changement observé nous indique clairement que les particules pulvérisées sur la surface du substrat ont besoin d'une certaine énergie pour se cristalliser correctement. Cette énergie peut venir en partie de la température du dépôt qui joue un rôle fondamental sur la croissance des couches comme présentée par le modèle de Thornton (§ II.2).

Les valeurs de la taille des cristallites obtenues par DRX (14 - 21 nm) sont plus faibles que celles mesurées par AFM (20 - 200 nm). Cette différence peut être due à la coalescence des cristallites entre elles et qui est plus difficile à détecter par AFM. En effet comme souligné dans la section II.3.3, la caractérisation par DRX permet d'obtenir la taille des cristallites. Les images MEB et AFM quant à elles permettent de visualiser plutôt les particules formées de cristallites et d'en mesurer la distance entre les joints [16].

Afin de mieux évaluer l'état de la qualité de nos films, nous avons également effectué une étude sur la densité de dislocation de couche δ . Lorsque la température de dépôt T_s augmente, on peut observer dans la Figure II-16 (c) que la valeur de la dislocation de couche δ diminue puis augmente en passant par un minimum à la température de dépôt de 250 °C environ. M. Ali Yildim *et al.* [15] ont montré que plus la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (002) FWHM est petite, plus la taille des cristallites est grande, plus la densité de dislocation est petite, et mieux la structure de couche est cristallisée. Dans notre cas, nous obtenons la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO sur le film déposé à 250 °C avec une taille des cristallites évaluée à 21 nm. Ce film montre un taux de dislocation le plus faible ($2,37 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$), et une largeur à mi-hauteur du pic (002) FWHM la plus petite (0,41°).

II.4.2 Influence de la température du recuit *ex-situ* à l'air T_a

Dans cette deuxième série d'échantillons (*cf.* Annexe No.6-14), les films ont été déposés sur un substrat de verre à la température ambiante pendant 1h30 et recuits à l'air (recuit post dépôt). Ces échantillons ne se distinguent donc que par la température du recuit T_a . Tous les recuits ont été effectués durant 1h, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement contrôlée à 5 °C/min (*cf.* Figure II-17).

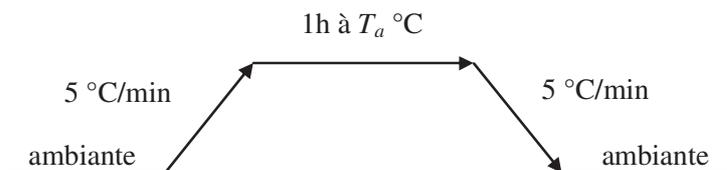


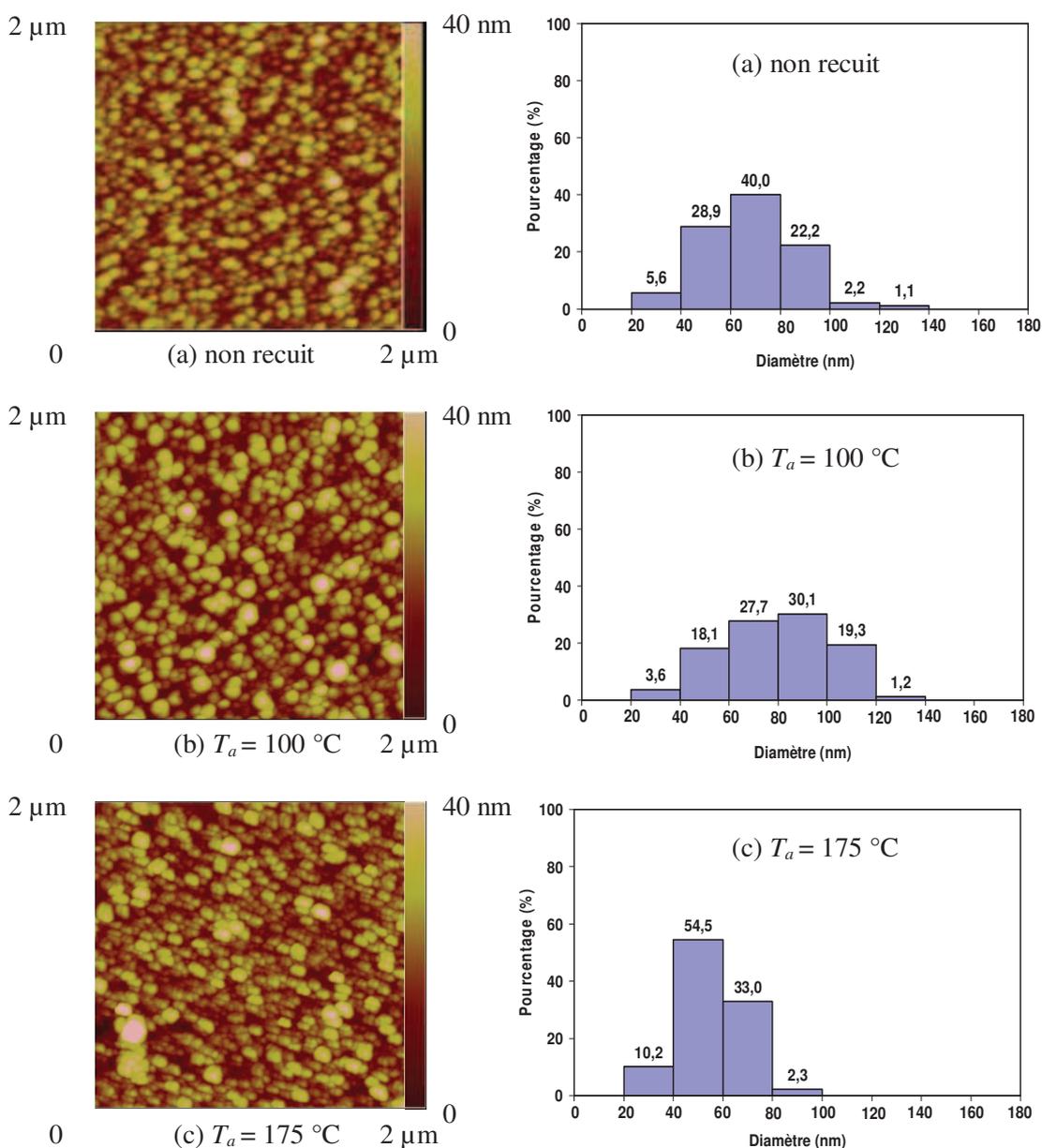
Figure II-17 Processus du recuit à l'air.

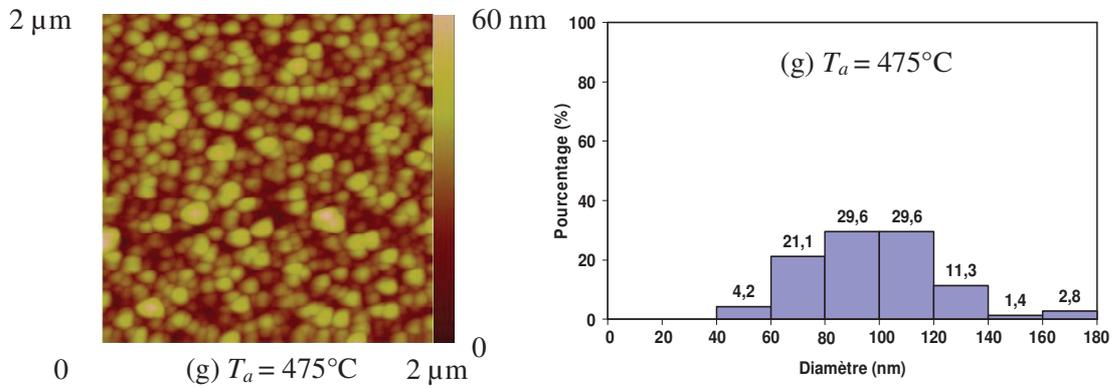
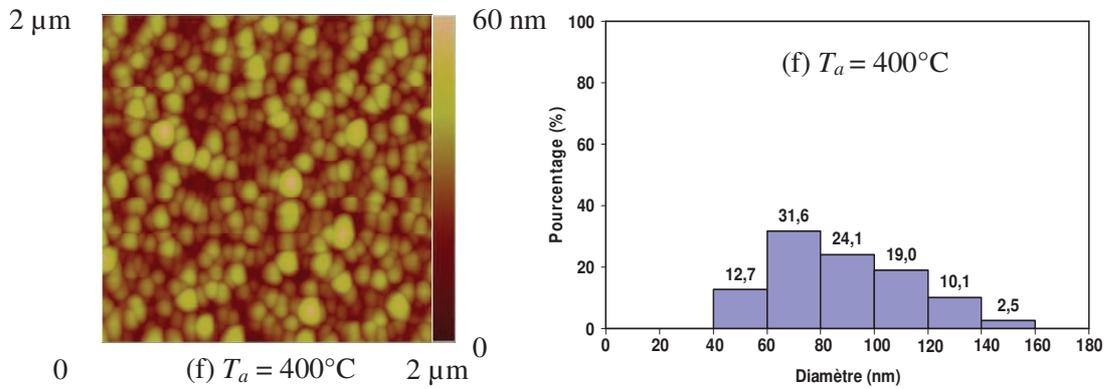
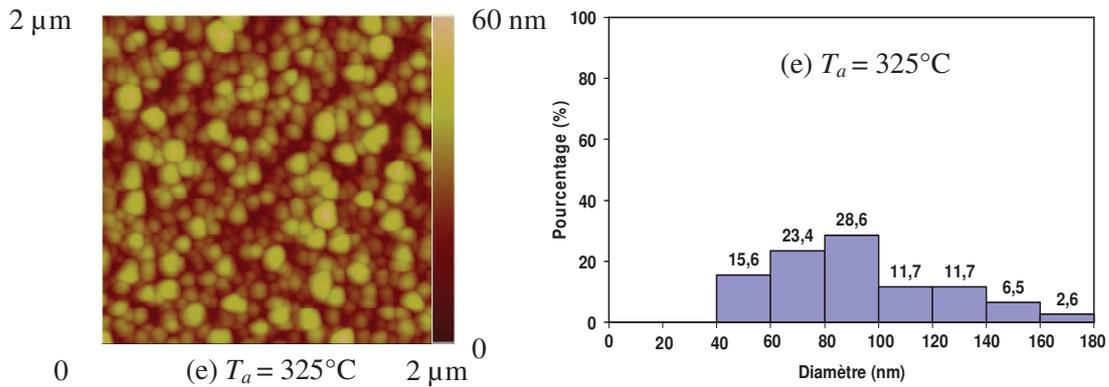
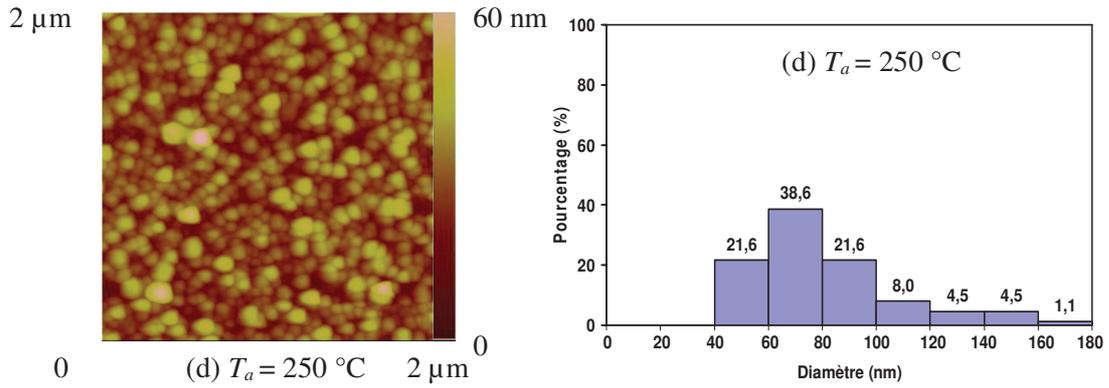
1) Propriétés topologiques

Les topologies de la surface des couches ont été effectuées par AFM, et sont présentées dans la Figure II-18. Toutes les couches présentent une morphologie similaire constituée de particules plus ou moins identiques. Toutefois la distribution du diamètre des particules montre que la surface n'est pas très homogène et a même tendance à s'étaler vers des valeurs plus élevées lorsqu'on augmente la température de recuit. En comparant avec la

couche non recuite, on peut en effet voir apparaître des particules plus élevées (diamètre supérieur à 140 nm) sur les couches recuites à des températures supérieures à 250 °C.

Nous montrons dans la Figure II-19 l'évolution de la rugosité mesurée par AFM, en fonction de la température de recuit post dépôt des films. Les valeurs sont à peu près identiques et restent supérieures à 4 nm. Pour comparaison, nous avons également caractérisé des substrats seuls en leur faisant subir les mêmes traitements thermiques. Tous les substrats sans dépôt montrent une rugosité de l'ordre de 1,7 nm (*cf.* Figure II-19). Cette valeur de rugosité est inférieure à celles obtenues sur les films et montre que les valeurs mesurées sont bien dues aux couches déposées et non pas au substrat.





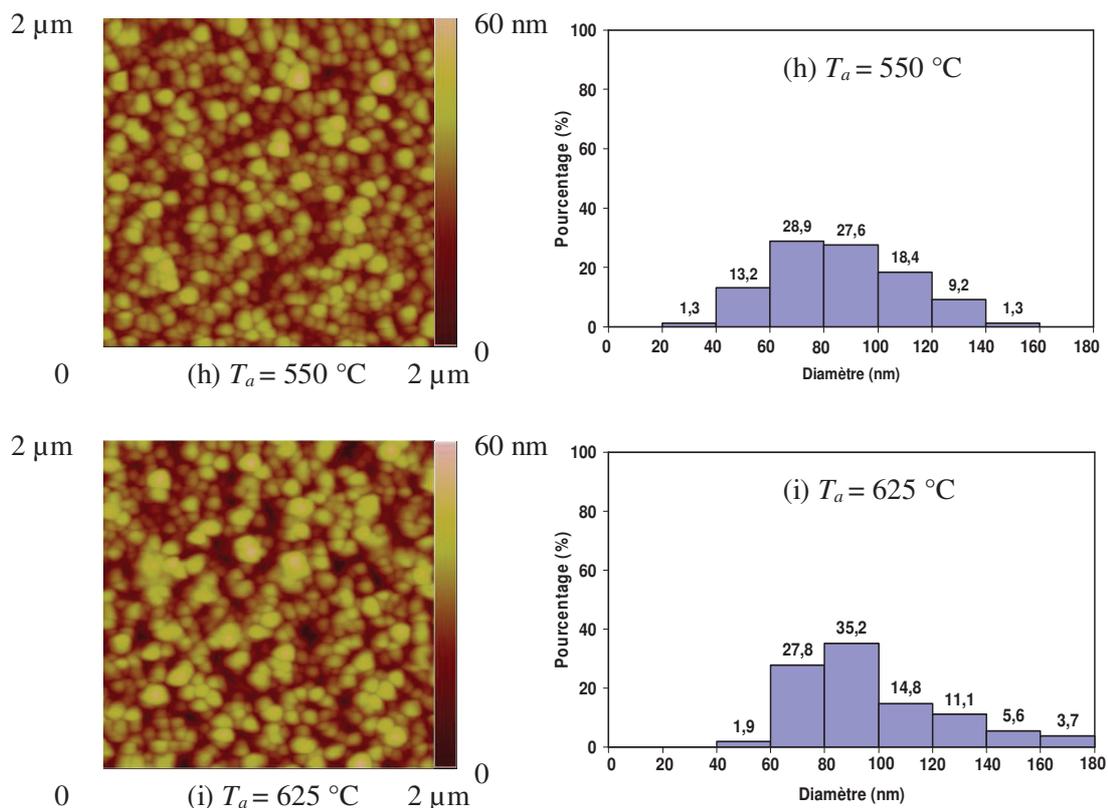


Figure II-18 ZnO déposé à l'ambiante sur verre et recuit post dépôt à l'air (cf. Annexe No.6-14): images AFM et distribution du diamètre des particules analysées par AFM en fonction des températures de recuit : (a) non recuit ; (b) $T_a = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $T_a = 175 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) $T_a = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; (e) $T_a = 325 \text{ }^\circ\text{C}$; (f) $T_a = 400 \text{ }^\circ\text{C}$; (g) $T_a = 475 \text{ }^\circ\text{C}$; (h) $T_a = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ et (i) $T_a = 625 \text{ }^\circ\text{C}$.

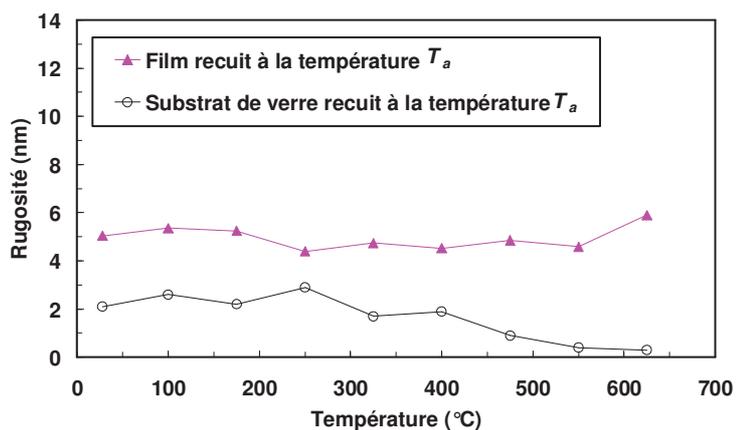


Figure II-19 ZnO sur verre : évolution de la rugosité de la surface des films déposés à l'ambiante en fonction de la température de recuit T_a à l'air (cf. Annexe No.6-14).

2) Propriétés structurales

Nous montrons, dans la Figure II-20, les caractéristiques structurales des couches déposées à la température ambiante et recuites post dépôt à l'air à des températures T_a allant de 100 °C à 625 °C. Tous les diffractogrammes présentent un pic principal situé autour de 34,5° mettant en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon l'axe cristallographique c (002). L'amplitude de ce pic augmente fortement à partir d'un recuit à 325 °C, et sa position 2θ évolue avec l'augmentation de la température de recuit T_a . Ceci nous montre que toutes les couches sont texturées différemment avec une croissance préférentielle de l'axe c perpendiculaire au substrat.

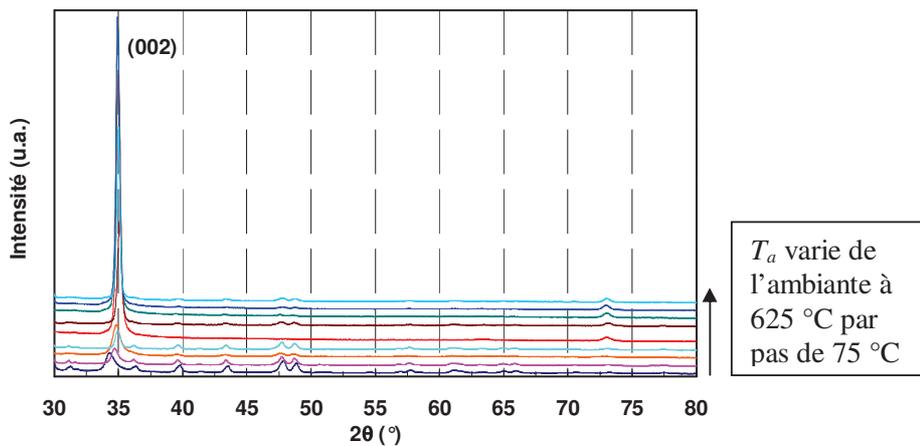


Figure II-20 ZnO sur verre : diffractogrammes des échantillons déposés à l'ambiante et recuits à l'air de 28 °C à 625 °C (cf. Annexe No.6-14).

La Figure II-21 (b) présente la variation de la position 2θ en fonction de la température de recuit T_a . Lorsque la température de recuit augmente, on constate un déplacement de la position 2θ vers des valeurs supérieures à celle observée pour le ZnO en poudre (34,42°). Ceci nous indique que toutes les couches recuites se trouvent dans un état de compression parallèle à la direction de la croissance de couche. Nous rappelons que dans cette série d'échantillons, les films ont tous été déposés dans les mêmes conditions et qu'ils ne se distinguent que par la température de recuit T_a . De ce fait, on peut supposer que ce changement de contrainte provient bien de la différence des coefficients d'expansion thermique entre le matériau pulvérisé et le substrat (§ II.3.3).

Ceci peut être également perçu au travers de la contrainte résiduelle. En effet, nous pouvons remarquer que toutes les valeurs de la contrainte résiduelle σ des films recuits présentent un signe positif, indiquant que les matériaux sont sous des contraintes de traction perpendiculaires à l'axe c (cf. Figure II-21 (a)). On peut également noter que les changements dans les contraintes résiduelles sont assez marquées jusqu'à des valeurs de température de recuit de 250 °C puis se stabilisent au-delà. Ceci est en accord avec le comportement de l'évolution de la position 2θ .

Concernant la qualité de cristallisation des couches, on peut noter une augmentation assez forte de la taille des cristallites avec la température de recuit T_a (cf. Figure II-21 (c)).

Cette augmentation peut être due à l'interaction entre l'oxygène de l'air et la couche en surface. J. Sun *et al.* [36] ont montré que l'oxygène joue un rôle important sur les propriétés structurales mais aussi électriques et optiques du ZnO. Lors du recuit thermique, des atomes d'oxygène captés par la surface de la couche peuvent diffuser dans le matériau grâce aux joints des cristallites. Ceci pourrait diminuer les défauts liés à l'oxygène dans le film, augmenter la taille des cristallites et ainsi améliorer la structure cristalline du matériau.

De la même façon, la densité de dislocation δ a été étudiée et est présentée dans la Figure II-21 (c). Nous pouvons constater que la densité de dislocation diminue progressivement lorsque la température de recuit augmente. A partir de 300 °C, l'évolution est moins marquée et la valeur la plus faible ($1,02 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$) est obtenue à la température de recuit de 625 °C. Cette température de recuit correspond à la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO de nos échantillons puisque nous y avons obtenu la valeur la plus faible de la largeur à mi-hauteur du pic (002) FWHM ($0,27^\circ$) et la valeur la plus élevée du diamètre des cristallites (31 nm).

Ces résultats montrent l'intérêt du recuit à l'air puisqu'il permet d'améliorer la qualité de la cristallisation des couches. Par contre, un recuit à l'air peut dégrader les autres propriétés des couches dû en particulier à l'oxydation de la surface. Par exemple M. Bouderbala *et al.* ont montré que le recuit sous vide permet d'améliorer les propriétés électriques et microstructurales du ZnO [37].

On se propose pour la suite de poursuivre cette étude en effectuant un recuit des échantillons mais cette fois sous vide à l'intérieur même du bâti après le dépôt de ZnO (*in-situ*).

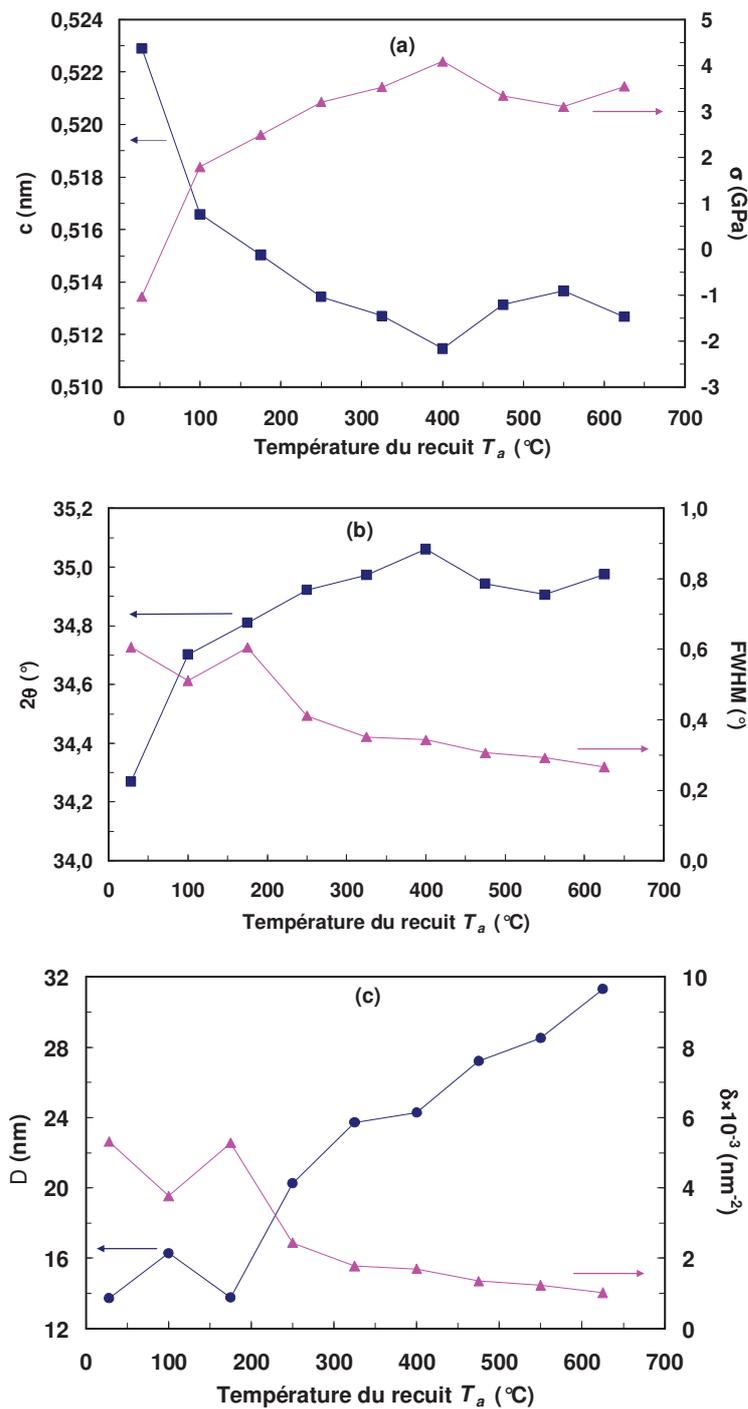


Figure II-21 ZnO déposé à l'ambiante sur verre et recuit post dépôt à l'air (cf. Annexe No.6-14) : paramètres analysés par DRX en fonction de la température du recuit T_a : (a) constante de maille c , contrainte résiduelle σ ; (b) position 2θ et FWHM du pic (002); (c) taille des cristallites D , densité de dislocation de couche δ .

II.4.3 Influence du recuit *in-situ*

Les résultats préliminaires présentés dans cette troisième partie concernent l'influence du recuit *in-situ* sur la morphologie de surface et la cristallinité des couches de ZnO déposées sur du verre. Le recuit *in-situ* a été effectué sur des échantillons déposés à 400 °C. Le recuit a été effectué à 400 °C à l'intérieur même du bâti, juste après le dépôt et a duré 1h30. Nous comparons ce film (*cf.* Annexe No.22) à ceux déposés à l'ambiante (*cf.* Annexe No.6) et à 400 °C mais non recuits (*cf.* Annexe No.20).

1) Propriétés topologiques

Les images AFM (*cf.* Figure II-22) montrent que les trois dépôts présentent une morphologie cristalline semblable constituée de particules plus ou moins identiques.

La plus faible rugosité de la surface est obtenue pour le film déposé à l'ambiante (5 nm) (*cf.* Tableau II-1) et la plus élevée (8,7 nm) est donnée pour le film déposé à 400 °C et recuit sous vide pendant 1h30. Cette augmentation de la rugosité de surface peut être due à la croissance de la taille des cristallites. En effet le traitement thermique apporte de l'énergie au réseau en constitution et favorise la coalescence des cristallites. Ceci a pour conséquence de rendre la surface plus rugueuse et d'augmenter le diamètre des particules. On peut également constater que la température de recuit *in-situ* présente le même effet que la température de dépôt et accentue le phénomène de grossissement des particules. En effet comme on peut le voir dans la Figure II-22 pour nos 3 échantillons de cette série (film déposé à l'ambiante, à 400 °C, à 400 °C suivi d'un recuit *in-situ* à 400 °C) la distribution du diamètre des particules augmente dans une gamme de 20 - 140 nm, 40 - 160 nm et 40 - 180 nm respectivement.

Tableau II-1 Rugosité RMS, constante de maille c , contrainte résiduelle σ , position 2θ , FWHM du pic (002), taille des cristallites D et densité de dislocation de couche δ pour les films déposés à :
(a) l'ambiante (b) 400 °C (c) 400 °C et recuits *in-situ* à 400 °C pendant 1h30
(*cf.* Annexe No.6 No.20 No.22).

Echantillon	RMS (nm)	c (nm)	σ (GPa)	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)	$\delta \times 10^{-3}$ (nm ⁻²)
(a) Dépôt à l'ambiante	5,0	0,5229	-1,03	34,27	0,61	13,7	5,3
(b) Dépôt à 400 °C	7,7	0,5149	2,56	34,82	0,48	17,4	3,3
(c) Dépôt à 400 °C et recuit <i>in-situ</i> à 400 °C pendant 1h30	8,7	0,5178	1,23	34,62	0,37	22,7	1,9

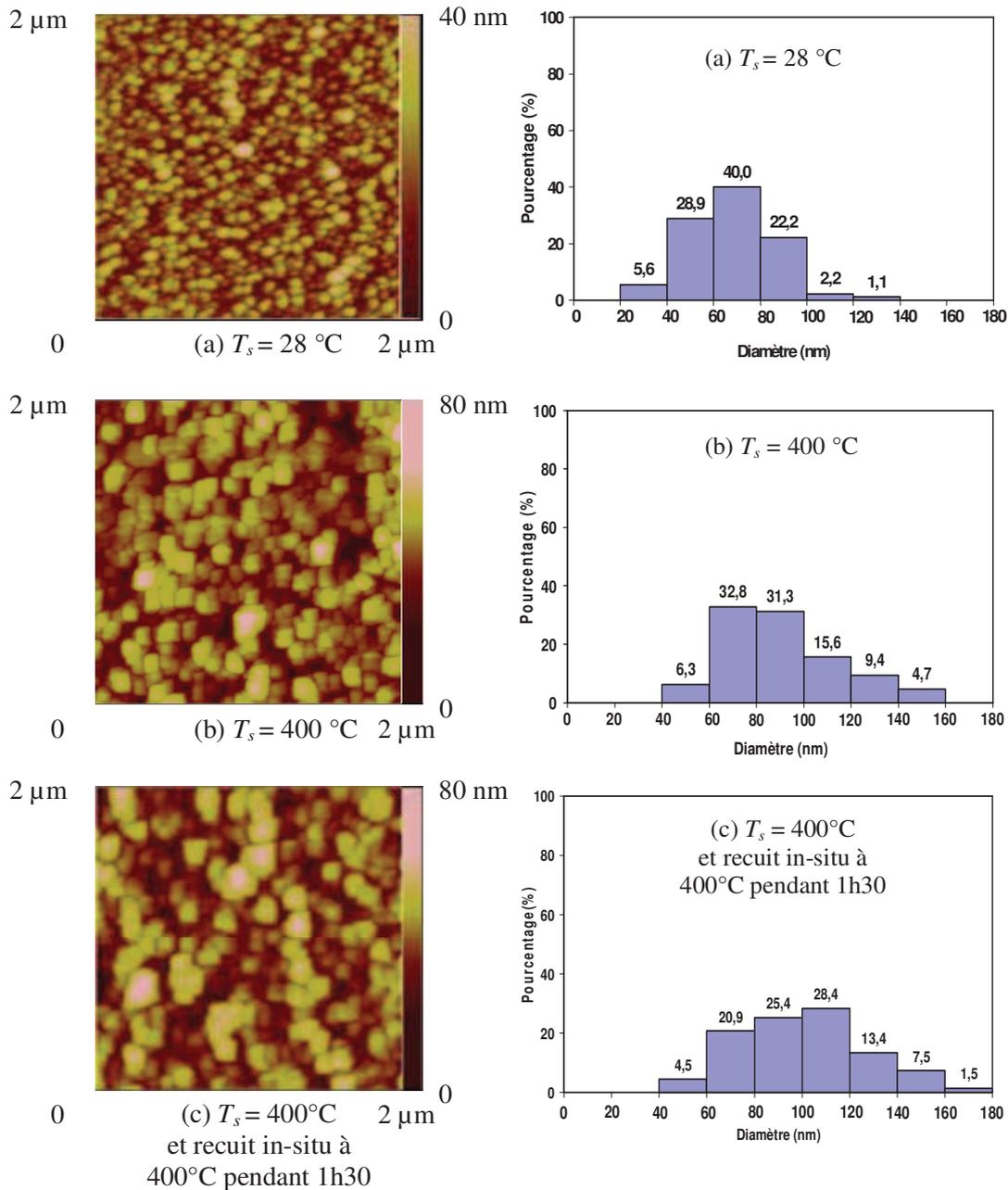


Figure II-22 ZnO sur verre : images AFM et distribution du diamètre des particules analysées par AFM pour le dépôt à : (a) $T_s = 28\text{ °C}$; (b) $T_s = 400\text{ °C}$; (c) $T_s = 400\text{ °C}$ et recuit *in-situ* à 400 °C pendant 1h30 (cf. Annexe No.6 No.20 No.22).

2) Propriétés structurales

La Figure II-23 présente les diffractogrammes obtenus pour nos 3 échantillons. Comme pour les autres, celui déposé à 400 °C et recuit *in-situ* à 400 °C présente une raie principale de diffraction à environ $2\theta = 34,5^\circ$, caractéristique de la structure cristalline hexagonale de ZnO.

L'amplitude de ce pic est plus forte que celle présentée par le film déposé à l'ambiante, mais aussi que celle présentée par le film déposé à 400 °C sans recuit.

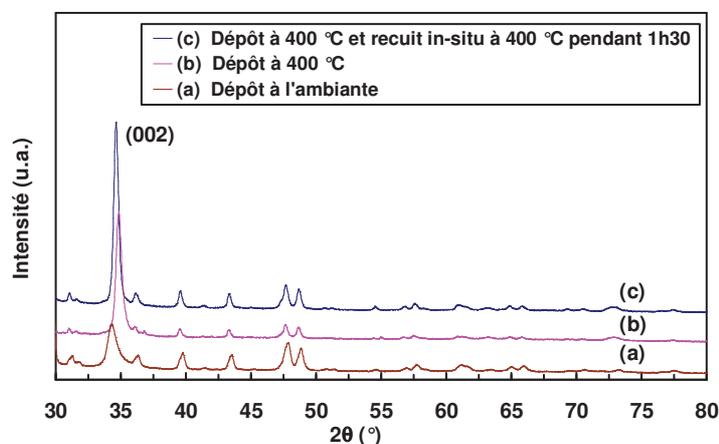


Figure II-23 ZnO sur verre : diffractogrammes des films déposés à (a) $T_s = 28$ °C ; (b) $T_s = 400$ °C ; (c) $T_s = 400$ °C et recuits *in-situ* à 400 °C pendant 1h30 (cf. Annexe No.6 No.20 No.22).

On peut noter que le recuit *in situ* a tendance à diminuer la contrainte compressive selon la croissance de couche puisque la position 2θ a légèrement diminué pour passer de $2\theta = 34,82^\circ$ avant recuit à $2\theta = 34,62^\circ$ après recuit (cf. Tableau II-1).

Ce phénomène apparaît également au niveau du paramètre de la contrainte résiduelle σ qui diminue avec le recuit. En effet pour les deux couches déposées à la même température, avant recuit la contrainte résiduelle σ était de 2,56 GPa et après recuit elle était de 1,23 GPa. Ceci est en opposition avec le constat effectué sur les échantillons recuits à l'air où la contrainte résiduelle augmente avec la température de recuit (cf. Figure II-21). Il faut toutefois noter que le recuit à l'air a été effectué sur un film déposé à l'ambiante pendant 1h, alors que le recuit *in-situ* a été fait sur un film déposé à 400 °C pendant 1h30.

On constate que le recuit *in situ* augmente la taille D des cristallites qui passe de 17,4 nm avant recuit à 22,7 nm après recuit (cf. Tableau II-1). Cette évolution de la taille des cristallites analysée par DRX suit la même tendance que celle observée par AFM (cf. Figure II-22). Ceci montre que la coalescence des cristallites est bien à l'origine de l'augmentation de la taille des particules d'une part et de la rugosité de la surface des films d'autre part.

Ceci est en accord avec la densité de dislocation δ qui montre une légère diminution après un recuit *in situ* ($3,3 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ avant recuit et $1,9 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ après recuit), indiquant également une amélioration de la qualité cristalline de la couche. Ceci est bien en accord avec les résultats publiés récemment [37].

II.4.4 Comparaison entre les traitements thermiques effectués pendant et après dépôt

Nous effectuons ici une étude comparative des échantillons déposés à différentes températures (*in-situ*) (cf. Annexe No.6 et No.18-20) avec ceux déposés à l'ambiante et recuits à l'air (cf. Annexe No. 6-14). Les échantillons sont comparés à partir des propriétés microstructurales en fonction de la température qui représente soit la température de dépôt pour les premiers soit la température de recuit pour les seconds.

Afin de ne tenir compte que de cet effet dans la comparaison, les autres éléments de dépôts sont rigoureusement les mêmes : la distance de la cible au substrat a été fixée à 4 cm, tous les échantillons ont été déposés sur des substrats de verre sous une pression de 10^{-1} Pa pendant 1h30, et le débit du gaz d'argon a été contrôlé à $50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

1) Propriétés topologiques

Les résultats de la rugosité de surface RMS sont montrés dans la Figure II-24. Nous pouvons noter que dans la gamme de température étudiée (RT-625 °C), les couches traitées *in-situ* ont une surface plus rugueuse que celles traitées à l'air. La température de dépôt T_s a une influence plus marquée sur la rugosité que la température de recuit. Cet effet est directement lié à l'apport énergétique de la température de dépôt lors de la croissance de la couche. A noter que l'énergie apportée lors du recuit *in-situ* ou *ex-situ* à l'air peut conduire à un réarrangement des atomes et éventuellement apporter une variation de la mobilité des porteurs de charge dans le matériau. Ceci peut aussi entraîner une modification de la rugosité à la surface de la couche [38].

Comme présenté dans le Chapitre I (§ I.1.2), une surface rugueuse du film montre un intérêt pour certaines applications telles que les cellules solaires par exemple. En effet, une surface rugueuse permet de convertir plus efficacement la diffusion de la lumière et de ce fait permet d'avoir des cellules plus performantes. Dans notre étude la surface la plus rugueuse est donnée pour une couche déposée à 470 °C avec une valeur RMS de 10,4 nm.

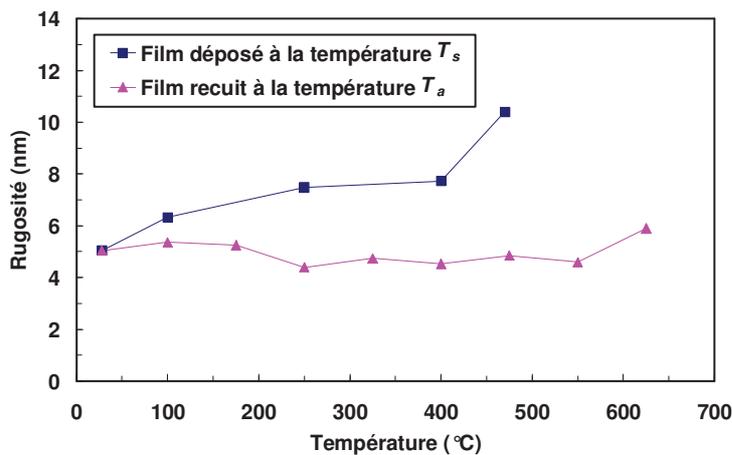


Figure II-24 ZnO sur verre : évolution de la rugosité de la surface des films en fonction de la température de dépôt T_s ou de la température de recuit T_a à l'air (cf. Annexe No.6-14 et No.18-20).

2) Propriétés structurales

Nous résumons dans la Figure II-25 les propriétés structurales obtenues sur les couches déposées aux températures T_s et celles déposées à l'ambiante puis recuites aux températures T_a à l'air. D'une manière générale, on peut constater que la température de dépôt et la température de recuit ont toutes deux une influence similaire sur la structure cristalline. Pour les 2 traitements, nous remarquons en effet une diminution du paramètre de maille c en fonction de la température.

De même la position 2θ du pic (002) suit la même évolution en fonction de la température de dépôt ou du recuit. Excepté celle obtenue sans traitement thermique, toutes les couches réalisées montrent une valeur de 2θ supérieure à celle obtenue sur ZnO en poudre ($34,42^\circ$). Ceci montre que toutes les couches traitées ont subi des contraintes de compression selon la direction de croissance de la couche.

Ce phénomène est confirmé au travers de la contrainte résiduelle σ des films qui présente systématiquement un signe positif quel que soit le type de traitement, indiquant que les matériaux sont sous des contraintes de traction perpendiculaires à l'axe c . L'évolution de la contrainte résiduelle reste identique selon si on augmente la température de recuit ou la température de dépôt. Par contre on peut observer un décalage entre les 2 indiquant une contrainte résiduelle plus élevée pour les échantillons déposés à l'ambiante et qui ont subi un recuit.

A noter que toutes les couches ont été déposées sur un même type de substrat amorphe en verre et l'influence de la contrainte de cohérence entre les matériaux contactés n'a pas été prise en compte. Lorsqu'une couche est déposée à une température donnée, il apparaît des contraintes de croissance et des contraintes thermiques qui peuvent soit s'ajouter soit se compenser.

Enfin concernant la qualité cristalline des couches déposées, on s'aperçoit que la température de dépôt T_s et la température de recuit T_a ont la même influence sur la taille des cristallites D jusqu'à une température de 250°C (cf. Figure II-25 (c)). A partir de cette température critique, la taille des cristallites D continue à augmenter en fonction de la température de recuit T_a , alors qu'elle diminue légèrement avec la température de dépôt.

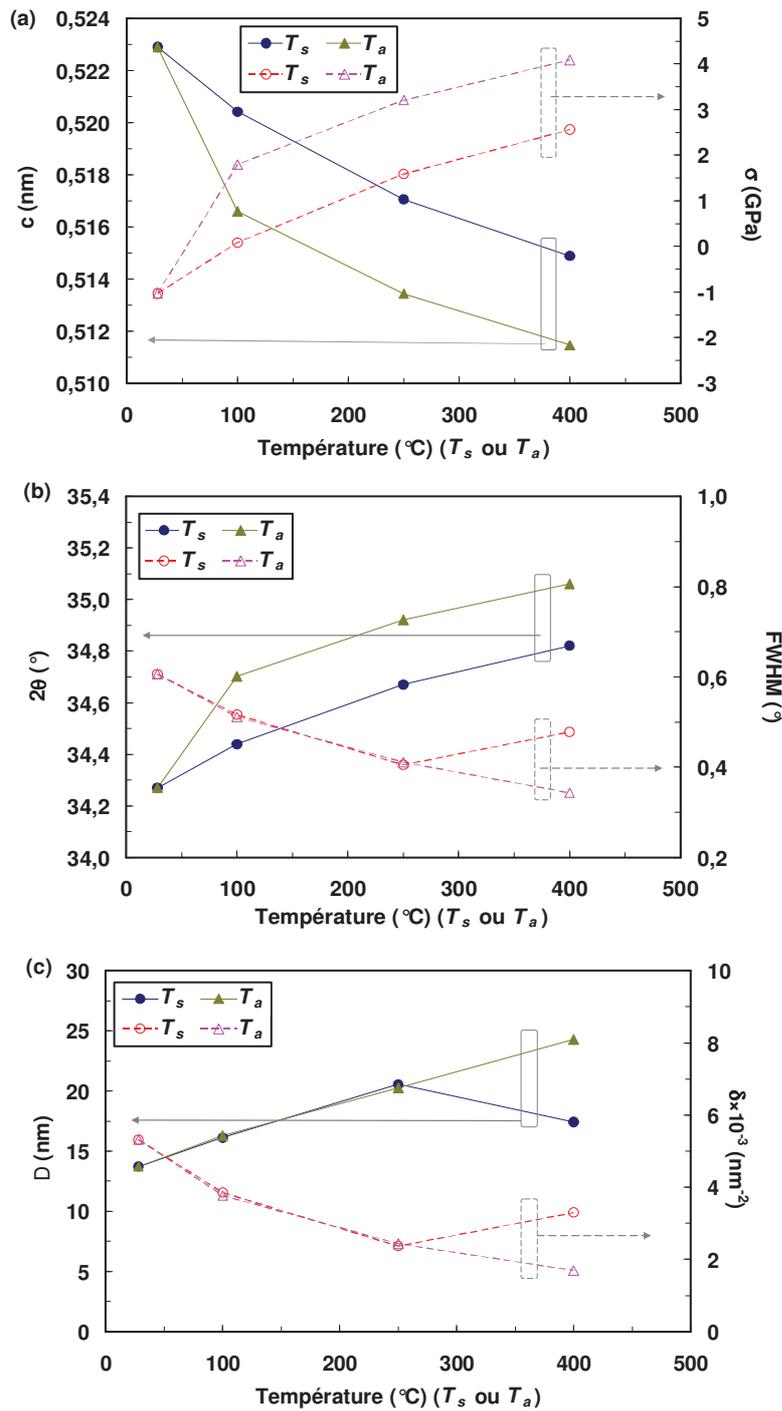


Figure II-25 ZnO sur verre : Comparaison des paramètres analysés par DRX entre les traitements thermiques effectués pendant le dépôt (*in-situ* à T_s) et après le dépôt (recuit à l'air à T_a) (cf. Annexe No.6-14 et No.18-20): (a) constante de maille c , contrainte résiduelle σ ; (b) position 2θ et FWHM du pic (002); (c) taille des cristallites D et densité de dislocation de couche δ

II.5 Influence du substrat

On se propose ici de mesurer l'impact du substrat utilisé sur les propriétés morphologiques et structurales des couches déposées. Pour cette dernière série d'échantillons, nous avons utilisé 2 types de substrat : le 1^{er} type est fait de verre avec une surface amorphe et lisse (cf. Annexe No.20), et le 2nd est fait de Pt/Si avec une valeur de la rugosité de la surface de platine de 2,3 nm et orientée Pt (111) (cf. Annexe No.24).

Afin de ne tenir compte que de cet effet dans la comparaison, les autres paramètres de dépôts restent rigoureusement les mêmes : la distance entre la cible et le substrat est de 4 cm, tous les dépôts ont été effectués à une température de 400 °C sous une pression d'argon d'environ 10^{-1} Pa pendant 1h30, la vitesse d'injection du gaz a été contrôlée à 50 cm³/min.

1) Propriétés topologiques

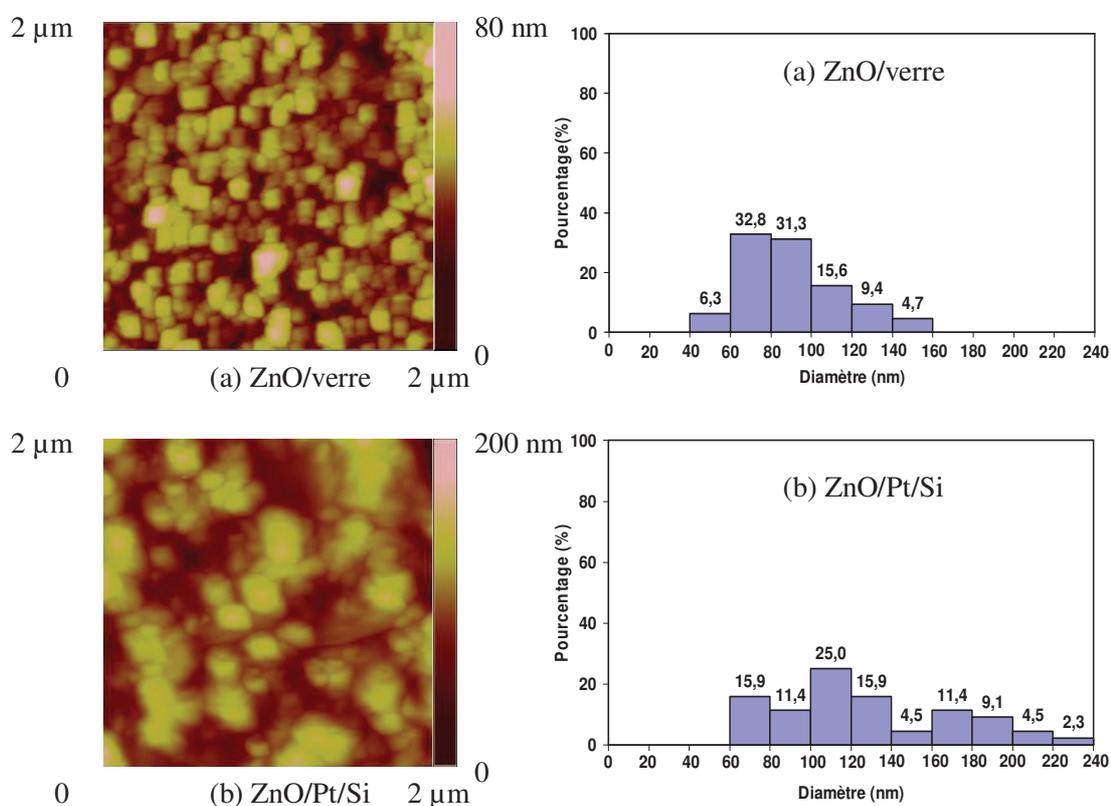


Figure II-26 Images AFM et distribution du diamètre des particules analysées par AFM pour le dépôt à 400 °C sur un substrat de (a) verre ; (b) Pt/Si (cf. Annexe No.20 et No.24).

Nous montrons dans la Figure II-26 les images AFM et les distributions des diamètres des particules correspondantes obtenues sur les films déposés à 400 °C sur un substrat de verre et sur Pt/Si. La couche déposée sur Pt/Si présente une distribution de particules plus dispersées, dans une gamme de valeur comprise entre 60 nm et 240 nm. Cette plus grande dispersion des particules présente l'avantage de constituer une surface plus rugueuse qui est

environ 3 fois plus élevée que celle du film déposé sur du verre (*cf.* Tableau II-2). Ce constat est confirmé par les mesures DRX qui montrent que la taille des cristallites est plus élevée pour le film déposé sur Pt/Si (31,5 nm) que celle déposée sur verre (17,4 nm).

Tableau II-2 Rugosité RMS, constante de maille c , contrainte résiduelle σ , position 2θ , FWHM du pic (002), taille des cristallites D et densité de dislocation de couche δ pour les échantillons déposés à 400 °C sur un substrat de verre ou de Pt/Si (*cf.* Annexe No.20 et No.24).

$T_s = 400$ °C	RMS (nm)	c (nm)	σ (GPa)	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)	$\delta \times 10^{-3}$ (nm ⁻²)
ZnO/verre	7,7	0,5149	2,56	34,82	0,48	17,4	3,3
ZnO/Pt/Si	21,1	0,5162	1,96	34,73	0,26	31,5	1,01

2) Propriétés structurales

D'après les diffractogrammes présentés dans la Figure II-27, la couche déposée sur Pt/Si présente une forte orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au plan du substrat.

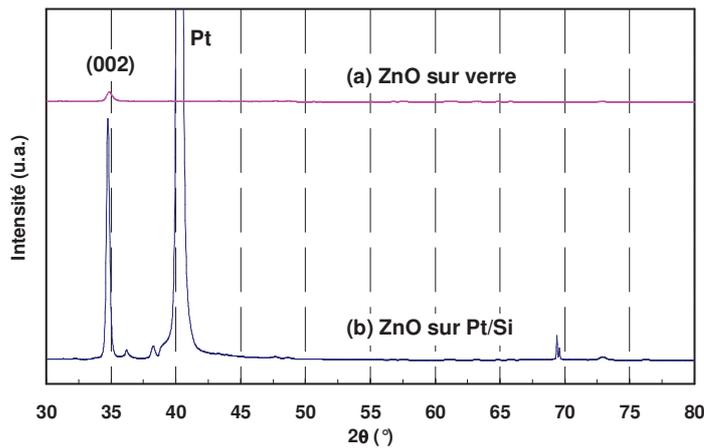


Figure II-27 Diffractogrammes des échantillons déposés à 400 °C sur (a) verre ; (b) Pt/Si (*cf.* Annexe No.20 et No.24).

Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le Tableau II-2. Pour les 2 types d'échantillons, la position 2θ du pic (002) montre des valeurs supérieures à celle obtenue sur ZnO en poudre (34,42°) mettant en évidence des contraintes de compression parallèles à l'axe c . On peut noter également que la couche déposée sur Pt/Si subit une contrainte de compression moins élevée que celle déposée sur du verre ($2\theta = 34,73^\circ$ contre $34,82^\circ$). De même, les deux types d'échantillons ont une valeur positive de la contrainte résiduelle σ , indiquant une contrainte de traction perpendiculaire à l'axe c . Selon le type de substrat les valeurs sont également différentes et la valeur la plus faible est obtenue pour le film déposé sur Pt/Si (1,96 GPa contre 2,56 GPa).

A rappeler que dans cette étude, les deux couches sont déposées dans les mêmes conditions et que seul le type de substrat les distingue. Comme nous l'avons déjà évoqué dans

le paragraphe II.3.3, l'apparition de la contrainte de cohérence dans la couche déposée sur Pt(111)/Si est possible. La différence de contrainte observée en fonction des substrats doit résulter de la déformation cristallographique dans l'interface de la couche et du substrat. Ces déformations génèrent des contraintes de cohérence et viennent compenser les contraintes de croissance et thermiques mises en évidence dans le paragraphe II.3.3.

Concernant la qualité des couches, nous avons obtenu la plus grande valeur de taille des cristallites D et la plus faible valeur de densité de dislocation δ sur la couche déposée sur Pt(111)/Si. Ceci montre que le substrat de Pt(111)/Si permet d'avoir une meilleure phase hexagonale du ZnO par rapport à celui sur verre.

II.6 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre le processus d'élaboration des couches de ZnO par pulvérisation cathodique en continu et montré les propriétés morphologiques et structurales des échantillons ainsi obtenus.

Les principaux paramètres de dépôts tels que la pression, la durée de dépôt, la distance entre la cible et le substrat, le gaz neutre utilisé pour la création du plasma, et la puissance ont été fixés et nous avons étudié l'impact de la température de dépôt et de la température de recuit post dépôt sur les propriétés morphologiques et structurales de nos échantillons.

Les analyses effectuées par DRX, ont montré que tous les films déposés présentent une orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. Ceci est significatif d'une structure hexagonale du ZnO. Cette orientation est la même quelle que soit le mode d'élaboration mais est plus ou moins marquée en fonction du traitement thermique appliqué. La meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO a été obtenue sur le film déposé à 250 °C.

Les images AFM des couches ont toutes fait apparaître une morphologie similaire constituée de particules plus ou moins identiques. Dans la gamme de température étudiée (RT-470 °C), les couches traitées *in-situ* ont fait apparaître une surface plus rugueuse que celles traitées à l'air. La température de dépôt a montré une influence plus marquée sur la rugosité que la température de recuit.

Enfin concernant la qualité cristalline des couches déposées, la température de dépôt et la température de recuit ont montré une influence similaire sur la taille des cristallites jusqu'à une température de 250 °C. A partir de cette température critique, nous avons observé que la taille des cristallites continue à augmenter en fonction de la température de recuit, alors qu'elle diminue légèrement avec la température de dépôt. Ceci a été expliqué par l'interaction entre l'oxygène de l'air et la couche en surface au moment du recuit. Cette interaction engendre une diminution des défauts liés à l'oxygène dans le film, augmente la taille des cristallites et améliore ainsi la structure cristalline du matériau.

Nous avons également étudié l'impact du substrat sur les propriétés structurales du ZnO. L'étude a montré une amélioration significative de la qualité cristalline du ZnO lorsque celui-ci est déposé sur un substrat de Pt/Si. Ceci montre clairement l'influence que peut avoir le substrat sur les propriétés des matériaux déposés et l'intérêt d'une telle étude.

Bibliographie

- [1] http://fr.wikipedia.org/wiki/Pulv%C3%A9risation_cathodique
- [2] http://www.lps.u-psud.fr/Utilisateurs/pesty/PDF/ymj02_chI.pdf
- [3] B.A. Movchan, A. V. Demchishin, *Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide*, Phys. Met. Metallogr. 28 (1969) pp. 83-90.
- [4] J.A. Thornton, *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) pp. 666-670.
- [5] J.A. Thornton, *High Rate Thick Film Growth*, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) pp. 239-260.
- [6] A. Debelle, *Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique: modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques*, Thèse de l'Université de Poitiers (2005) pp. 14-24.
- [7] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech, *Modified Thornto Model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour*, Thin Solid Films 442 (2003) pp. 80-85.
- [8] V. Tvarozek, I. Novotny, P. Sutta, S. Flickyngeroova, K. Schtereova, E. Varinsky, *Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films*, Thin Solid Films 515 (2007) pp. 8756-8760.
- [9] http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html
- [10] <http://www.physics.utu.fi/tutkimus/materiaalitiede/AFM.html>
- [11] http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg
- [12] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx4.html>
- [13] J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, L.L. Yang, L. Liu, M. Gao, *Solvothermal growth of highly oriented wurtzite-structured ZnO nanotube arrays on zinc foil*, Cryst. Res. Technol. 44 (2009) pp. 619-623.
- [14] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, *Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium*, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) pp. 1895-1907.
- [15] M. Ali Yıldırım, Aytunç Ates, *Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films*, Opt. Commun. 283 (2010) pp. 1370-1377.
- [16] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, *Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique*, Mat. Chem. Phys. 74 (2002) pp. 83-91.
- [17] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, *The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition*, Vacuum 82 (2008) pp. 495-500.

-
- [18] J.-H. Jou, M.-Y. Han, D.-J. Cheng, *Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films*, J. Appl. Phys. 71 (1992) pp. 4333-4336.
- [19] V. Gupta, A. Mansingh, *Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide films*, J. Appl. Phys. 80 (1996) pp. 1063-1073.
- [20] F.M. d'Heurle, *Aluminum films deposited by rf sputtering*, Metall. Trans. 1 (1970) pp. 725-732.
- [21] D.W. Hoffman, J.A. Thornton, *Internal stresses in sputtered chromium*, Thin Solid Films 40 (1977) pp. 355-363.
- [22] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_expansion
- [23] J.H. Jou, M.Y. Han, *Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films*, J. Appl. Phys. 71 (1992) pp. 4333-4336.
- [24] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, *Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films*, J. Cryst. Growth 220 (2000) pp. 254-262.
- [25] E.S. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, *Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films*, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) pp. 6195-6200.
- [26] S.-Y. Chu, W. Walter, J.-T. Liaw, *Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering*, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) pp. 1593-1598.
- [27] A.P. Rambu, G.I. Rusu, *Effect of preparation conditions on the microstructural characteristics and optical properties of oxidized zinc films*, Superlattices Microstruct. 47 (2010) pp. 300-307.
- [28] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Capezzuto, *Effect of growth parameters on crystallinity and properties of ZnO films grown by plasma assisted MOCVD*, Superlattices Microstruct. 42 (2007) pp. 40-46.
- [29] X. Chen, W. Guan, G. Fang, X.Z. Zhao, *Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO: Al thin films prepared by pulsed laser deposition*, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) pp. 1561-1567.
- [30] G. Harzallah, M. Remram, *Effet des paramètres de dépôt par la technique <magnetron sputtering RF> sur la qualité cristalline des couches ZnO*, Matériaux 2006, Dijon France.
- [31] H.-W. Ryu, B.-S. Park, S. A. Akbar, W.-S. Lee, K.-J. Hong, Y.-J. Seo, D.-C. Shin, J.-S. Park, G.-P. Choi, *ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing*, Sensors and Actuators, B 96 (2003) pp. 717-722.
- [32] S.H. Bae, S.Y. Lee, B.J. Jin, S. Im, *Pulsed laser deposition of ZnO thin films for applications of light emission*, Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) pp. 458-461.
- [33] T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, *Effects of substrate temperature on crystallinity and electrical properties of Ga-doped ZnO films prepared on glass substrate by ion-plating method using DC arc discharge*, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) pp. 973-976.

- [34] M. Liu, X.Q. Wei, Z.G. Zhang, G. Sun, C.S. Chen, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, B.Y. Man, *Effect of temperature on pulsed laser deposition of ZnO films*, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) pp. 4321-4326.
- [35] D. Zhang, Y. He, C. Wang, *Structure and optical properties of nanostructured zinc oxide films with different growth temperatures*, Optics & Laser Technology 42 (2010) pp. 556-560.
- [36] J. Sun, T. Yang, G. Du, G. Liang, J. Bian, L. Hu, *Influence of annealing atmosphere on ZnO thin films grown by MOCVD*, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) pp. 2066-2070.
- [37] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films*, Thin Solid Films 517 (2009) pp. 1572-1576.
- [38] B.L. Zhu, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li, X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, *Low temperature annealing effects on the structure and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition*, Vacuum 84 (2010) pp. 1280-1286.

Chapitre III. Caractérisations électriques

Les caractéristiques électriques effectuées sur les échantillons concernent des mesures en courant continu et des mesures de bruit. Les mesures en courant continu permettent de déterminer la résistivité des échantillons élaborés et de vérifier que ceux-ci se comportent bien comme des résistances en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (Densité de courant, Température, *etc.*). Ce paramètre est important pour la réalisation de capteurs où l'élément de mesure est le plus souvent la résistance électrique [1,2].

Une grande partie de ce chapitre est ensuite consacrée à des mesures de bruit en basse fréquence (1 Hz - 1 MHz). Ces mesures de bruit sont intéressantes car elles sont directement liées à la qualité du matériau [3,4]. On peut en effet montrer que plus le matériau présente des défauts sur une échelle microscopique, plus le bruit mesuré en basse fréquence est élevé. La mesure de bruit basse fréquence se révèle ainsi comme un véritable outil pour évaluer l'état d'une couche déposée.

Différentes études du bruit basse fréquence sur des composants réalisés à partir d'oxyde de zinc ont déjà été effectuées et reportées dans la littérature. A titre d'exemple, certains travaux ont porté sur l'étude du bruit en $1/f$ pour examiner la structure de transistors à effet de champ à base de ZnO [5,6], ou encore pour analyser l'interface entre le ZnO et certains métaux [7]. Tous ces travaux nous montrent que les mesures de bruit peuvent être utilisées pour examiner la structure d'un matériau mais aussi peuvent être utilisées d'une manière plus appliquée comme un moyen sensible aux défauts pour la réalisation d'un détecteur de gaz par exemple.

Dans ce travail, on se propose d'examiner dans quelle mesure ce bruit en $1/f$ est caractéristique du matériau étudié et jusqu'à quel point par exemple cette mesure peut être utile pour le suivi d'un mode de préparation physico-chimique. Nous étudions en particulier la corrélation entre la structure cristalline des couches et les résultats expérimentaux issus du bruit basse fréquence.

D'un point de vue plus fondamental et pour nous aider à mieux comprendre les mécanismes de transport générés dans l'oxyde de zinc, nous proposons un modèle de bruit qui tient compte de la photoconductivité de l'oxyde de zinc gouvernée par l'adsorption et la désorption des molécules d'oxygène sur la surface de la couche en présence et en absence de lumière.

Avant d'aborder les mesures de bruit nous commençons par étudier l'impact de la structure sur les caractéristiques électriques des matériaux déposés.

III.1 Mesures en courant continu

Avant d'effectuer les mesures de bruit, il est nécessaire de vérifier que les échantillons se comportent bien comme des résistances en régime statique. En effet il est généralement supposé que le bruit en $1/f$ est dû à des fluctuations de la résistance. Dans le cas d'un matériau ohmique parcouru par un courant constant I , ces fluctuations de résistance S_R peuvent être directement reliées à la mesure du bruit en tension S_V par la relation $S_V/V^2 = S_R/R^2$. Cette relation

n'est valable que lorsque le courant et la tension suivent la loi d'ohm $V=I \times R$. Dans ces conditions, la mesure du bruit en tension permet de déduire les fluctuations de résistance de l'échantillon.

Pour déposer des contacts métalliques nécessaires aux caractérisations électriques des couches élaborées, nous disposons au laboratoire d'un bâti d'évaporation sous vide. Les contacts métalliques ont été réalisés en Cr/Au et déposés soit sous forme de plots circulaires ou soit sous forme de lignes parallèles. Pour chaque échantillon, nous nous sommes efforcés de respecter les mêmes paramètres de dépôt (pression du vide, courant injecté, vitesse de dépôt, *etc.*). L'épaisseur des contacts est d'environ 250 nm.

III.1.1 Résultats expérimentaux

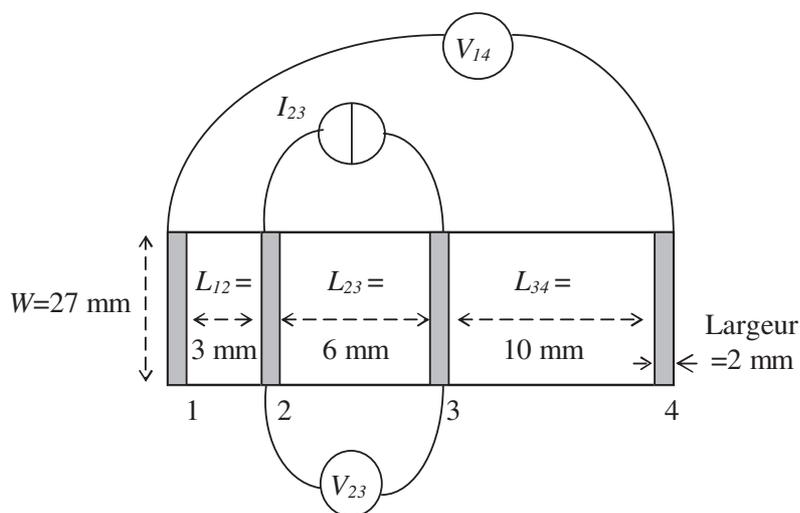


Figure III-1 Schéma de l'échantillon (*cf.* Annexe No.20) muni de ses 4 contacts alignés.

Afin de s'affranchir de la résistance des contacts et de ne mesurer que la résistance du matériau, nous avons déposé sur nos échantillons rectangulaires plusieurs contacts en forme de lignes parallèles (*cf.* Figure III-1). La distance entre les contacts est variable afin de créer une échelle de résistance. Dans le cas d'un matériau homogène, la résistance réalisée varie linéairement en fonction de la distance entre deux contacts de mesure. Il est alors possible d'en extraire la valeur à l'origine qui représente la moyenne de la somme des résistances de 2 contacts. La Figure III-2 montre un exemple de relevé de la résistance en fonction de la distance entre les plots de mesure. Il s'agit d'un échantillon déposé sur un substrat de verre à 400 °C (*cf.* Annexe No.20). Malgré quelques écarts dus à une inhomogénéité du matériau situé en particulier entre les plots 2 et 3 pour cet échantillon, le relevé montre un comportement linéaire en fonction de la distance inter-plots. Par extrapolation à l'origine, on peut extraire la valeur moyenne de la résistance des contacts. Malheureusement les fortes valeurs des résistances obtenues sur notre échelle ne nous permettent pas de déterminer avec une grande précision la valeur de la résistance des contacts à l'origine. Toutefois on peut estimer que la valeur de la résistance des contacts est inférieure à quelques centaines d'ohms.

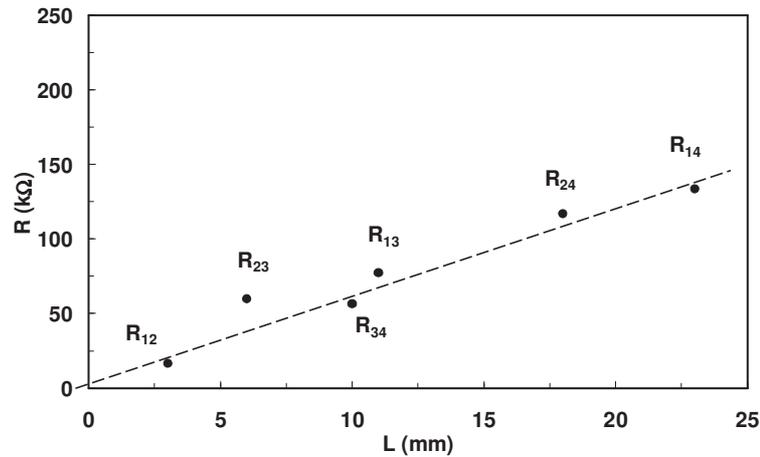


Figure III-2 Exemple de relevé de la résistance $R_{ij} = \frac{V_{ij}}{I_{ij}}$ en fonction de la distance entre les plots de mesure (cf. Annexe No.20).

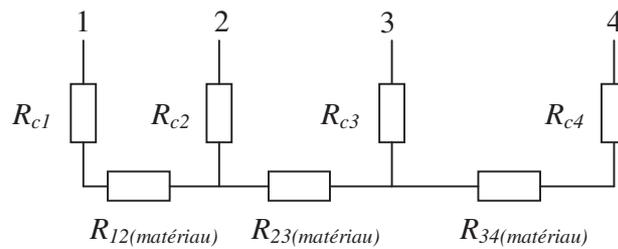


Figure III-3 Schéma équivalent de l'échelle de résistance.

Pour plus de précision, l'échelle de résistance nous permet de déterminer de façons différentes la valeur de la résistance des contacts. En effet on peut schématiser l'échelle de résistance par les résistances de contact R_{ci} reliées ensemble par les résistances R_{ij} dépendant uniquement du matériau (cf. Figure III-3). Dans ces conditions, si on injecte un courant entre les plots 2 et 3, la mesure de la tension entre les plots 2 et 1 permet de déterminer la résistance de contact 2 :

$$R_{c2} = \frac{V_{21}}{I_{23}} = 45 \Omega$$

De même si on injecte un courant entre les plots 2 et 3, la mesure de la tension entre les plots 4 et 3 permet de déterminer la résistance de contact 3 :

$$R_{c3} = \frac{V_{43}}{I_{23}} = 59 \Omega$$

Cette méthode de mesure ne nous permet malheureusement pas de déterminer les valeurs des résistances de contact des plots 1 et 4. On peut toutefois noter que les résistances des contacts 1 et 4 sont toutes deux du même ordre de grandeur et cohérentes avec celle estimée par le relevé en fonction de la distance inter-plots (cf. Figure III-2).

Nous montrons dans la Figure III-4 un exemple de caractéristiques statiques $V = f(I)$ obtenues sur la couche déposée sur un substrat de verre à 400 °C (cf. Annexe No.20). Le courant a été injecté entre les plots 2 et 3 et la tension a été mesurée entre les plots 2 et 3, puis entre les plots 1 et 4. Nous avons relevé les caractéristiques en faisant croître le courant de 0 à 300 μA , puis en le faisant redescendre jusque -300 μA pour enfin le faire remonter à 0 μA . A noter que pour chaque échantillon, le courant utilisé dans les caractéristiques statiques est suffisamment élevé pour faire apparaître le bruit en $1/f$.

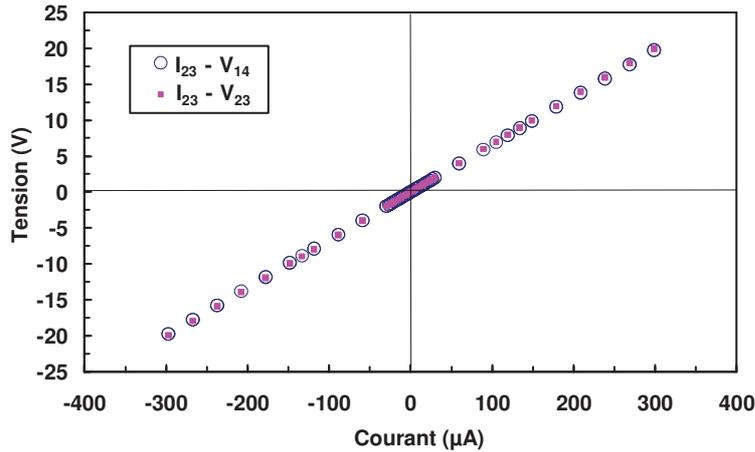


Figure III-4 Relevés de $V=f(I)$ obtenus sur une couche déposée sur un substrat de verre à 400 °C (cf. Annexe No.20) munie de 4 contacts alignés avec les configurations de mesure (I_{23} - V_{14}) et (I_{23} - V_{23}).

Comme on peut le voir sur la figure, les 2 relevés sont identiques et font apparaître une caractéristique linéaire. Dans le cas de la mesure de la tension entre les plots 2 et 3, on peut déduire d'après la Figure III-3 la valeur de la résistance R_{23} du matériau entre les plots 2 et 3 :

$$R_{23(ZnO)} = \frac{V_{23}}{I_{23}} - (R_{c2} + R_{c3}) = 67,3 \text{ k}\Omega$$

Dans le cas de la mesure de la tension entre les plots 1 et 4, si on suppose qu'aucun courant ne passe à travers les contacts 1 et 4, on peut directement déduire d'après la Figure III-3 la valeur de la résistance R_{23} du matériau entre les plots 2 et 3 :

$$R_{23(ZnO)} = \frac{V_{14}}{I_{23}} = 67,3 \text{ k}\Omega$$

Cette dernière méthode présente l'avantage de nous affranchir directement de la résistance des contacts et de ne mesurer que la résistance du matériau comprise entre les contacts 2 et 3. Toutefois les 2 méthodes aboutissent à un résultat similaire montrant que la somme des 2 résistances de contact reste négligeable devant la résistance R_{23} du matériau. Ceci est également confirmé par les relevés des tensions V_{24} et V_{13} en fonction du courant I_{23} injecté entre les plots 2 et 3 (cf. Figure III-5). Dans le cas de la mesure de la tension entre les plots 2 et 4, on peut déduire d'après la Figure III-3 la valeur de la résistance R_{23} du matériau entre les plots 2 et 3 :

$$R_{23(ZnO)} = \frac{V_{24}}{I_{23}} - R_{c2} = 68 \text{ k}\Omega$$

Dans le cas de la mesure de la tension entre les plots 1 et 3, on peut déduire d'après la Figure III-3 la valeur de la résistance R_{23} du matériau entre les plots 2 et 3 :

$$R_{23(ZnO)} = \frac{V_{13}}{I_{23}} - R_{c3} = 68 \text{ k}\Omega$$

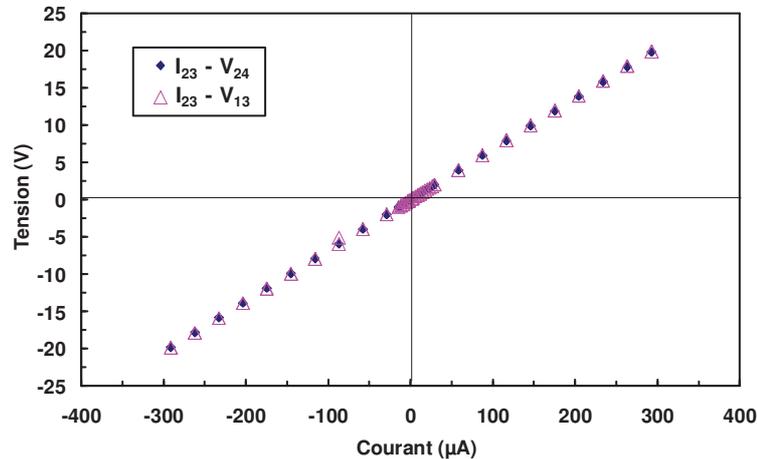


Figure III-5 Relevés de $V=f(I)$ obtenus sur une couche déposée sur un substrat de verre à 400 °C (cf. Annexe No.20) munie de 4 contacts alignés avec les configurations de mesure (I_{23} - V_{24}) et (I_{23} - V_{13}).

Une fois de plus les résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment montrant que les résistances de contact sont faibles comparativement à la résistance du matériau. A noter également qu'aucune caractéristique ne fait apparaître de phénomène d'hystérésis lorsque le courant revient à zéro.

Toute cette étude montre que le matériau se comporte bien comme une résistance en continu et que les résistances des contacts restent faibles devant celle du matériau. Toutefois ces contacts peuvent présenter des défauts ou des imperfections générant des puissances de bruit élevées, et pouvant même être beaucoup plus élevées que celles générées par le matériau lui-même. En conséquence pour la suite de ce travail, les mesures électriques et de bruit en basse fréquence réalisées sur les échantillons munis de 4 contacts alignés seront effectuées en injectant le courant entre les plots 2 et 3 (I_{23}) et en mesurant la tension entre les plots 1 et 4 (V_{14}). Dans cette configuration, on peut supposer qu'aucun courant ne traverse les contacts et que la tension mesurée est bien celle aux bornes du matériau R_{23} . Dans ces conditions les caractéristiques statiques et de bruit BF ne dépendent que des propriétés du matériau et non pas des contacts.

III.1.2 Etude de la résistivité du ZnO

Pour un échantillon muni de 4 contacts alignés et en utilisant la configuration de mesure I_{23} - V_{14} (ou I_{14} - V_{23}) (cf. Figure III-1), la résistivité électrique en continu ρ peut être calculée à partir de la relation :

$$\rho = \left(\frac{V_{14}}{I_{23}} \right) \times \left(\frac{W}{L_{23}} \right) \times t \quad (\text{III-1})$$

où W est la largeur de la couche, L_{23} est la distance entre les contacts 2 et 3 et t est l'épaisseur du film.

Nous montrons dans la Figure III-6 des résultats de résistivité relevés sur les échantillons qui ont subi un traitement thermique lors du dépôt (*cf.* Annexe No.6 et No.19-21). Ces films ont été déposés *in-situ* sur un substrat de verre pendant 1h30 et ils ne se distinguent que par leur température de dépôt. Les autres paramètres de dépôt ont été gardés les mêmes : la pression de dépôt à 10^{-1} Pa, la vitesse d'injection d'argon à $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, la pression du plasma à 15 W. Nous pouvons constater que la résistivité électrique en continu ρ diminue de façon quasi-exponentielle en fonction de la température de dépôt T_s d'un facteur 150 environ de l'ambiante à 470°C .

Cette diminution de la résistivité est liée à l'augmentation de la mobilité des porteurs lorsque la taille des cristallites augmente. En effet les analyses AFM et par rayons X ont montré que la taille des cristallites a tendance à augmenter avec la température de dépôt T_s (§ II.4.1). Lorsque la taille des cristallites augmente, la densité des joints de grains diminue et on peut s'attendre à une augmentation de la mobilité et par conséquent une diminution de la résistivité.

Ce même phénomène a été observé par T.K. Subramanyam *et al.* [8] sur des couches de ZnO non dopé. Dans leur travail, ils ont montré que la diminution de la résistivité électrique en fonction de l'augmentation de la température de dépôt était liée à l'augmentation de la taille des cristallites. Cette explication a été reprise plus tard par X.L. Xu *et al.* [9].

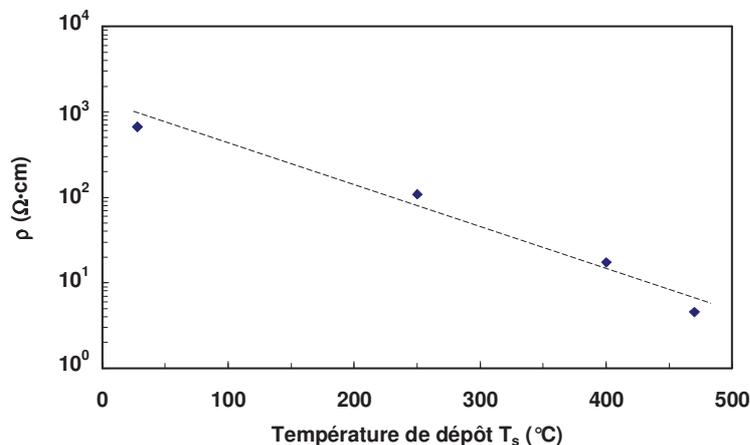


Figure III-6 Evolution de la résistivité des échantillons déposés sur un substrat de verre en fonction de la température de dépôt T_s : $\rho = f(T_s)$ (*cf.* Annexe No.6 et No.19-21).

Nous avons également cherché à déterminer la résistivité des couches élaborées en fonction de la température de recuit à l'air post dépôt. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le recuit à l'air et le traitement thermique effectué lors du dépôt influent tous deux de la même façon sur les caractéristiques microstructurales des films. Concernant les propriétés

électriques, il n'en est pas de même. En effet, le recuit post dépôt à l'air s'est traduit par une forte augmentation de la résistivité des couches de ZnO et nous n'avons pas été en mesure de la mesurer.

Cette dégradation de la résistivité est dû à l'oxydation des couches lors du recuit à l'air [10]. En effet lors du recuit à l'air, des molécules oxydantes à l'état gazeux sont adsorbées à la surface de la couche de ZnO et deviennent des ions négatifs d'oxygène en piégeant les électrons qui s'y trouvent. Ce phénomène se traduit par une forte diminution des porteurs libres dans le matériau et par conséquent engendre une forte augmentation de la résistivité.

A l'opposé le traitement thermique lors du dépôt, conduit à la désorption de l'oxygène et permet d'augmenter la concentration et ainsi la mobilité de porteurs.

III.2 Bruit électronique dans un matériau

III.2.1 Généralités

D'une manière générale le bruit est considéré comme un signal aléatoire et non désiré, voire un parasite. En particulier dans le domaine des télécommunications, le bruit ne fait que dégrader la transmission de l'information. Toutefois certaines études montrent que le bruit peut être considéré comme un signal utile. En effet lorsqu'un matériau est placé hors d'équilibre par le passage d'un courant continu, le spectre de bruit fait apparaître en basse fréquence (1 Hz-1 MHz) une composante excédentaire qui est inversement proportionnelle à la fréquence (Bruit en $1/f$). Ce bruit dépend fortement des modes de préparation et des traitements de l'échantillon. Dans ces conditions, il devient possible de faire le choix d'une filière technologique en vue d'une application ciblée comme par exemple l'élaboration d'un capteur. D'un point de vue plus fondamental, une étude approfondie du bruit peut viser à en connaître l'origine et à lier ses caractéristiques à celles du matériau qui le génère. Selon leur origine physique, les différentes sources de bruit que l'on peut rencontrer dans un matériau sont décrites ci-dessous :

1) *Bruit thermique* [11,12]

Le processus de diffusion thermique des porteurs par les atomes, les impuretés et les défauts du réseau cristallin, est à l'origine du bruit thermique connu aussi sous le nom de bruit de Johnson ou de Nyquist. Dans le cas d'un matériau purement résistif, la densité spectrale de puissance du bruit en tension aux basses fréquences s'écrit en (V^2/Hz) :

$$S_{thermique} = 4k_B TR \quad (III-2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, R est la résistance de l'échantillon portée à la température T .

2) *Bruit de diffusion* [13]

Le bruit de diffusion est dû à la fluctuation de la vitesse des porteurs dans un système physique. A l'équilibre thermodynamique, il correspond au bruit thermique.

3) *Bruit de grenaille* [14]

Le bruit de grenaille est dû au caractère granulaire de la matière, c'est-à-dire au caractère discret du courant continu. Il est mis en évidence lorsque les porteurs subissent très peu de collisions comme dans les composants courts ou les composants à jonction (diodes). En général et dans le cas d'un matériau résistif, le bruit thermique l'emporte largement sur le bruit de grenaille. Sa densité spectrale de puissance en courant (A^2/Hz) s'écrit:

$$S_{I \text{ (grenaille)}} = 2qI_0 \quad (\text{III-3})$$

où q est la charge élémentaire qui vaut $1,6 \times 10^{-19}$ C et I_0 représente le courant moyen qui traverse l'échantillon.

4) *Bruit de génération-recombinaison (g-r)* [15]

Ce bruit est lié à la variation au cours du temps du nombre de porteurs participant à la conduction électrique. Cette variation est causée par la présence de défauts dans le matériau qui piègent et dépiègent les porteurs. Le passage d'un porteur quittant un piège pour atteindre la bande de conduction (pour les électrons) ou la bande de valence (pour les trous) est la génération. Le passage de la bande de conduction (pour les électrons) ou la bande de valence (pour les trous) au piège est la recombinaison. Le spectre de ce bruit a une forme de type Lorentzien :

$$S_{(g-r)} \propto \frac{(\Delta N)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{III-4})$$

où ΔN est la fluctuation du nombre de porteurs et τ est lié à la durée de vie des porteurs.

5) *Bruit en 1/f* [16-18]

Contrairement aux autres sources de bruit, le bruit en $1/f$ fait encore l'objet de nombreuses discussions et n'est toujours pas compris du point de vue de la physique. Une des caractéristiques les plus étonnantes de ce bruit est son universalité. On le rencontre dans quasiment tous les domaines comme l'économie, la musique, l'astronomie, la biologie *etc.*

En électronique, le bruit en $1/f$ n'apparaît qu'en présence d'un courant continu traversant le composant. La densité spectrale de puissance varie à l'inverse de la fréquence d'où son nom :

$$S_{1/f} \propto \frac{1}{f^\gamma} \quad (\gamma \approx 1) \quad (\text{III-5})$$

Nous montrons dans la Figure III-7 un exemple de résultats de mesure obtenu par C.-Y. Lu *et al.* [19]. Il s'agit de la densité spectrale de bruit en courant mesurée sur des nanofils de ZnO dopé Ga et déposés sur un substrat de verre en vue de la réalisation d'un photodétecteur. Ces spectres font apparaître des pentes en $1/f$ au dessous de 100 Hz, suivies de pentes en $1/f^2$ jusqu'à environ 500 Hz relatives au bruit $g-r$. Au-delà de 500 Hz, les pentes s'annulent pour faire apparaître le bruit thermique. De cette étude, les auteurs ont pu

déterminer la puissance minimale détectable ("Noise Equivalent Power" NEP) du composant dans une bande de 1 Hz. Cette puissance minimale de détection est un paramètre important dans la caractérisation du matériau afin de déterminer les performances du photodétecteur et en particulier sa sensibilité.

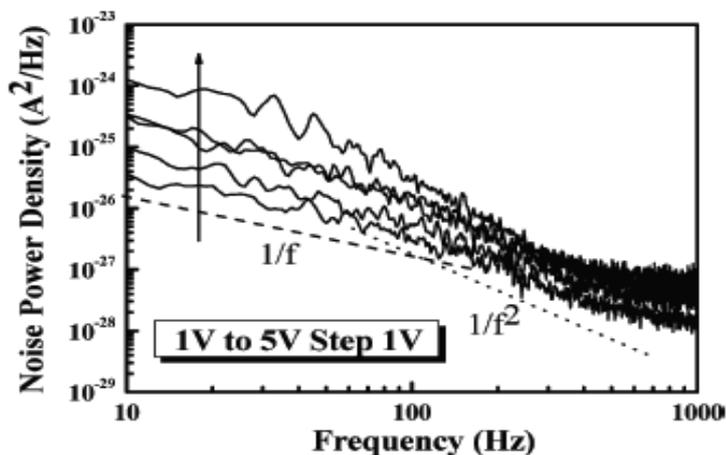


Figure III-7 Spectres de bruit obtenus sur des nanofils de ZnO dopé Ga [19].

Selon les paramètres des matériaux étudiés et les conditions de travail, les différentes sources de bruit observées peuvent apparaître avec plus ou moins d'importance. Dans notre travail, nous nous focalisons sur les caractérisations du bruit en $1/f$ que nous utilisons comme outil pour évaluer la qualité des couches élaborées et mieux comprendre les mécanismes de transport mis en jeu.

III.2.2 Informations issues de la mesure de bruit

1) Bruit à l'équilibre : le bruit thermique

Le bruit thermique est représenté par un spectre fréquentiel blanc, et sa densité spectrale de puissance est indépendante de toute tension appliquée. D'après le théorème de fluctuation-dissipation [20], les densités spectrales de courant et de tension d'un dipôle passif d'impédance Z (ou l'admittance $Y=Z^{-1}$) sont données respectivement par :

$$S_I(f) = 4k_B T \Re_e(Y) \quad (\text{III-6})$$

$$S_V(f) = 4k_B T \Re_e(Z) \quad (\text{III-7})$$

avec $\Re_e(Y)$ est la partie réelle de l'admittance Y , et $\Re_e(Z)$ est la partie réelle de l'impédance Z . D'après ces relations, on voit que la densité spectrale de bruit thermique d'un dipôle passif dépend de la température mais également de sa résistivité électrique : *i.e.* impédance Z (ou conductivité électrique : *i.e.* admittance Y). Ce résultat est intéressant car il montre que la mesure du bruit permet d'atteindre ces paramètres caractéristiques du matériau sans avoir la contrainte de devoir solliciter le matériau par le passage d'un courant comme c'est généralement le cas [21].

2) Bruit hors équilibre : le bruit en $1/f$

Lorsque le matériau est traversé par un courant continu, c'est-à-dire hors équilibre, il apparaît un bruit excédentaire en basse fréquence dont l'évolution est inversement proportionnelle à la fréquence. On parle alors de bruit en $1/f$. Son origine reste encore inexpliquée et il n'existe pas de modèles universels pour expliquer ce type de bruit. Certains modèles considèrent que le bruit en $1/f$ est dû à des fluctuations du nombre de porteurs provenant par exemple d'impuretés dans le matériau générant des recombinaisons électron-trou parasites [22], alors que d'autres modèles considèrent que le bruit en $1/f$ est dû à des fluctuations de la mobilité [23]. En effet si on prend le cas simple d'un barreau semi-conducteur homogène, sa résistance s'écrit :

$$R = \frac{L^2}{q\mu N} \quad (\text{III-8})$$

où L est la longueur du barreau, q la charge élémentaire, N est le nombre total de porteurs dans le barreau et μ représente la mobilité des électrons. Ces derniers paramètres N et μ sont susceptibles de varier indépendamment, d'où :

$$\frac{dR(\mu, N)}{R(\mu, N)} = -\frac{d\mu}{\mu} - \frac{dN}{N} \quad (\text{III-9})$$

Si on note par S_x la densité spectrale associée à la grandeur physique X , cette équation devient [17] :

$$\frac{S_R}{R^2} = \frac{S_\mu}{\mu^2} + \frac{S_N}{N^2} \quad (\text{III-10})$$

D'une manière plus générale et lorsque le matériau étudié présente un comportement ohmique, on peut considérer que les fluctuations de résistances S_R peuvent être reliées aux fluctuations en tension mesurées S_V lorsque celui-ci est parcouru par un courant continu I :

$$S_V = S_R I^2 \quad (\text{III-11})$$

Selon la loi d'Ohm, on a alors:

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_R}{R^2} \quad (\text{III-12})$$

Les études montrent que ces fluctuations de résistance sont fortement liées aux modes de préparation du matériau utilisé, et en particulier à la présence de défauts [24].

Afin de comparer le bruit d'échantillons différents, il est souvent utilisé la relation empirique de Hooge [25] qui permet de caractériser le bruit en $1/f$ dans un volume homogène d'un matériau semi-conducteur ou métallique :

$$\frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{\alpha}{fN} \quad (\text{III-13})$$

où f est la fréquence considérée et α est le paramètre de Hooge qui est indépendant de la dimension de l'échantillon et la fréquence de travail. Ce paramètre correspond au bruit ramené à un porteur de charge à la fréquence de 1 Hz. Les valeurs typiques de α obtenues dans la littérature sur des matériaux homogènes soumis à un champ électrique uniforme se trouvent dans la gamme $10^{-7} - 10^{-2}$.

Dans le cas d'une évolution en $1/f$ pure, l'équation (III-13) devient :

$$S_{1/f}(f) = \frac{\alpha V^2}{Nf} \quad (\text{III-14})$$

En pratique il est difficile de déterminer la valeur exacte du nombre de porteurs N et en particulier sur des matériaux élaborés en couche mince où l'épaisseur de la couche active est difficile à évaluer. On définit alors le bruit du matériau réparti aux N porteurs de charge $C_{1/f}$ par :

$$C_{1/f} = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} f = \frac{\alpha}{N} \quad (\text{III-15})$$

Si la densité du courant est uniforme dans le matériau, le nombre de porteurs N peut être remplacé par la densité volumique des porteurs n et le volume électrique Ω . En considérant un échantillon de longueur L , de largeur W et d'épaisseur active t , on obtient :

$$C_{1/f} = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} f = \frac{\alpha}{n\Omega} = \frac{\alpha}{nWLt} \quad (\text{III-16})$$

En pratique, pour un matériau déposé en couche mince, l'épaisseur active t où les porteurs de charge peuvent évoluer est difficile à déterminer. Dans ce cas, on peut introduire le paramètre C_{us} défini par :

$$C_{us} = C_{1/f} LW = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} fLW = \frac{\alpha}{nt} \quad (\text{III-17})$$

On peut également définir la résistance carrée du matériau sous test R_{sh} :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = R \frac{W}{L} \quad (\text{III-18})$$

où R est la résistance mesurée entre les deux bornes de l'échantillon et ρ est la résistivité du matériau. En supposant que le matériau est homogène, la résistivité peut être déterminée par :

$$\rho = \frac{1}{q\mu n} \quad (\text{III-19})$$

où μ est la mobilité de porteurs de charge. Dans ce cas, les équations (III-17) et (III-18) permettent de définir un coefficient K par le rapport C_{us}/R_{sh} qui est indépendant de la géométrie de l'échantillon sous test [26,27]:

$$K = \frac{C_{us}}{R_{sh}} = \frac{nt}{\rho} = q\mu\alpha \quad (\text{III-20})$$

Ce paramètre K ainsi défini ne dépend que des caractéristiques du matériau. Il peut être facilement obtenu à partir des mesures électriques et de bruit sans avoir la contrainte d'avoir à déterminer le nombre de porteurs de charge ou encore l'épaisseur active de l'échantillon.

III.2.3 Dispositifs de mesure

1) Schéma équivalent d'un dipôle bruyant

Du point de vue expérimental, l'échantillon sous test se présente comme un dipôle passif d'impédance Z (ou d'admittance Y). Le bruit à ses bornes se traduit par des fluctuations de tension ou de courant qui peuvent être caractérisées par la mesure de la densité spectrale de puissance en tension $S_v(f)$ en (V^2/Hz) ou en courant $S_i(f)$ en (A^2/Hz).

Dans une bande étroite dans une largeur de fréquence Δf autour d'une fréquence f , pour une représentation de Thévenin (cf. Figure III-8 (a)), le dipôle bruyant peut être représenté par une source de tension $\overline{e^2} = S_v(f) \times \Delta f$ en série avec son impédance Z considérée comme non bruyante. Dans une représentation de Norton (cf. Figure III-8 (b)), le dipôle bruyant peut être représenté par une source de courant $\overline{i^2} = S_i(f) \times \Delta f$ en parallèle avec son admittance Y considérée non bruyante.

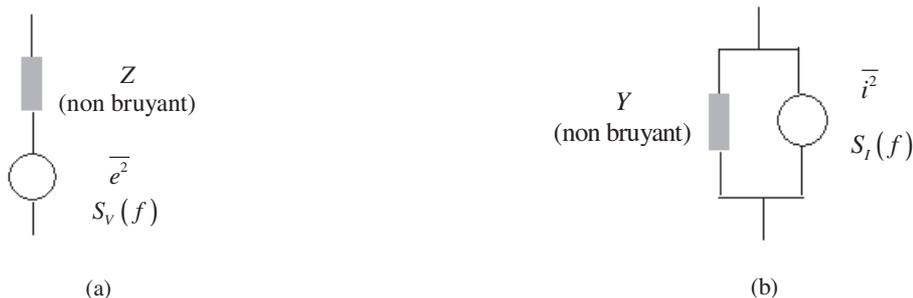


Figure III-8 Schéma équivalent d'un dipôle passif bruyant suivant le modèle (a) de Thévenin et (b) de Norton.

Ces deux représentations d'un dipôle passif bruyant étant équivalentes du point de vue de la puissance du bruit, le passage de l'une à l'autre peut se faire à partir de la relation suivante :

$$\overline{e^2} = \overline{i^2} \times |Z|^2 \quad (\text{III-21})$$

Pour effectuer la mesure du bruit à la température ambiante, nous utilisons les dispositifs qui ont été développés et caractérisés par G. Leroy pendant sa thèse [24]. Pour analyser le signal, nous avons utilisé un analyseur de signal vectoriel Hewlett Packard 89410A qui utilise une transformée de Fourier rapide en continu dans une gamme de fréquence de 0,1 Hz jusqu'à 10 MHz. Avant d'être analysé par l'analyseur de signal, le bruit de l'échantillon sous test est amplifié soit par un préamplificateur de tension faible bruit (EG&G 5184) soit un préamplificateur de courant faible bruit Keithley 428. Tous les dispositifs sont placés dans une boîte blindée pour éviter les perturbations électromagnétiques.

2) Chaîne de mesure de bruit en tension

Le schéma équivalent de la chaîne de mesure du bruit en tension est présenté dans la Figure III-9.

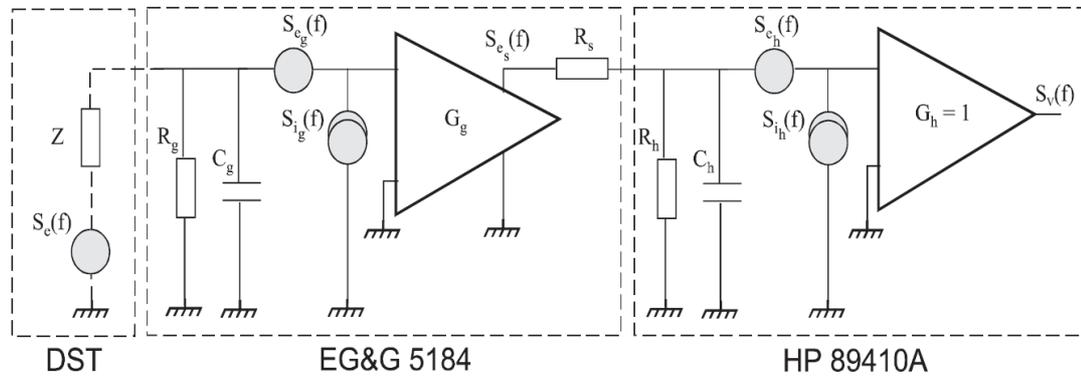


Figure III-9 Schéma équivalent des différentes sources de bruit parasites dans un banc de mesure de bruit en tension en utilisant l'amplificateur EG&G 5184 [24].

Les limites de mesure de ce dispositif sont liées aux performances du préamplificateur et se situent entre les mesures de bruit effectuées en court circuit et en circuit ouvert. En pratique, il apparaît que le bruit détectable par le dispositif est compris entre le bruit généré par une résistance de $10\ \Omega$ pour la limite basse et le bruit généré par une résistance de $10\ \text{M}\Omega$ pour la limite haute. Il faut également prendre en compte l'effet de la capacité d'entrée de $70\ \text{pF}$ du dispositif qui introduit une fréquence de coupure inférieure à $1\ \text{MHz}$ dépendant de l'impédance de l'échantillon sous test.

3) Chaîne de mesure de bruit en courant

Dans le cas d'un composant dont la résistance R_p est supérieure à $10\ \text{M}\Omega$, nous utilisons un banc de mesure de bruit en courant, présenté dans la Figure III-10. L'amplificateur de courant Keithley 428 convertit le faible courant d'entrée en une tension proportionnelle. Son module de transfert A_{Ω} est ajustable par incréments de décade de $10^3\ \text{V/A}$ à $10^{11}\ \text{V/A}$. La gamme de mesure de bruit de ce dispositif correspond au bruit généré par une résistance pouvant se situer entre $1\ \text{k}\Omega$ et $10\ \text{G}\Omega$. La bande de fréquence est comprise entre $1\ \text{kHz}$ et $150\ \text{kHz}$ dépendant du gain A_{Ω} du convertisseur.

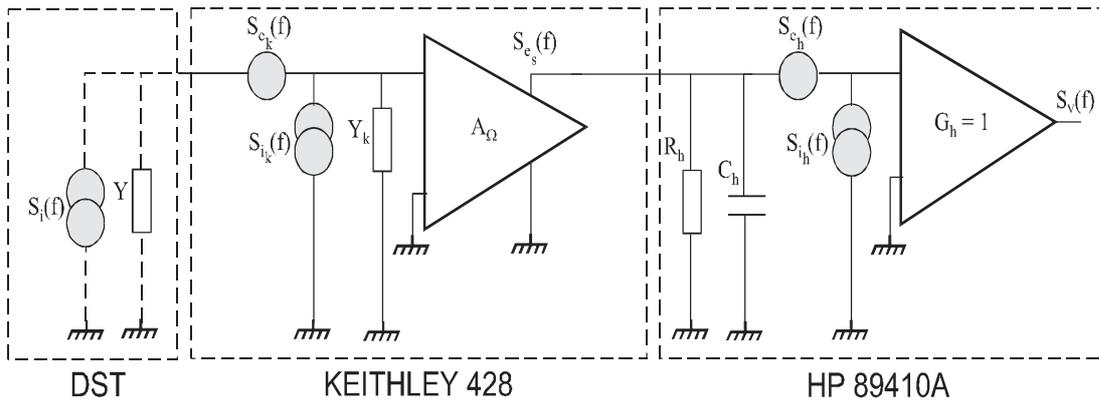


Figure III-10 Schéma équivalent des différentes sources de bruit parasites dans un banc de mesure de bruit en courant en utilisant l'amplificateur de courant Keithley 428 [24].

4) Montage expérimental

Le bruit en $1/f$ est révélé par le passage d'un courant continu. D'un point de vue expérimental pour éviter l'influence du secteur, on utilise un système d'alimentation composé d'une série de batteries Nickel Hydrure de 9 V associées à une résistance de polarisation R_{pol} ne générant pas de bruit en $1/f$ [28]. L'intérêt de ce système de polarisation est d'éviter tout lien avec le réseau électrique qui entraîne de manière systématique la présence dans les relevés de raies aux différents harmoniques du 50 Hz et se traduit directement par une importante perte de sensibilité à l'enregistrement [29]. D'après le schéma du montage expérimental présenté dans la Figure III-11, en considérant que tous les éléments de la chaîne de mesure sont idéaux et que le bruit mesuré est dû à des fluctuations de résistance, on a :

$$\frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{S_{R_{DST}}(f)}{R_{DST}^2} \times \left(\frac{R_{pol}}{R_{DST} + R_{pol}} \right)^2 \quad (\text{III-22})$$

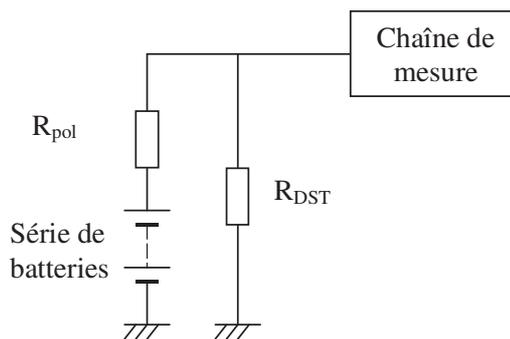


Figure III-11 Schéma du montage expérimental.

En pratique, si la résistance de polarisation R_{pol} est choisie au moins 10 fois supérieure à celle de l'échantillon R_{DST} , le spectre de bruit de résistance est obtenu directement sans correction. Dans les autres cas, une correction suivant la relation (III-22) est nécessaire.

Chaque mesure effectuée est traitée en tenant compte de tous les éléments parasites de la chaîne de mesure afin d'obtenir le bruit propre au matériau.

III.3 Mesures de bruit en $1/f$ des contacts électriques

Dans l'interface entre le contact métallique et le matériau semiconducteur de ZnO, un contact ohmique parfait est défini comme une résistance de contact négligeable par rapport à la résistance du matériau semiconducteur. Ce type de contact ohmique ne doit en principe pas dégrader les performances du dispositif en présence d'un courant continu. Plusieurs études ont été effectuées sur la réalisation de contacts ohmiques sur du ZnO. Par exemple, J.H. Kim *et al.* [30] ont réussi à diminuer la résistance de contact ohmique en Al/Au sur des couches de ZnO en les recuisant après dépôt sous azote à 200 °C. Une autre étude effectuée par H.K. Kim *et al.* [31] sur la réalisation de contacts ohmiques en Al/Pt sur des couches de ZnO a montré que les contacts peuvent être améliorés par un dopage d'aluminium.

Pour effectuer des mesures de bruit, le dépôt d'électrodes sur le matériau à caractériser est nécessaire pour d'une part permettre le passage d'un courant continu I révélateur du bruit en $1/f$ et d'autre part effectuer la mesure du bruit. Le dipôle sous test se présente alors par l'association en série de la résistance du matériau à étudier et de la résistance des deux contacts de mesure. Le bruit total mesuré est par conséquent le bruit du matériau ajouté au bruit des contacts. Même s'ils présentent une résistance faible devant celle du matériau, les contacts peuvent générer un bruit très élevé, voire plus élevé que celui du matériau. Dans ce cas, une configuration spécifique est nécessaire. Dans sa thèse, C. Liang [32] a présenté une étude détaillée du bruit de contacts sur un matériau. Il a montré en particulier comment il est possible de s'affranchir du bruit des contacts et ne mesurer que le bruit du matériau en utilisant une configuration à 4 contacts.

Cette étude préliminaire est importante et intéressante car elle permet d'une part de connaître l'apport du bruit des contacts sur le bruit propre au matériau, et d'autre part d'établir un diagnostic sur la qualité des contacts déposés.

Pour déterminer le bruit en $1/f$ des contacts à partir de notre échelle de résistances (*cf.* Figure III-3), nous injectons un courant entre les plots 2 et 3, et nous mesurons le bruit entre les plots 3 et 4. Dans ces conditions, si on suppose qu'aucun courant ne circule entre les plots 3 et 4, le bruit mesuré provient du bruit thermique généré par les résistances de contact R_{c3} et R_{c4} , et de la résistance du matériau R_{34} , ajouté au bruit en $1/f$ généré par la résistance de contact R_{c3} :

$$S_V(f) = 4k_B T (R_{c3} + R_{c4} + R_{34(\text{ZnO})}) + S_{1/f}(R_{c3})$$

Cette configuration permet ainsi de déterminer le bruit en $1/f$ du contact 3.

De la même façon, il est possible de mesurer le bruit en $1/f$ du contact 2 en injectant le courant entre les plots 2 et 3 et en mesurant le bruit en tension entre les plots 1 et 2. Dans ces conditions, si on suppose qu'aucun courant ne circule entre les plots 1 et 2, le bruit mesuré provient du bruit thermique généré par les résistances de contact R_{c1} et R_{c2} , et de la résistance du matériau R_{12} , ajouté au bruit en $1/f$ généré par la résistance de contact R_{c2} :

$$S_V(f) = 4k_B T (R_{c1} + R_{c2} + R_{12(\text{ZnO})}) + S_{1/f}(R_{c2})$$

Les contacts métalliques ont été réalisés en Cr/Au dans un bâti d'évaporation sous vide et déposés sous forme de lignes parallèles pour réaliser une échelle de résistance. Les résultats de cette étude permettent de distinguer les bons et les mauvais contacts électriques.

III.3.1 Cas de mauvais contacts électriques

Nous montrons dans la Figure III-12, les spectres de bruit obtenus sur un échantillon de ZnO déposé sur un substrat de verre à 470 °C (cf. Annexe No.21). Pour mettre en évidence le bruit des contacts, nous avons utilisé les 2 configurations de mesure précédemment décrites :

i) Configuration ($I_{23} - S_{V23}$) : les spectres de bruit du matériau sont obtenus en injectant le courant entre les contacts 2 et 3 et en mesurant le bruit entre ces mêmes contacts. Dans ce cas nous mesurons le bruit des contacts ajouté au bruit du matériau.

ii) Configuration ($I_{23} - S_{V14}$) : les spectres de bruit du matériau sont obtenus en injectant le courant entre les contacts 2 et 3 et en mesurant le bruit entre les contacts 1 et 4. Dans ce cas nous mesurons le bruit du matériau seul.

Les mesures de bruit ont été faites en injectant différents courants allant de 1,7 μA à 3,5 μA . Comme attendu, tous les spectres sont inversement proportionnels à la fréquence et sont typiques du bruit en $1/f$.

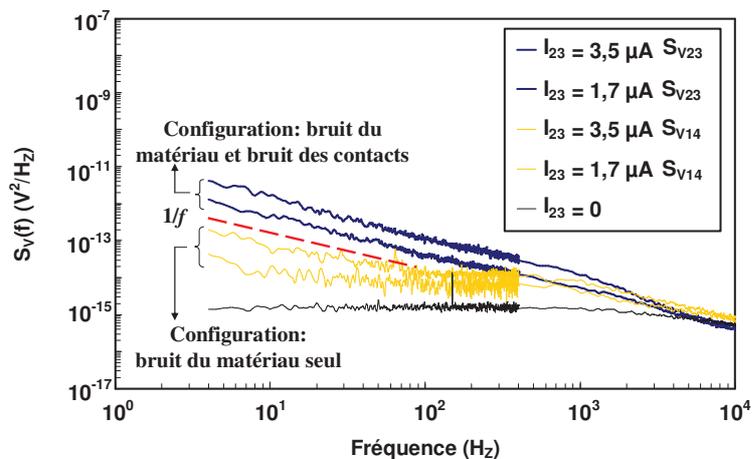


Figure III-12 Comparaison des spectres de bruit effectués sur un échantillon de ZnO déposé sur un substrat de verre à 470 °C (cf. Annexe No.21) pour 2 configurations de mesure :

Configuration ($I_{23} - S_{V23}$) : bruit du matériau et bruit des contacts

Configuration ($I_{23} - S_{V14}$) : bruit du matériau seul.

Pour un même courant injecté, on peut noter que la configuration de mesure à 2 contacts ($I_{23} - S_{V23}$) donne des puissances de bruit environ 25 fois plus élevées que celles obtenues par la configuration de mesure à 4 contacts ($I_{23} - S_{V14}$). Rappelons que la différence entre ces 2 configurations concerne le bruit des contacts qui n'est pas révélé dans le second cas de la figure.

Ces résultats montrent que pour cet échantillon, les contacts génèrent un bruit très élevé devant celui du matériau et sont de mauvaises qualités. En effet le bruit est très sensible aux défauts présents au niveau des contacts électriques [33]. Ces défauts peuvent générer des étranglements qui augmentent localement la densité de courant. Des études montrent que le bruit mesuré est proportionnel à la densité de courant à la puissance 4. De ce fait, un mauvais contact électrique peut engendrer une légère augmentation de la résistance électrique et une forte augmentation du bruit des contacts.

III.3.2 Cas de bons contacts électriques

La Figure III-13 montre les résultats de bruit issus des 2 configurations de mesure précédemment décrites. Les spectres sont issus d'un échantillon déposé à 400 °C sur du verre (cf. Annexe No.20). Les courants injectés entre 2 et 3 sont de 5,7 μA et 17,5 μA et correspondent aux valeurs utilisées pour révéler le bruit en $1/f$ du matériau. A des fins de comparaison, nous montrons également le spectre de bruit thermique obtenu en absence de courant.

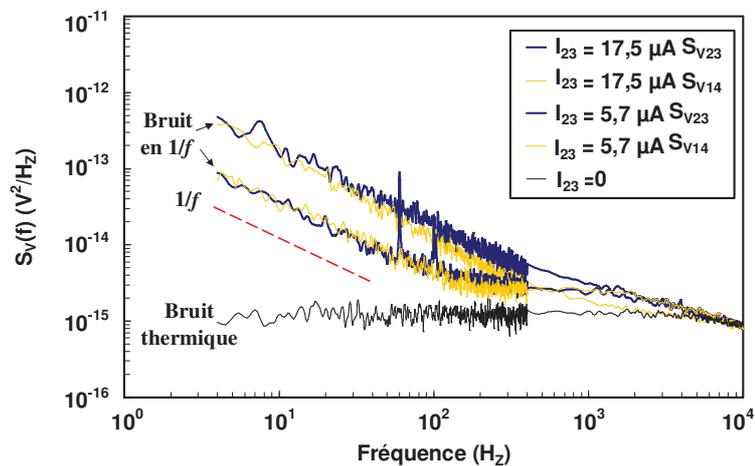


Figure III-13 Comparaison des spectres de bruit effectués sur un échantillon de ZnO déposé sur un substrat de verre à 400 °C (cf. Annexe No.20) pour 2 configurations de mesure :

Configuration ($I_{23} - S_{V23}$) : bruit du matériau et bruit des contacts

Configuration ($I_{23} - S_{V14}$) : bruit du matériau seul.

Comme attendu, l'injection d'un courant continu fait apparaître des spectres inversement proportionnels à la fréquence, typiques du bruit en $1/f$. Contrairement au précédent, cet échantillon présente des résistances de contact peu bruyantes. En effet, pour un même courant injecté, on peut noter cette fois que la configuration de mesure à 2 contacts ($I_{23} - S_{V23}$) donne des puissances de bruit égales à celles obtenues par la configuration de mesure à 4 contacts ($I_{23} - S_{V14}$).

Par ailleurs il est possible de mesurer directement le bruit en $1/f$ des contacts en utilisant les 2 configurations de mesure précédemment décrites :

i) Configuration ($I_{23} - S_{V21}$) : les spectres de bruit sont obtenus en injectant le courant entre les contacts 2 et 3 et en mesurant le bruit entre les contacts 2 et 1. Dans ce cas nous ne mesurons que le bruit généré par la résistance du contact 2.

ii) Configuration ($I_{23} - S_{V43}$) : les spectres de bruit sont obtenus en injectant le courant entre les contacts 2 et 3 et en mesurant le bruit entre les contacts 4 et 3. Dans ce cas nous ne mesurons que le bruit généré par la résistance du contact 3.

Les mesures de bruit issues de ces 2 configurations sont données dans la Figure III-14. Elles ont été obtenues en injectant différents courants allant de 0 μA à 17,5 μA .

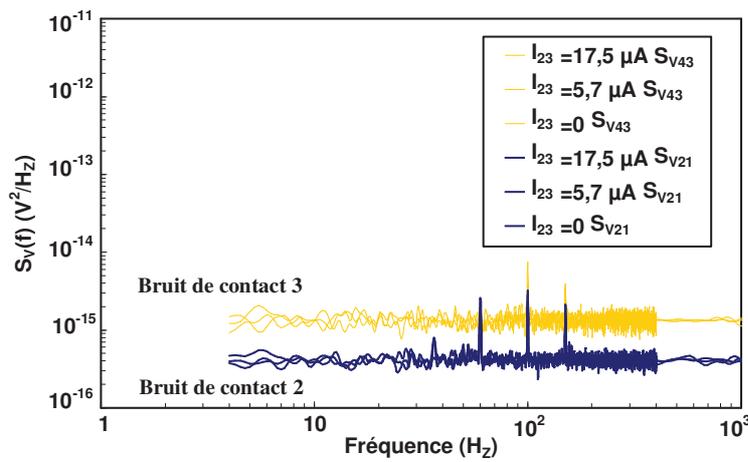


Figure III-14 Spectres de bruit des contacts effectués sur un échantillon de ZnO déposé sur un substrat de verre à 400 °C (cf. Annexe No.20) pour 2 configurations de mesure :

Configuration ($I_{23} - S_{V21}$) : bruit de contact 2

Configuration ($I_{23} - S_{V43}$) : bruit de contact 3.

Contrairement à toute attente, les relevés de bruit font apparaître des spectres blancs ne montrant aucun signe de bruit en $1/f$. De plus pour une configuration de mesure donnée, les spectres sont indépendants du courant injecté et se confondent avec celui obtenu à courant nul caractérisant le bruit thermique. Ceci montre clairement que pour cet échantillon et pour les valeurs de courant injecté, le bruit en $1/f$ des contacts n'est pas prédominant devant le bruit thermique généré par la résistance formée entre les 2 plots en question. Cette étude montre également que les contacts sont de bonne qualité, et que dans ce cas il est possible de déterminer le bruit en $1/f$ propre au matériau en utilisant une simple configuration de mesure à 2 contacts.

L'objectif visé dans ce travail n'est pas de qualifier l'état des contacts électriques, mais de rechercher des informations sur les propriétés physiques du ZnO par la mesure de bruit. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de s'assurer que le bruit mesuré correspond bien à celui du matériau et non pas à celui des contacts. Pour la suite, les mesures de bruit se feront systématiquement en utilisant la configuration ($I_{23} - S_{V14}$) qui permet de nous affranchir du bruit des contacts.

III.4 Bruit en $1/f$ du ZnO

Nous nous intéressons dans cette partie à la caractérisation en bruit des couches de ZnO non dopées et déposées sur un substrat de verre. Toutes les mesures ont été effectuées en utilisant la configuration de mesure ($I_{23} - S_{V14}$) qui permet de s'affranchir du bruit des contacts, voir le paragraphe III.1. Le principe est équivalent à celui utilisé pour la mesure de résistance par la méthode 4 fils : 2 contacts sont utilisés pour l'injection du courant continu I et les 2 autres pour la mesure du bruit en tension (cf. Figure III-1). Si on considère que le courant I est injecté entre les plots 2 et 3 et ne passe pas à travers les résistances du contact 1 et 4, le bruit mesuré entre les plots 1 et 4 ne provient que du matériau :

$$\frac{S_{V_{23}}}{V_{23}^2} = \frac{S_{R_{23}}}{R_{23}^2}$$

Nous étudions dans cette partie l'impact des paramètres technologiques de l'élaboration des échantillons sur le bruit en $1/f$ du matériau. Toutes les mesures ont été effectuées dans l'obscurité et à la température ambiante.

III.4.1 Description des échantillons étudiés

La synthèse des couches de ZnO élaborées a été largement décrite dans le Chapitre II. Nous en rappelons les principales caractéristiques nécessaires à cette étude. Les couches que nous avons caractérisées en bruit dans l'obscurité sont composées de ZnO non dopé et élaborées par la technique de pulvérisation cathodique en continu. Les dépôts ont été effectués sur des substrats de verre. La pression de dépôt a été maintenue à 10^{-1} Pa, la vitesse d'injection du plasma d'argon a été fixée à 50 cm³/min. Ces échantillons se distinguent par différents paramètres qui sont résumés dans la Tableau III-1.

Tableau III-1 Récapitulatif des paramètres des échantillons étudiés sur verre (cf. Annexe).

No.	Puissance du plasma	T_s	Durée du dépôt	Epaisseur moyenne t	Température du recuit à l'air	R_{sh} (M Ω)	$\rho_{Le} = t \times R_{sh}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\alpha\mu$ (cm ² /Vs)
2	50 W	ambiante	1h	500 nm	-	0,07	3,5	98
3	50 W	ambiante	1h30	700 nm	2h à 250 °C	24,5	$1,7 \times 10^3$	102
19	15 W	250 °C	1h30	400 nm	-	2,7	108	46
20	15 W	400 °C	1h30	400 nm	-	0,3	12	38
21	15 W	470 °C	1h30	400 nm	-	0,1	4	652

III.4.2 Résultats expérimentaux

Nous montrons dans la Figure III-15 un exemple type de spectre de bruit obtenu sur ZnO. Selon le courant continu injecté, les mesures de bruit obtenues font apparaître des spectres en $1/f$ plus ou moins élevés jusqu'à environ 100 Hz. Au delà de cette fréquence, tous les spectres deviennent indépendants du courant injecté et se rejoignent pour se confondre avec le spectre du bruit thermique à un courant nul.

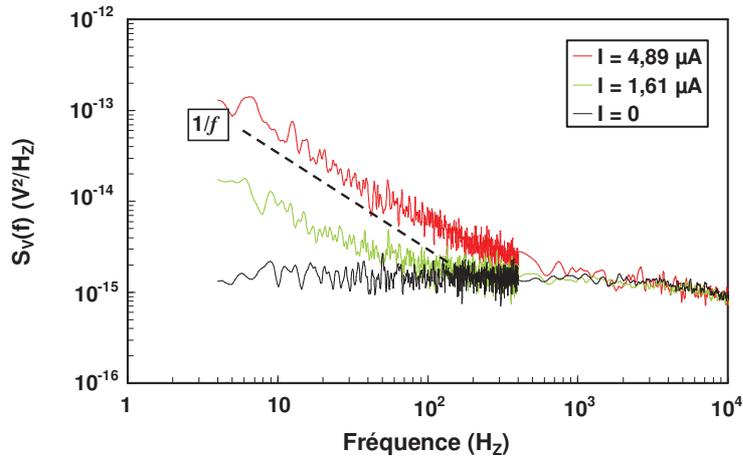


Figure III-15 Exemple de spectres de bruit en $1/f$ obtenus en fonction de différents courants continus appliqués. La courbe du bas en noir indique le bruit de fond (obtenu avec $I = 0$) (cf. Annexe No.2).

A une fréquence donnée et fixée dans la partie en $1/f$, le spectre est proportionnel au carré du courant continu injecté (cf. Figure III-16). Ces résultats nous permettent de confirmer que le bruit excédentaire mesuré est dû à des fluctuations de la résistance, et qu'il peut être décrit par la relation empirique de Hooge [25] :

$$\frac{S_{1/f}}{V^2} = \frac{S_R}{R^2} = \frac{\alpha}{fN} = \frac{C_{1/f}}{f}$$

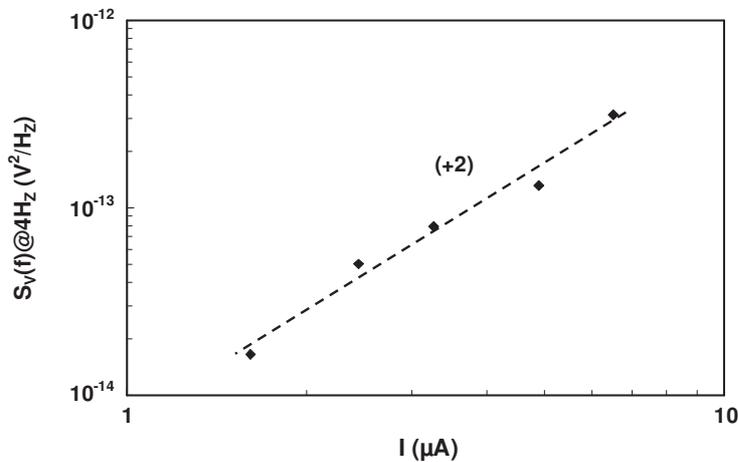


Figure III-16 Exemple de l'évolution de $S_V(f)$ à 4Hz en fonction du courant continu appliqué I (cf. Annexe No.2).

A partir de ces mesures, on obtient le paramètre de bruit C_{us} par l'équation (III-17):

$$C_{us} = \frac{\alpha}{nt} = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} fLW$$

Rappelons que ce paramètre C_{us} [cm^2] caractérise le bruit en $1/f$ d'une couche mince de surface unitaire et ne nécessite pas la connaissance de l'épaisseur de la couche active [34].

Dans le cas d'une couche homogène, on montre que le paramètre C_{us} est proportionnel à la résistance carrée de la couche :

$$C_{us} = [\alpha\mu] q R_{sh} \quad (\text{III-23})$$

où $R_{sh} = \frac{\rho}{t} = R \frac{W}{L}$.

Le paramètre $[\alpha\mu]$ ne dépend que des caractéristiques du matériau et peut être facilement obtenu à partir des résultats expérimentaux de bruit sans avoir la contrainte de connaître le nombre de porteurs de charge N . Des études sur des couches d'or et de silicium polycristallin dopé au germanium ont montré que le coefficient C_{us} est proportionnel à R_{sh} avec un facteur $K = q\alpha\mu$ de l'ordre de $5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\Omega$ ($[\alpha\mu] = 3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [26].

Dans le cas d'une couche non homogène, des valeurs de $[\alpha\mu]$ largement supérieures peuvent être obtenues en particulier sur des matériaux révélant des mécanismes de conduction par percolation ou des rétrécissements dans les chemins de conduction à l'échelle microscopique [34].

L'évolution expérimentale du paramètre C_{us} en fonction de la résistance carrée R_{sh} est montrée dans la Figure III-17. Les résultats sont issus des mesures effectuées sur les échantillons décrits dans la Tableau III-1. Nous observons que les valeurs de $[\alpha\mu]$ pour les couches de ZnO se situent entre $38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et $652 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles obtenues sur des couches homogènes d'Or, poly Si, et poly SiGe qui sont de l'ordre de $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [26].

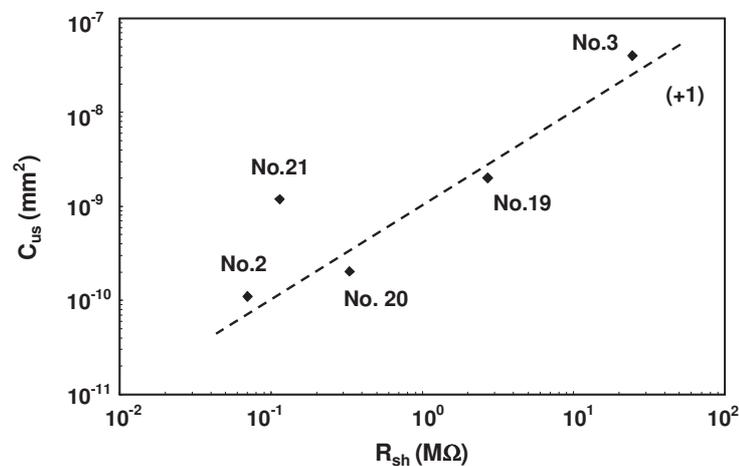


Figure III-17 Evolution de C_{us} en fonction de R_{sh} pour les échantillons décrits dans le Tableau III-1.

Nous pouvons noter que l'épaisseur et la température de recuit à l'air des échantillons (cf. Tableau III-1) ont peu d'influence sur le paramètre de bruit $[\alpha\mu]$. En effet, les échantillons déposés à la température ambiante (No.2 et No.3), se distinguent par la durée du dépôt et par le traitement thermique post dépôt, et présentent des valeurs de $[\alpha\mu]$ à peu près identiques : $98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et $102 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ respectivement. De plus, on peut noter que le bruit est peu sensible à la température de dépôt T_s . En effet la valeur de $[\alpha\mu]$ varie légèrement de $46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une

température de dépôt T_s de 250 °C (No.19), à 38 cm²/Vs pour une température de dépôt T_s de 400 °C (No.20). Par contre à partir de 400 °C, la valeur de $[\alpha\mu]$ augmente de plus d'un facteur 10, soit 652 cm²/Vs pour une température de dépôt T_s de 470 °C (No.21).

Comme présenté dans le Chapitre II (§ II.2), la corrélation entre la température de dépôt et les propriétés structurales de couches de ZnO élaborées par pulvérisation cathodique a déjà fait l'objet de plusieurs études. L'énergie du bombardement ionique est liée à la température du substrat lors du dépôt, et engendre d'importantes modifications des propriétés structurales, comme par exemple la forme des cristallites, la taille, ou encore les contraintes intrinsèques et la densité des défauts.

Selon la structure obtenue, des défauts apparaissent au niveau des joints des cristallites et peuvent générer des flux de courant élevés et affecter directement les propriétés électriques des couches [35-37]. Ceci peut expliquer pourquoi nous avons obtenu un facteur d'environ 2 fois plus élevé du coefficient $[\alpha\mu]$ sur les couches déposées à une température pouvant aller jusque 400 °C, et environ 6 fois plus élevé sur la couche déposée à une température de 470 °C comparativement à celle déposée à l'ambiante.

On se propose dans la suite de relier les mesures de bruit obtenues à la structure cristalline obtenue en fonction des paramètres technologiques de dépôt.

III.5 Impact de la structure cristalline sur le bruit en $1/f$

Les mesures de bruit montrées précédemment ont été effectuées sur des couches déposées sur des substrats de verre en utilisant une même configuration de mesure transversale, perpendiculaire à la croissance de la couche. Dans ce cas le courant injecté et la mesure de bruit se font dans un plan parallèle au substrat. On se propose ici d'étudier le bruit dans une configuration longitudinale où le courant injecté et la mesure de bruit se font dans un plan perpendiculaire au plan du substrat, c'est-à-dire parallèle à la croissance de la couche. Plus précisément, nous explicitons le lien entre la mesure du bruit et la structure cristalline des couches de ZnO.

Dans le second chapitre qui concerne l'étude microstructurale du ZnO, nous avons montré que les films déposés présentent tous une orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. Ceci est significatif d'une structure hexagonale du ZnO. Dans ce cas, A. Kono *et al.* [38] ont montré que le ZnO peut être représenté par des cristallites perpendiculaires au plan du substrat (*cf.* Figure III-18). En considérant cette structure, on peut s'attendre à des mécanismes de conduction différents selon que le courant continu traverse la couche longitudinalement ou transversalement.

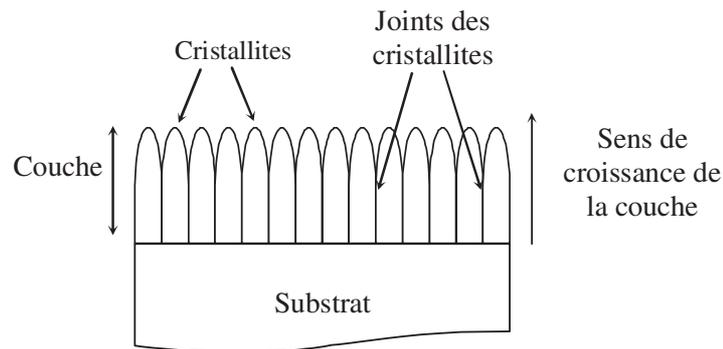


Figure III-18 Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculairement à la surface du substrat.

III.5.1 Modélisation de la structure

A partir d'une représentation proposée par L.K. J. Vandamme [39], nous établissons un modèle qui permet d'expliquer le comportement électrique et les valeurs de bruit de nos échantillons.

Dans le cas d'une configuration de mesure transversale, le courant continu est injecté parallèlement au plan du substrat. De ce fait le courant électrique est amené à traverser transversalement les cristallites les unes après les autres. Ces cristallites sont reliées ensemble par des joints qui génèrent des étranglements sur les chemins de conduction et des densités de courant élevées. Ainsi chaque chemin de conduction peut être représenté par l'association en série de résistances r_{trans} représentatives du passage du courant à travers la cristallite, et de résistances r_{joint} représentatives du passage du courant entre 2 cristallites (cf. Figure III-19).

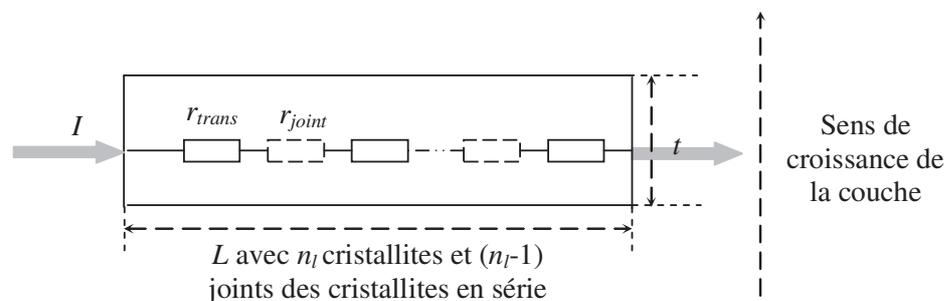


Figure III-19 Schéma des chemins de conduction dans la configuration de mesure transversale à la croissance de la couche de longueur L , d'épaisseur t et de largeur $W=1$.

Sur une échelle microscopique, la densité de courant dans le matériau n'est pas uniforme à cause des joints entre les cristallites (cf. Figure III-20). Cela conduit à une augmentation de la résistance totale et également du bruit. Le nombre de cristallites sur une longueur L et le nombre de joints entre les cristallites sont dénotés respectivement par n_l et $(n_l - 1)$. Nous supposons que le substrat n'a pas d'influence sur la conduction électrique établie. L'expression de la résistance totale du matériau R_{trans} peut s'écrire par [39] :

$$R_{trans} = n_l r_{trans} + (n_l - 1) r_{joint} \quad (III-24)$$

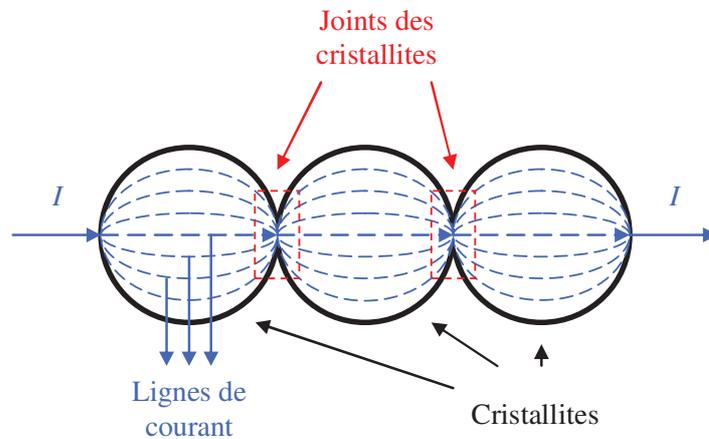


Figure III-20 Représentation schématique en vue de dessus des lignes de courant formées dans les cristallites et les joints entre les cristallites.

Dans le cas d'une configuration de mesure longitudinale, le courant continu est perpendiculaire au plan du substrat, c'est-à-dire dans le sens de la croissance de la couche. De ce fait le courant électrique est amené à traverser longitudinalement les cristallites qui sont toutes placées en parallèle. Ainsi le chemin de conduction peut être représenté par l'association en parallèle de résistances r_{long} représentatives du passage du courant longitudinal à travers la cristallite (cf. Figure III-21). La résistance totale R_{long} est alors donnée par :

$$R_{long} = \frac{r_{long}}{n_l} \quad (III-25)$$

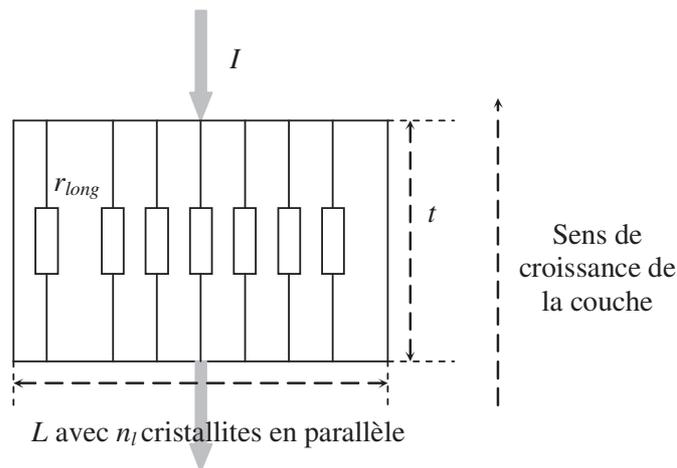


Figure III-21 Schéma des chemins de conduction dans la configuration de mesure longitudinale à la croissance de la couche de longueur L , d'épaisseur t et de largeur $W=1$.

Pour un même matériau étudié les équations (III-24) et (III-25) montrent que l'on peut s'attendre à des valeurs de résistances transversales supérieures à celles des résistances longitudinales. A cause de la résistance inter-cristallites, le modèle nous montre également que l'on peut s'attendre à des valeurs de bruit transversales beaucoup plus élevées que celles obtenues dans le sens longitudinal.

En effet à partir de la puissance totale dissipée dans le matériau conducteur, on peut montrer que le bruit de résistance que l'on devrait obtenir entre les deux électrodes de mesure est donné par [32,40] :

$$S_R = \frac{R_{sh}^2 C_{us}}{fI^4} \int_A J^4 dA \quad (\text{III-26})$$

où I est le courant appliqué, R_{sh} est la résistance carrée de la couche [Ω], J est la densité de courant à 2-dimensions [A/m], et A correspond à la surface de la couche.

La relation (III-26) montre que le bruit mesuré est proportionnel à la densité de courant à la puissance 4. La moindre augmentation de la densité de courant provenant de rétrécissement dans les chemins de conduction comme par exemple les joints entre les cristallites entraîne une forte variation du bruit en $1/f$.

III.5.2 Description de l'échantillon étudié

La mesure de bruit longitudinale a été effectuée sur un échantillon (*cf.* Annexe No.25) déposé sur un substrat de Pt/Si par la technique de pulvérisation. La température de dépôt a été maintenue à 400 °C pendant une durée de 4h. La puissance du plasma a été contrôlée à 15 W. Les autres paramètres de dépôt sont restés les mêmes : la pression de dépôt de 10^{-1} Pa, la vitesse d'injection d'argon de 50 cm^3/min . Après dépôt, nous avons déposé en surface des plots circulaires de différents rayons en Cr/Au pour réaliser des contacts électriques.

Pour la connexion avec les appareils de mesure et d'alimentation électrique, nous utilisons un dispositif constitué de pointes montées sur des bras amovibles (*cf.* Figure III-22). Une des pointes est connectée sur le plan de masse du substrat alors que la deuxième est connectée sur un des plots déposé préalablement en surface de la couche (*cf.* Figure III-23). Cette configuration de mesure est utilisée pour l'injection du courant continu et la mesure de bruit.

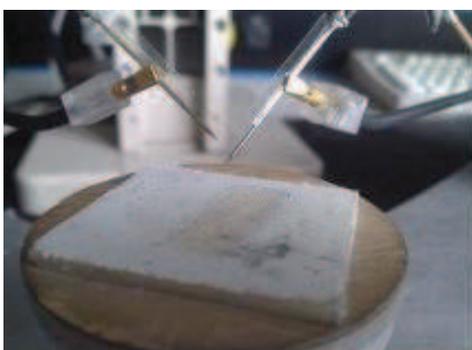


Figure III-22 Photo de la tête du dispositif de mesure sous pointes.

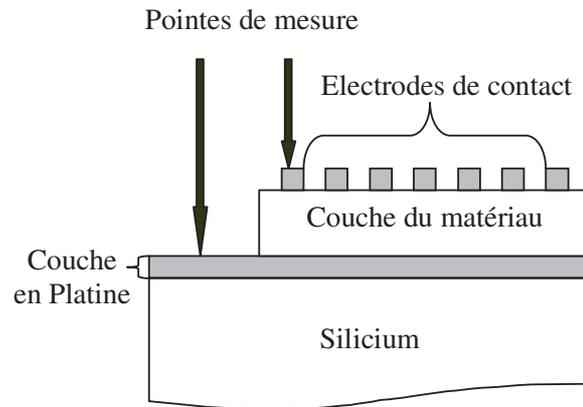


Figure III-23 Représentation schématique de la configuration de mesure longitudinale.

Nous montrons dans la Figure III-24, le diffractogramme par rayon X obtenu sur notre échantillon. L'observation du pic (002) nous montre bien que la croissance de la couche est perpendiculaire à la surface du substrat, en accord avec le schéma de chemins de conduction électrique dans la configuration de mesure longitudinale (cf. Figure III-21).

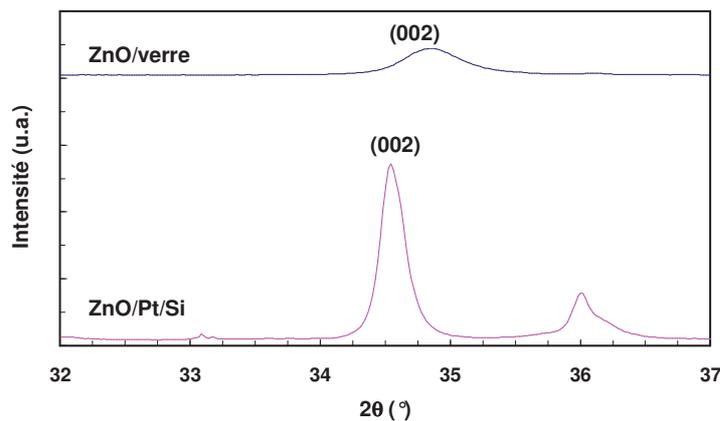


Figure III-24 Diffractogramme de la couche de ZnO déposée à 400 °C (a) sur un substrat de Pt/Si avec une épaisseur d'environ 850 nm (cf. Annexe No.25), (b) sur un substrat de verre avec une épaisseur d'environ 400 nm (cf. Annexe No.20).

III.5.3 Résultats expérimentaux

Contrairement à la mesure transversale, la configuration longitudinale ne nous permet pas de déterminer la résistance et le bruit des contacts. En conséquence, les résultats expérimentaux (résistivité et bruit) issus des mesures longitudinales et présentés dans cette partie comprennent les caractéristiques du film de ZnO ajoutées à celles des contacts.

1) Résistivité longitudinale

Nous avons tout d'abord cherché à vérifier que la résistance mesurée provient bien de la couche du ZnO ajoutée éventuellement aux résistances de contact. Pour cela, nous avons fait varier le diamètre des plots de contact. Dans le cas de plots circulaires, sans contributions des contacts, la résistance mesurée entre une électrode circulaire de contact et la couche de platine conduit à la résistivité par la relation suivante :

$$R = \rho \frac{t}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2} \quad (\text{III-27})$$

où t correspond à l'épaisseur de la couche de résistivité ρ , et ϕ est le diamètre du plot.

L'évolution des résistances mesurées en fonction du diamètre des plots de contact est montrée dans la Figure III-25. En accord avec la relation (III-27) nous pouvons constater que l'évolution logarithmique de la résistance fait apparaître une pente (-2) tout du moins pour des diamètres de plots allant jusque 0,3 mm.

A partir de ces résultats de mesure et de la relation (III-27), on peut déduire que la valeur moyenne de la résistivité longitudinale $\rho_{//c}$ est de l'ordre de 90 $\Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur est au moins 7 fois plus grande que la résistivité transversale mesurée sur un échantillon élaboré dans les mêmes conditions mais sur un substrat de verre (cf. Tableau III-1 No.20).

Cette différence de valeur peut être attribuée à la résistance des contacts que nous n'avons pas pu prendre en compte dans cette étude. En effet dans la mesure transversale nous avons montré qu'il est possible de tenir compte de l'impact des contacts sur les mesures électriques en utilisant une configuration à 4 plots de mesure. Si cette configuration peut se mettre facilement en place dans la mesure transversale, elle s'avère difficile voire impossible dans la mesure longitudinale.

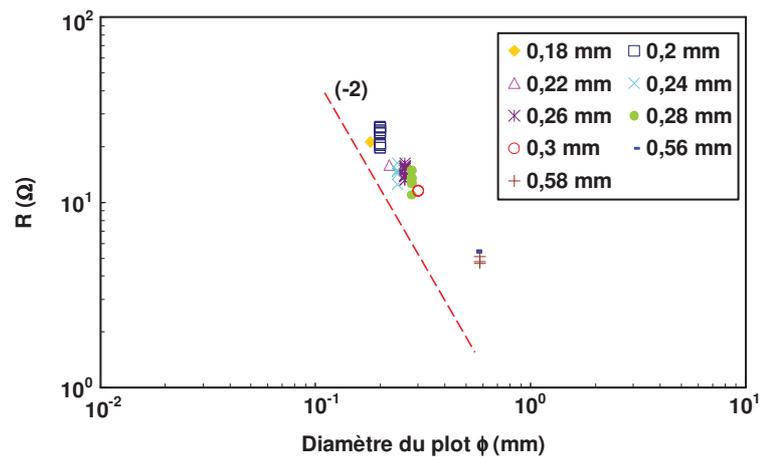


Figure III-25 Evolution des résistances mesurées en fonction du diamètre des plots sur la couche déposée à 400 °C d'épaisseur d'environ 850 nm sur un substrat de Pt/Si (cf. Annexe No.25).

2) *Bruit longitudinal*

Nous avons dans un premier temps vérifié la validité de la relation empirique de Hooge sur l'échantillon étudié. Un exemple des mesures de bruit sur un plot de diamètre 0,2 mm est présenté dans la Figure III-26 et la Figure III-27. Les spectres de bruit obtenus font apparaître des courbes en $1/f$ en basse fréquence et proportionnelles au carré du courant continu appliqué en accord avec la relation de Hooge.

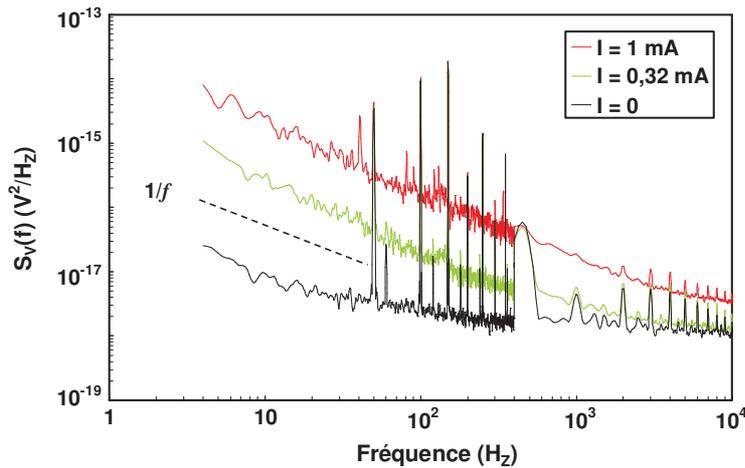


Figure III-26 Spectres de bruit en $1/f$ obtenus sur une couche déposée à 400 °C sur un substrat de Pt/Si en utilisant un plot de diamètre 0,2 mm (cf. Annexe No.25).

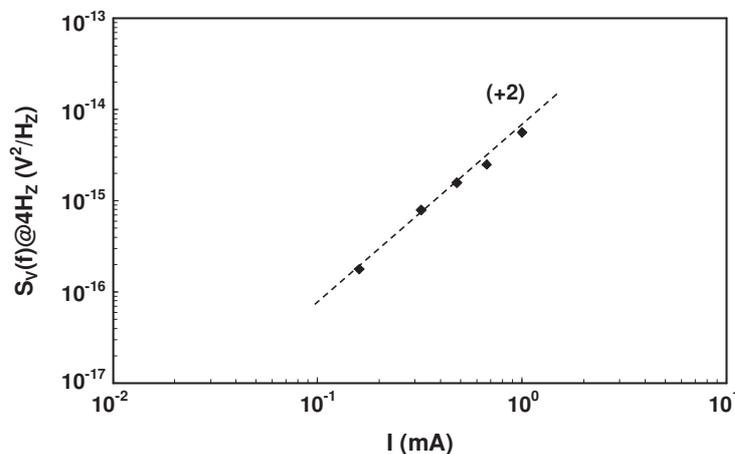


Figure III-27 Evolution de $S_V(f)$ à 4Hz en fonction du courant continu I appliqué sur une couche déposée à 400 °C sur un substrat de Pt/Si en utilisant un plot de diamètre 0,2 mm (cf. Annexe No.25).

Comme pour la mesure de la résistance, nous avons cherché à vérifier que le bruit mesuré provient bien de la couche du ZnO ajouté éventuellement au bruit des résistances de contact. Pour cela, nous avons fait varier le diamètre des plots de contact. En effet dans le cas d'un matériau homogène, la relation empirique de Hooge est donnée par :

$$\frac{S_R}{R^2} = \frac{\alpha}{fN}$$

où N représente le nombre de porteurs de charges dans le matériau de volume Ω :

$$N = n\Omega = nSt = \frac{nt\pi\phi^2}{4} \quad (\text{III-28})$$

avec n est la densité volumique des porteurs de charges dans le matériau. En reprenant la relation (III-27), on obtient :

$$S_R = \frac{4\alpha R^2}{fn\pi\phi^2} = \frac{64\alpha t \rho^2}{fn\pi^3 \phi^6} \quad (\text{III-29})$$

L'évolution du bruit mesuré en fonction du diamètre des plots de contact est montrée dans la Figure III-28. Nous pouvons constater que l'évolution logarithmique de la résistance fait apparaître une pente (-6) en fonction du diamètre des plots de mesure ϕ en accord avec la relation (III-29).

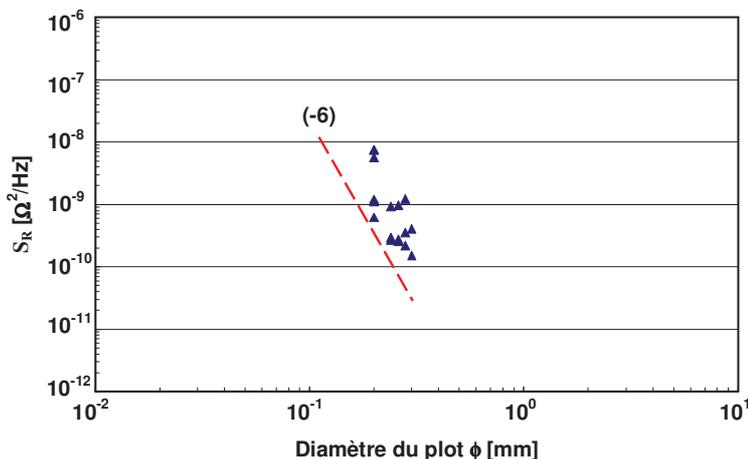


Figure III-28 Evolution de S_R en fonction du diamètre des plots ϕ pour une couche déposée à 400 °C sur un substrat de Pt/Si (cf. Annexe No.25).

La Figure III-29 montre des valeurs $[\alpha\mu]$ obtenues pour différents diamètres de plot. Les valeurs $[\alpha\mu]$ mesurées dans le sens de la croissance de la couche sont relativement peu dépendantes du diamètre des plots de mesure. Les valeurs se répartissent sur une décade entre 10^{-2} et 10^{-1} cm^2/Vs . La dispersion des valeurs observée peut provenir de l'inhomogénéité de la couche. Toutefois, le bruit est très sensible aux défauts du matériau et il est courant de voir apparaître des dispersions de bruit sur un même échantillon. En effet, sur un wafer silicium monocristallin on peut observer en moyenne des dispersions du bruit d'un facteur 3 [26]. Sur un matériau polycristallin SiGe, les dispersions de bruit se situent sur un facteur d'environ 10 [41]. Dans ces conditions nous pouvons considérer que le paramètre $[\alpha\mu]$ n'est pas significatif du diamètre des plots de mesure et qu'il est bien représentatif du matériau élaboré.

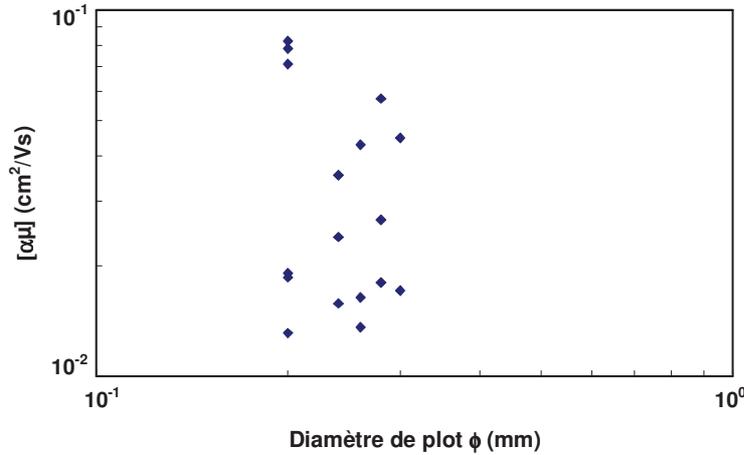


Figure III-29 Evolution de $[\alpha\mu]$ en fonction du diamètre des plots ϕ pour une couche déposée à 400 °C sur un substrat de Pt/Si (cf. Annexe No.25).

La valeur du paramètre de bruit $[\alpha\mu]$ obtenu dans le sens longitudinal est environ 10^4 fois plus faible que celui obtenu par la mesure dans le sens transversal (parallèle à la couche) sur un échantillon déposé à la même température mais sur un substrat de verre (cf. Tableau III-1 No.20). Rappelons que les seules différences entre ces deux échantillons sont le type de substrat, et l'épaisseur de la couche (850 nm pour celui déposé sur un substrat de Pt/Si, et 400 nm pour celui déposé sur un substrat de verre).

Rappelons également que le bruit des contacts n'a pas pu être pris en compte dans la mesure longitudinale. En conséquence le facteur 10^4 est à prendre avec précaution. En effet, si l'on considère un cylindre de diamètre ϕ , de hauteur t , de résistance R_h et de bruit de résistance S_{R_h} , sur lequel est déposé un contact électrique de résistance R_c et générant un bruit de résistance S_{R_c} , on peut déterminer la résistance totale R et le bruit total S_R obtenu à ses bornes :

$$R = R_h + R_c \Leftrightarrow S_R = S_{R_h} + S_{R_c}$$

La résistivité longitudinale étant supérieure à la résistivité transversale, on peut considérer que la résistance des contacts n'est pas négligeable. Ainsi on suppose :

$$R = kR_h \quad (\text{III-30})$$

avec $k = 1 + \frac{R_c}{R_h}$ et que le bruit provient essentiellement de la couche de ZnO et non pas des contacts, on peut déterminer l'expression du coefficient $[\alpha\mu]$:

$$R = kR_h \Leftrightarrow S_R \cong S_{R_h} = \frac{\alpha_h R_h^2}{N_h f} \quad (\text{III-31})$$

où N_h est le nombre de porteurs libres dans la couche qui peut être déterminé par :

$$\frac{1}{N_h} = \frac{q\mu_h R_h}{t^2} \quad (\text{III-32})$$

En prenant l'expression (III-32), on peut déduire l'expression d'un coefficient $\alpha\mu_{\text{apparent}}$ que l'on mesure en pratique :

$$S_R = \frac{\alpha_h q \mu_h R_h}{t^2 f} \Leftrightarrow [\alpha\mu]_{\text{apparent}} \equiv \frac{f S_R t^2}{q R^3} = [\alpha\mu]_h \left(\frac{R_h}{R} \right)^3 \quad (\text{III-33})$$

En prenant $k=R/R_h$ (cf. Equation (III-30)), on obtient finalement :

$$[\alpha\mu]_{\text{apparent}} = \frac{[\alpha\mu]_h}{k^3} \quad (\text{III-34})$$

Cette expression montre que dans le cas où l'on considère que le bruit de la couche est plus élevé que celui des contacts, le coefficient $[\alpha\mu]_{\text{apparent}}$ mesuré a tendance à surestimer le coefficient $[\alpha\mu]_h$ de la couche.

Par exemple si l'on suppose que la résistance des contacts est 4 fois plus élevée que la résistance de la couche ($k = 5$), le coefficient $[\alpha\mu]_{\text{apparent}}$ que l'on mesure en pratique est 125 fois plus faible que celui de la couche de ZnO. Ceci montre toute la nécessité de prendre les résultats avec précaution. Toutefois, la forte différence de niveau de bruit entre les mesures longitudinales et transversales nous laissent à penser que le coefficient $[\alpha\mu]_{\text{long}}$ est plus faible que le coefficient $[\alpha\mu]_{\text{trans}}$.

La différence de valeur de $[\alpha\mu]$ mesurée dans le sens longitudinal et le sens transversal peut être expliquée par la structure cristalline du matériau. Les diffractogrammes par rayon X font apparaître un pic (002) qui montre que la croissance des deux échantillons est perpendiculaire à la surface du substrat (cf. Figure III-24).

Dans le sens transversal, le courant doit passer entre les joints des cristallites qui créent des étranglements et ainsi des densités de courant très élevées. Le bruit mesuré est proportionnel à la densité de courant à la puissance 4. Ceci explique pourquoi la mesure de bruit est aussi importante.

Dans le sens longitudinal, le courant passe uniquement à travers les cristallites et ne rencontre à priori pas ces problèmes d'étranglements générés par les joints entre les cristallites. Dans ce cas les densités de courant sont plus homogènes et moins élevées, et le bruit mesuré est beaucoup plus faible.

Cette étude montre l'intérêt de la mesure de bruit qui corrobore les résultats issus des diffractogrammes par rayon X.

III.6 Influence de l'éclairement UV sur le bruit en $1/f$

Comme présenté dans le premier chapitre, grâce à sa grande valeur de bande interdite de 3,37 eV, l'oxyde de zinc trouve des applications dans le domaine de l'optique comme la réalisation de photodétecteurs ultraviolets. La photoconductivité du ZnO est dominée principalement par l'adsorption et la désorption des molécules d'oxygène sur la surface du matériau en présence de rayons lumineux [42-44].

Dans ce travail, nous nous proposons de mettre en évidence certains phénomènes liés à la conduction électrique du ZnO sous illumination par la mesure du bruit en $1/f$.

III.6.1 Description de l'échantillon étudié

L'échantillon étudié ici a été déposé à 470 °C sur un substrat de verre pendant 1h30 (cf. Annexe No.21). La puissance du plasma a été fixée à 15 W. Les autres paramètres du dépôt ont été gardés identiques à ceux présentés précédemment : la pression de dépôt à 10^{-1} Pa, la vitesse d'injection d'argon à $50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Pour l'injection du courant continu et la mesure de bruit, nous avons déposé sur la surface du ZnO 4 contacts métalliques alignés. La mesure de bruit en $1/f$ sous illumination a été effectuée en utilisant la configuration de mesure transversale $I_{23} - V_{14}$ afin d'éviter toute influence des contacts (cf. Figure III-1). L'échantillon a été éclairé pendant toute la durée d'expérience par quatre photodiodes ultraviolettes placées en parallèles générant des ondes de longueur comprises entre 350 nm et 400 nm et correspondant à une énergie des photons d'environ 3,3 eV. L'échantillon et le dispositif d'illumination ont été mis dans une boîte blindée pour s'affranchir de la lumière naturelle (cf. Figure III-30). Les mesures de la résistance carrée et du bruit en $1/f$ ont été effectuées en continu en fonction de la durée d'éclairage.

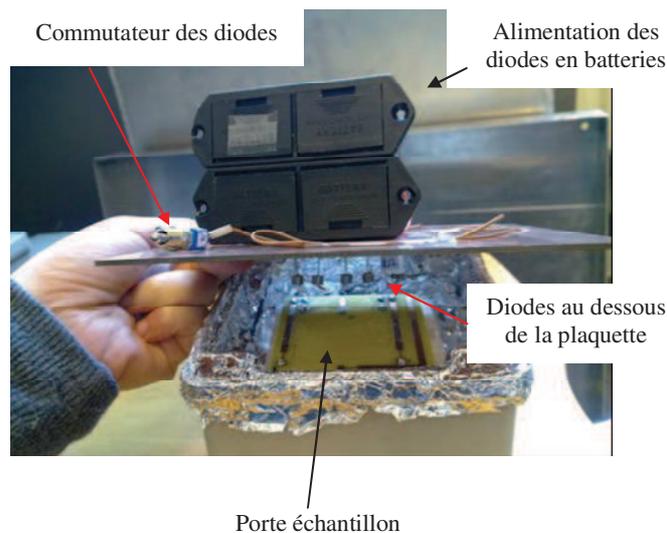


Figure III-30 Photo de la boîte blindée pour la mesure électrique sous éclairage UV.

III.6.2 Résultats expérimentaux

Le paramètre de bruit C_{us} et la résistance carrée R_{sh} de l'échantillon ont été préalablement mesurés dans l'obscurité avant éclairage. Cette mesure sert de point de départ et de référence dans notre expérience et est symbolisée par le point 0 dans la Figure III-31. Les autres points expérimentaux sont normalisés par cette référence. Le premier relevé a été effectué au bout de 27 min d'éclairage, le suivant après 1 h12 et le dernier après 42 min.

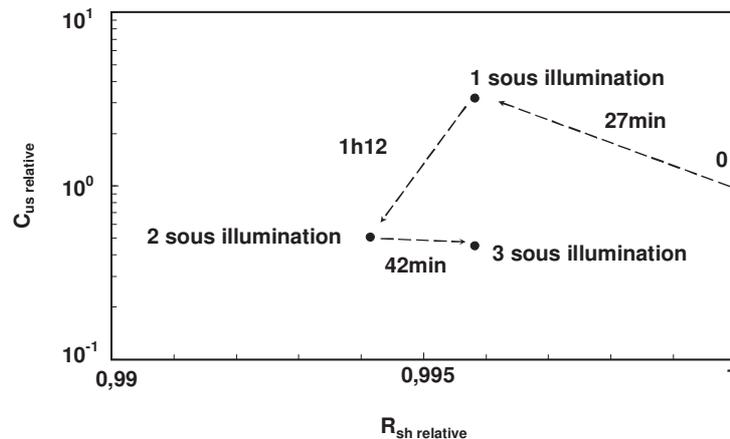


Figure III-31 Résultats expérimentaux du bruit en fonction de la durée d'illumination :

$$C_{us\ relative}(x) = C_{us}(x)/C_{us}(0) \text{ et } R_{sh\ relative}(x) = R_{sh}(x)/R_{sh}(0) \text{ (cf. Annexe No.21).}$$

Comme on peut le constater dans la Figure III-31, sous éclairage l'évolution au cours du temps de paramètre de bruit C_{us} en fonction de la résistance carrée R_{sh} n'est pas régulière : on note d'abord une légère diminution de la résistance accompagnée d'une augmentation du bruit, puis à nouveau une légère diminution de la résistance mais cette fois accompagnée d'une diminution du bruit, et enfin une très légère augmentation de la résistance sans évolution du bruit. Nous donnons dans la suite un modèle permettant d'interpréter ces résultats expérimentaux.

III.6.3 Modèle descriptif

Pour expliquer l'évolution de la résistance et du paramètre de bruit obtenu durant l'éclairage, nous proposons un modèle qui distingue deux couches parallèles (cf. Figure III-32) [45]:

i) Une couche supérieure d'épaisseur xt qui se situe à la surface de l'échantillon. Cette couche peut absorber la lumière émise par les diodes lorsqu'elles sont actives et recevoir directement l'énergie des photons émis.

ii) Une couche inférieure d'épaisseur $t(1-x)$ qui se situe en dessous de la couche supérieure. Cette couche reste à l'abri de la lumière même lorsque les diodes sont actives.

Dans notre modèle à deux couches, nous supposons :

i) La photoconductivité est persistante dans la couche supérieure et dépend de la qualité du matériau.

ii) Après une longue période dans l'obscurité et après avoir illuminé à nouveau l'échantillon, la profondeur de pénétration de la lumière absorbée, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche supérieure xt , peut changer.

iii) L'absorption des rayons ultra violets dans la couche supérieure permet de vider des pièges profonds et de créer un excès de porteurs libres. Quand l'échantillon est sous illumination, la couche supérieure qui absorbe la lumière a une densité des porteurs libres plus élevée et peut avoir une plus faible mobilité pour les porteurs libres, et générer plus de bruit en $1/f$ [46].

iv) La couche inférieure reste toujours dans l'obscurité. Ses propriétés électriques et de bruit restent identiques, que l'échantillon soit éclairé ou non. Par contre son épaisseur peut légèrement augmenter ou diminuer si l'échantillon se trouve dans l'obscurité ou s'il est éclairé.

v) La profondeur d'absorption de la lumière reste plus petite que l'épaisseur totale t de la couche.

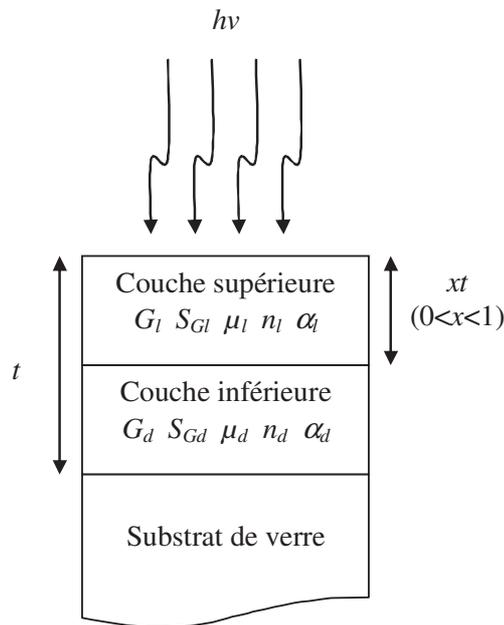


Figure III-32 Représentation schématique du modèle 2 couches sous illumination.

De manière simple nous considérons que les deux couches sont en parallèle et peuvent avoir différentes conductivités et propriétés de bruit. La conductance totale définie par G et la densité totale de bruit de conductance notée par S_G de ces deux couches en parallèle peuvent s'écrire :

$$G = G_l + G_d \quad (\text{III-35})$$

$$S_G = S_{G_l} + S_{G_d} \quad (\text{III-36})$$

où G_l représente la conductance de la couche supérieure qui peut absorber la lumière et désignée par l'indice l , G_d est la conductance de la couche inférieure qui reste dans l'obscurité et désignée par l'indice d , S_{G_l} et S_{G_d} sont respectivement les densités de bruit de conductance des couches supérieures et inférieures. Les sources de bruit des deux couches sont supposées être non corrélées. La longueur, la largeur et l'épaisseur de la couche totale sont définies par L , W , et t respectivement. L'épaisseur, la densité des porteurs libres et la mobilité de la couche supérieure sont xt ($0 < x < 1$), n_l et μ_l . Les mêmes paramètres pour la couche inférieure sont désignés par $(1-x)t$, n_d et μ_d respectivement (cf. Figure III-32).

Au départ, nous considérons que l'échantillon se trouve complètement dans l'obscurité et n'est composé que de la couche inférieure ($x = 0$). La résistance carrée $R_{sh}(0)$ et le paramètre de bruit en $1/f$ $C_{us}(0)$ [26] de l'échantillon sont donnés par :

$$R_{sh}(0) = \frac{1}{q\mu_d n_d t} \quad (\text{III-37})$$

$$C_{us}(0) = \frac{\alpha_d}{n_d t} \quad (\text{III-38})$$

Ces paramètres $R_{sh}(0)$ et $C_{us}(0)$ correspondent aux conditions initiales données respectivement par la résistance carrée et le paramètre de bruit de la couche totale. Lorsque l'échantillon est illuminé, la couche absorbante apparaît ($x \neq 0$) en parallèle à la couche inférieure qui reste dans le noir. En prenant les notations définies précédemment les résistances de couches supérieures et inférieures s'écrivent :

$$G_l(x) = \frac{W}{L} \times \frac{1}{R_{sh_l}} = \frac{W}{L} \times q\mu_l n_l x t$$

$$G_d(x) = \frac{W}{L} \times \frac{1}{R_{sh_d}} = \frac{W}{L} \times q\mu_d n_d (1-x) t$$

Nous pouvons alors déterminer la résistance carrée de la couche totale :

$$R_{sh}(x) = \frac{W}{L} \times \frac{1}{G(x)} = \frac{W}{L} \times \frac{1}{G_l(x) + G_d(x)} = \frac{R_{sh}(0)}{1+x \left(\frac{\mu_l \times n_l}{\mu_d \times n_d} - 1 \right)}$$

En prenant $\sigma = \frac{1}{\rho} = q\mu n$, la résistance carrée relative de la couche totale peut s'exprimer par :

$$R_{sh_relative}(x) = \frac{R_{sh}(x)}{R_{sh}(0)} = \frac{1}{1+x \left(\frac{\sigma_l}{\sigma_d} - 1 \right)} \quad (\text{III-39})$$

En appliquant la relation empirique de Hooge [26] dans le modèle proposé, on détermine les densités spectrales de bruit en admittance des couches supérieure et inférieure :

$$S_{G_l}(x) = \frac{G_l^2(x) \alpha_l}{n_l x t W L f}$$

$$S_{G_d}(x) = \frac{G_d^2(x) \alpha_d}{n_d (1-x) t W L f}$$

La densité spectrale totale de bruit en admittance est alors donnée par :

$$S_G(x) = S_{G_l}(x) + S_{G_d}(x) = \frac{1}{t W L f} \left[\frac{G_l^2(x) \alpha_l}{n_l x} + \frac{G_d^2(x) \alpha_d}{n_d (1-x)} \right]$$

A partir des équations (III-13) et (III-17), le paramètre de bruit de la couche totale peut être déterminé en fonction du rapport des conductivités σ_l/σ_d , et du rapport des coefficients $[\alpha_l\mu_l]/[\alpha_d\mu_d]$:

$$C_{us \text{ relative}}(x) = \frac{C_{us}(x)}{C_{us}(0)} = \frac{1 + x \left(\frac{\mu_l}{\mu_d} \times \frac{\alpha_l}{\alpha_d} \times \frac{\sigma_l}{\sigma_d} - 1 \right)}{\left[1 + x \left(\frac{\sigma_l}{\sigma_d} - 1 \right) \right]^2} \quad (\text{III-40})$$

Nous montrons dans la Figure III-33, quelques résultats issus de notre modèle. A des fins de comparaison avec nos résultats expérimentaux, nous montrons l'évolution relative du paramètre de bruit $C_{us \text{ relative}} = C_{us}(x)/C_{us}(0)$ en fonction de la résistance carrée relative $R_{sh \text{ relative}} = R_{sh}(x)/R_{sh}(0)$ de l'échantillon. Le point de départ de chaque simulation est symbolisé par le point 0. Les autres points calculés sont normalisés par cette référence. Lors de l'éclairage (point 1), l'énergie des photons permet de libérer des porteurs de charges situés dans des pièges plus ou moins profonds de la couche supérieure du ZnO d'épaisseur x_1t . Nous considérons dans ce cas que la conductivité peut y être plus élevée que dans la couche inférieure : $(\sigma_l/\sigma_d) > 1$. Dans l'obscurité et après éclairage (point 2) nous supposons que la couche supérieure de ZnO montre une photoconductivité permanente et son épaisseur diminue légèrement jusqu'à une valeur x_2t inférieure à x_1t et différente de 0. L'échantillon présente alors une couche supérieure avec des pièges vides de porteurs, et transparente pour la prochaine illumination. En conséquence, lorsqu'on éclaire à nouveau l'échantillon (point 3), l'énergie des photons peut aller plus en profondeur dans la couche de ZnO sur une épaisseur x_3t supérieure à x_1t .

En fonction des valeurs données aux paramètres x , σ_l/σ_d , et $(\alpha_l\mu_l)/(\alpha_d\mu_d)$, plusieurs scénarios peuvent apparaître (cf. Figure III-33) :

i) Sous éclairage, on note d'abord une diminution de la résistance accompagnée d'une augmentation du bruit, puis en absence d'éclairage une augmentation de la résistance accompagnée d'une augmentation du bruit, et enfin en présence à nouveau d'éclairage une diminution de la résistance accompagnée d'une diminution du bruit (cf. Figure III-33 (a)).

ii) Sous éclairage, on note d'abord une diminution de la résistance accompagnée d'une augmentation du bruit, puis en absence d'éclairage une augmentation de la résistance accompagnée d'une diminution du bruit, et enfin en présence à nouveau d'éclairage une diminution de la résistance accompagnée d'une augmentation du bruit (cf. Figure III-33 (b)).

iii) Sous éclairage, on note d'abord une diminution de la résistance accompagnée d'une augmentation du bruit, puis en absence d'éclairage une augmentation de la résistance accompagnée d'une diminution du bruit, et enfin en présence à nouveau d'éclairage une diminution de la résistance accompagnée d'une augmentation du bruit (cf. Figure III-33 (c)).

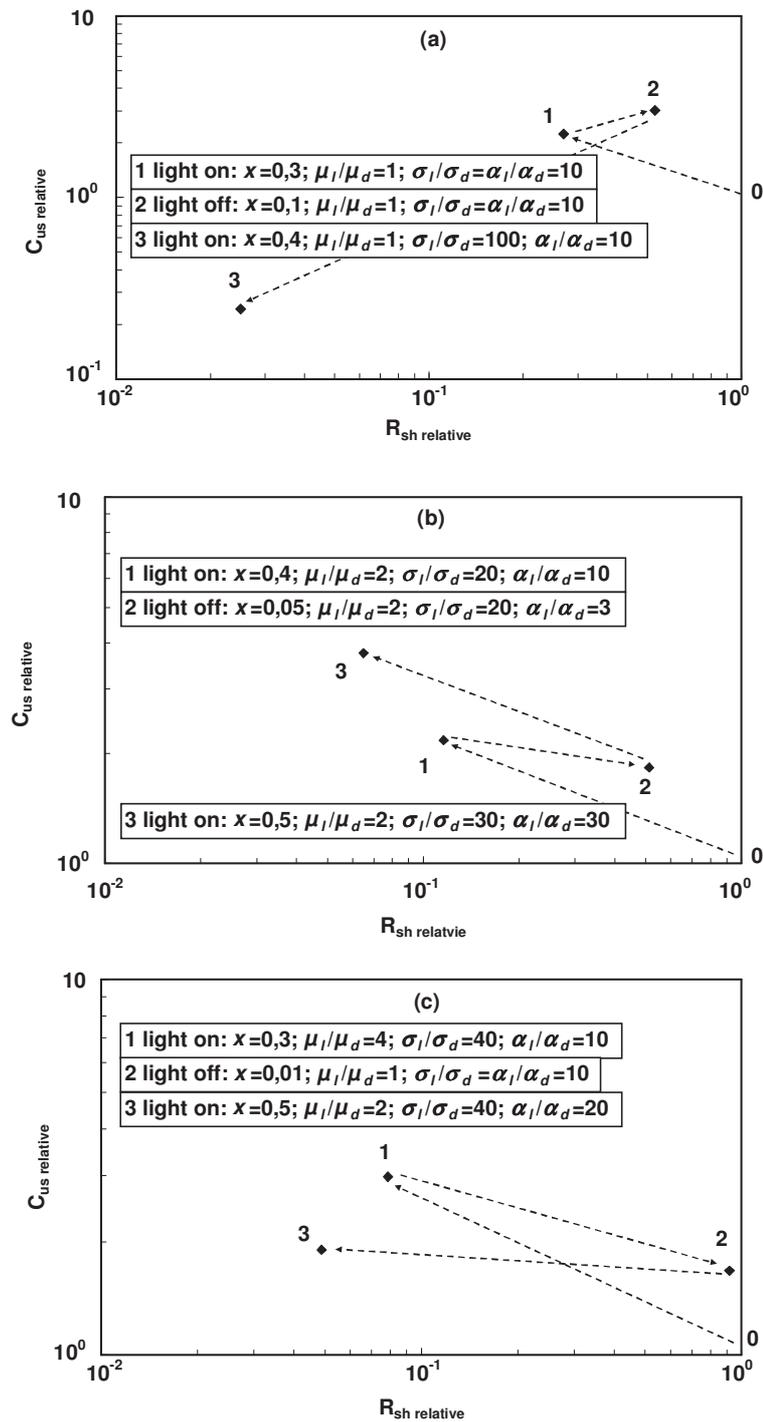


Figure III-33 Simulations issues de notre modèle : $C_{us\ relative}$ en fonction de $R_{sh\ relative}$ en présence ou en absence d'éclairage.

Dans tous les cas de figure, on peut constater :

- i) La résistance diminue (ou augmente) en présence (ou en absence) d'éclairage.

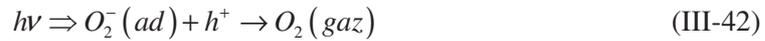
ii) Lors du premier éclaircissement, le bruit augmente.

iii) Après le premier éclaircissement selon les paramètres fixés, le bruit peut aussi bien augmenter ou diminuer en présence ou en absence d'éclaircissement.

D'une manière générale, la photoconductivité de l'oxyde de zinc est gouvernée par l'adsorption et la désorption des molécules d'oxygène sur la surface de la couche. Dans l'obscurité, des molécules oxydantes à l'état gazeux (O_2) sont adsorbées sur la surface du ZnO pour devenir des ions négatifs d'oxygène (O_2^-). Ce processus crée une zone appauvrie en porteurs libres, et diminue la conductivité de surface [42-44] :



En présence d'éclaircissement, les trous photogénérés se déplacent vers la surface de couche et neutralisent les ions négatifs d'oxygène. Cela conduit à une augmentation de la conductivité de surface :



Si l'on supprime à nouveau l'éclaircissement, l'adsorption des molécules oxydantes se produit et la conductivité de surface diminue à nouveau [42-44]. Ceci est en accord avec notre modèle qui montre que la résistivité diminue ($R_{sh\ relative} < 1$) en présence d'éclaircissement, et augmente en absence de lumière à cause de l'oxydation. Par contre le paramètre de bruit C_{us} a la possibilité d'augmenter ou diminuer dépendamment des valeurs de μ_i/μ_d , σ_i/σ_d et α_i/α_d .

Dans notre travail expérimental, nous avons observé qu'en présence de lumière, la résistance relative $R_{sh\ relative}$ ne fait que diminuer très légèrement pour passer de 1 à 0,994 sur toute la durée d'illumination (2 h21). Cette faible variation de la conductivité peut être due à notre source lumineuse qui génère des ondes de longueur égale à environ 375 nm et qui conduisent à une énergie des photons de 3,3 eV. Cette énergie est inférieure à la bande interdite de l'oxyde de zinc qui est de 3,37 eV et n'est pas suffisante pour engendrer une forte photoconductivité par des transitions de la bande de valence vers la bande de conduction de notre échantillon, mais peut seulement générer une faible photoconductivité par des transitions à partir des pièges dans la zone interdite vers la bande de conduction.

Nous montrons dans la Figure III-34, un résultat de notre modèle qui permet de mieux comprendre nos résultats expérimentaux :

i) Le premier point (#1) a été obtenu en prenant une très faible épaisseur pour la couche supérieure ($x = 0,01$), un rapport de conductivité $\sigma_i/\sigma_d = 1$, et un rapport élevé $(\alpha_i\mu_i)/(\alpha_d\mu_d) = 400$.

ii) Le second point (#2) a été obtenu en prenant une épaisseur pour la couche supérieure plus élevée ($x = 0,02$), un rapport de conductivité constant $\sigma_i/\sigma_d = 1,5$ et un rapport plus faible de $(\alpha_i\mu_i)/(\alpha_d\mu_d) = 1$.

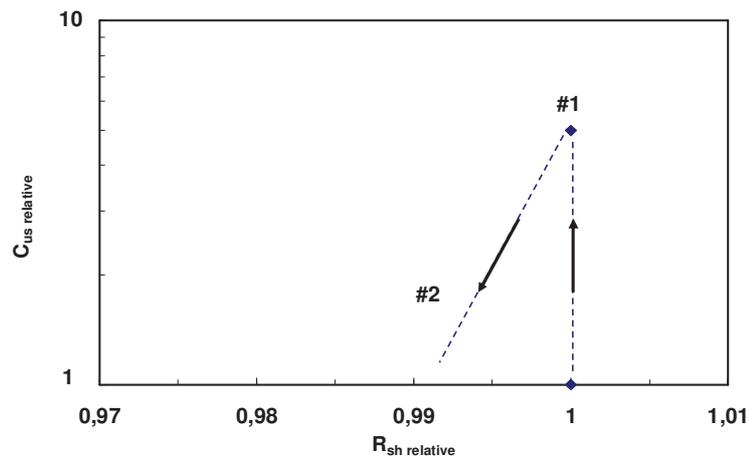


Figure III-34 Simulation issue de notre modèle : $C_{us\ relative}$ en fonction de $R_{sh\ relative}$ en présence d'éclairage.

Comme on peut le constater, le modèle permet de décrire qualitativement l'évolution de notre échantillon en fonction de la durée d'éclairage : au bout de 27 min d'éclairage, l'épaisseur de la couche supérieure qui absorbe l'énergie des photons reste encore très faible ($x = 0,01$). Si cette couche est très fine (quelques nanomètres), les densités de courant augmentent à cause de défauts dans le réseau cristallin et accroissent considérablement le bruit ($((\alpha_i\mu_i)/(\alpha_d\mu_d)) = 400$). Par ailleurs l'énergie des photons n'étant pas suffisamment élevée, on ne peut pas s'attendre à une forte augmentation de la conductivité ($\sigma_i/\sigma_d = 1,5$). Après 1 h12 (1 h39 après le début de l'expérience), la couche supérieure est devenue transparente pour l'énergie des photons et s'est épaissie ($x = 0,02$) car les pièges en surface ont été vidés de porteurs. Ainsi les photons peuvent aller plus loin en profondeur dans la couche. De ce fait, les densités de courant dans cette couche supérieure sont moins élevées, et le bruit qui en survient peut être beaucoup plus faible ($((\alpha_i\mu_i)/(\alpha_d\mu_d)) = 1$).

En définitive cette étude a permis de montrer que :

- i) L'épaisseur supérieure reste faible pendant toute la durée d'éclairage.
- ii) La conductivité de la couche supérieure est légèrement plus élevée que celle de la couche inférieure.
- iii) La couche supérieure présente des défauts à une échelle microscopique qui génère un bruit de surface beaucoup plus élevé que le bruit en volume de l'échantillon.

III.7 Conclusion

Nous avons commencé ce chapitre par présenter les résultats issus de mesures électriques en courant continu de nos échantillons. Pour cette étude, nous avons déposé sur les couches d'oxyde de zinc, 4 contacts alignés de manière à former une échelle de résistances. Les caractéristiques électriques ont permis de vérifier que nos échantillons se comportent bien comme des résistances en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales

(Densité de courant, Température, *etc.*). L'échelle de résistance a permis également de montrer que les résistances de contact ont un comportement ohmique et restent faibles devant celle du matériau.

Une étude en fonction de la température de dépôt T_s a montré que la résistivité électrique en continu diminue lorsque celle-ci augmente. Ce phénomène est directement lié à la structure du ZnO qui présente des défauts intrinsèques, provenant essentiellement de vacances d'oxygène et d'atomes interstitiels de zinc. Le nombre de défauts augmente avec la température de dépôt, ce qui a pour conséquence d'améliorer la résistivité.

A l'inverse nous avons constaté que la température de recuit post dépôt dégrade la conductivité électrique. Cette dégradation est attribuée à l'oxydation de la couche lors du recuit effectué à l'air.

La suite de ce chapitre a été consacrée à des mesures de bruit basse fréquence (1 Hz - 1 MHz). Nous avons d'abord cherché à déterminer le bruit propre aux résistances de contact. Nous avons montré que cette étude préliminaire est importante et intéressante car elle permet d'une part de connaître l'apport du bruit des contacts sur le bruit propre au matériau, et d'autre part d'établir un diagnostic sur la qualité des contacts déposés et de distinguer les bons et les mauvais contacts électriques.

Pour la suite, nous avons effectué des mesures de bruit à 4 points de mesure pour nous affranchir du bruit des contacts et ne mesurer que celui du matériau. Les résultats de bruit ont montré :

i) Le bruit généré par nos échantillons est beaucoup plus élevé que celui obtenu sur des couches homogènes comme l'or par exemple.

ii) Le bruit est très sensible à la température de dépôt T_s . Ce phénomène est relié à la différence structurale des couches élaborées en fonction de la température de dépôt. En effet, selon la structure obtenue, des défauts apparaissent au niveau des joints des cristallites et peuvent générer des flux de courant élevés et affecter directement les propriétés électriques des couches. Ces défauts peuvent générer des étranglements qui augmentent localement la densité de courant et engendrer une forte augmentation du bruit.

iii) Le bruit obtenu dans le sens transversal (parallèle à la couche) est plus élevé que celui obtenu dans le sens longitudinal (perpendiculaire à la couche). La modélisation de la structure du ZnO a permis de comprendre que cette différence de niveau de bruit est liée à l'orientation des cristallites perpendiculaires au plan du substrat.

iv) Le bruit peut être beaucoup plus élevé en présence de lumière. Par un modèle simple, nous avons montré que ce phénomène est relié à la photoconductivité de l'oxyde de zinc qui crée une fine couche à la surface du matériau où la conductivité est plus élevée, et où le bruit peut être beaucoup plus élevé à cause de la présence de défauts en surface et des densités de courant plus importantes.

Toute cette étude montre que le bruit est très sensible à la structure cristalline du matériau, et peut être utilisé comme outil pour améliorer un procédé d'élaboration d'un

matériau. L'étude montre également que le bruit peut nous aider à mieux comprendre certains mécanismes de conduction comme ceux liés par exemple à la photoconductivité du ZnO.

Bibliographie

- [1] H.-W. Ryu, B.-S. Park, S.A. Akbar, W.-S. Lee, K.-J. Hong, Y.-J. Seo, D.-C. Shin, J.-S. Park, G.-P. Choi, *ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing*, Sens. Actuators B 96 (2003), pp. 717-722.
- [2] S.-W. Fan, A.K. Srivastava, V.P. Dravid, *Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing*, Sens. Actuators B 144 (2010) pp. 159-163.
- [3] A.P. Dmitriev, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, *On the Hooge relation in semiconductors and metals*, J. Appl. Phys. 106, 024514 (2009) pp. 1-5.
- [4] J. Pelz, J. Clarke, *Dependence of 1/f-noise on defects induced in copper films by electron irradiation*, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) pp. 738-741.
- [5] J. Lee, B.-Y. Yu, C.H. Lee, G.-C. Yi, S.H. Son, G.-T. Kim, G. Ghibaudo, *Low-frequency noise characterization of ZnO nanorod back-gate field-effect transistor structure*, Physica E 40 (2008) pp. 2147-2149.
- [6] H.D. Xiong, W. Wang, Q. Li, C.A. Richeter, J.S. Suehle, W.-K. Hong, T. Lee, D.M. Fleetwood, *Random telegraph signals in n-type ZnO nanowire field effect transistors at low temperature*, Appl. Phys. Lett. 91, 053107 (2007) pp. 1-3.
- [7] S.J. Young, L.W. Ji, S.J. Chang, Y.K. Su, *ZnO metal-semiconductor-metal ultraviolet sensors with various contact electrodes*, J. Cryst. Growth 293 (2006) pp. 43-47.
- [8] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films*, Opt. Mat. 13 (1999) pp. 239-247.
- [9] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z.Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature*, Mater. Sci. Semicond. Process. 4 (2001) pp. 617-620.
- [10] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films*, Thin Solid Films 517 (2009) pp. 1572-1576.
- [11] H. Nyquist, *Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors*, Phys. Rev. 32 (1928) pp. 110-113.
- [12] J.B. Johnson, *Thermal Agitation of Electricity in Conductors*, Phys. Rev. 32 (1928) pp. 97-109.
- [13] L. Reggiani, P. Lugli, V. Mitin, *Generalization of Nyquist-Einstein relationship to conditions far from equilibrium in nondegenerate semiconductors*, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) pp. 736-739.
- [14] C. Dragonne, *Analysis of thermal and shot noise in pumped resistive diodes*, Bell. Syst. Tech. J. 47 (1968) pp. 1883-1902.
- [15] J. Raoult, *Etude et modélisation de transistors bipolaires à hétérojonction SiGe/ Application à la conception d'oscillateurs radiofréquences intégrés*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2003) pp. 32-34.

- [16] A. Van Der Ziel, *On the noise spectra of semi-conductor noise and of flicker effect*, Physica. 16 (1950) pp. 359-372.
- [17] F.N. Hooge, T.G.M. Kleinpenning, L.K.J. Vandamme, *Experimental studies on 1/f noise*, Rep. Prog. Phys. 44 (1981) pp. 479-532.
- [18] P. Dutta, P.M. Horn, *low-frequency fluctuations in solids: 1/f noise*, Rev. Mod. Phys. 53 (1981) pp. 497-516.
- [19] C.-Y. Lu, S.-P. Chang, S.-J. Chang, Y.-Z. Chiou, C.-F. Kuo, H.-M. Chang, C.-L. Hsu, and I.-C. Chen, *Noise Characteristics of ZnO-Nanowire Photodetectors Prepared on ZnO: Ga/Glass Templates*, IEEE Sensors Journal 7 (2007) pp. 1020-1024.
- [20] H.B. Callen, T.A. Welton, *Irreversibility and generalized noise*, Phys. Rev. 83 (1951) pp. 34-40.
- [21] G. Leroy, J. Gest, P. Tabourier, *Noise measurements for material dielectric characterization: application to a liquid crystal*, Fluctuation and Noise Letters 1 (3) (2001) pp. L125-L130.
- [22] J.R. Shrieffer, in *Semiconductor Surface Physics*, edited by R.H. Kingston, University of Pennsylvania Press, Philadelphia, Pennsylvania, (1957), pp. 55.
- [23] P. Dutta, P. Dimon, P.M. Horn, *Energy scales for noise processes in metals*, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) pp. 646-649.
- [24] G. Leroy, *Etude et réalisation d'un banc de mesure de bruit basse fréquence de 10 Hz à 1 MHz*, Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale (2002).
- [25] F.N. Hooge, *1/f noise is no surface effect*, Phys. Lett. A. 29 (1969) pp. 139-140.
- [26] L.K. J. Vandamme, H.J. Casier, *The 1/f noise versus sheet resistance in poly-Si is similar to poly-SiGe resistors and Au-layers*, Proc. 34th ESSDERC, IEEE Piscataway, NJ, USA (IEEE Catalog number: 04EX851) (2004) pp. 365-368.
- [27] L.K.J. Vandamme, *Characterization of contact interface, film sheet resistance and 1/f noise with circular contacts*, Fluctuation and Noise Letters (FNL) 10 (2011) pp. 467-468.
- [28] J. Gest, *Mise en place de bancs expérimentaux pour la mesure du bruit basse fréquence: applications à la caractérisation électrique de matériaux en couches minces*, HDR de l'Université du Littoral Côte d'Opale (2004).
- [29] H. van Meer, E. Simoen, M. Valenza, K. van der Zanden, W. de Raedt, *Low-frequency drain current noise behavior of InP based MODFET's in the linear and saturation regime*, IEEE Trans. Elec. Dev. 45 (1998) pp. 2475-2481.
- [30] J.H. Kim, J.Y. Moon, H.S. Lee, W.S. Han, H.K. Cho, J.Y. Lee, H.S. Kim, *Al/Au ohmic contact on n-ZnO by dc sputtering*, Mater. Sci. Eng. B 165 (2009) pp. 77-79.
- [31] H.K. Kim, I. Adesida, K.8K. Kim, S.-J. Park, T.-Y. Seong, *Study of the electrical and structural characteristics of Al/Pt ohmic contacts on n-type ZnO epitaxial layer*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) pp. G223-G226.
- [32] C. Liang, *Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz)*, Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale (2010) pp. 92-105.

- [33] L.K.J. Vandamme, A. Douib, *Specific contact resistance and noise in contacts on thin layers*, Solid-State Electronics 25 (1982) pp. 1125-1127.
- [34] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, L.K.J. Vandamme, J.-L. Wojkiewicz, *1/f noise in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends*, Synth. Met. 159 (2009) pp. 1-6.
- [35] V. Tvarozek, I. Novotny, P. Sutta, S. Flickyngerova, K. Scheterva, E. Varinsky, *Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films*, Thin Solid Films 515 (2007) pp. 8756-8760.
- [36] John A. Thornton, D.W. Hoffman, *Stress-related effects in thin films*, Thin Solid Films 171 (1989) pp. 5-31.
- [37] S.M. Rossnagel, J.J. Cuorno, *Film modification by low energy ion bombardment during deposition*, Thin Solid Films 171 (1989) pp. 143-156.
- [38] A. Kono, F. Shoji, *Deterioration and recovery in the resistivity of Al-doped ZnO films prepared by the plasma sputtering*, Vacuum 84 (2010) pp. 625-628.
- [39] L.K.J. Vandamme, *Criteria of low-frequency thick-film resistors*, Electrocomponent Sci. Technol. 4 (1977) pp. 171-177.
- [40] L.K.J. Vandamme, J.C.F. Groot, *1/f noise and resistance between circular electrodes*, Electron. Lett. 14 (1978) pp. 30-32.
- [41] X.Y. Chen, C. Salm, F.N. Hooge, P.H. Woerlee, *1/f noise in polycrystalline SiGe analyzed in terms of mobility fluctuations*, Solid-State Electronics 43 (1999) pp. 1715-1724.
- [42] B. Yuan, X.J. Zheng, Y.Q. Chen, B. Yang, T. Zhang, *High photosensitivity and low dark current of photoconductive semiconductor switch based on ZnO single nanobelt*, Solid-State Electronics 55 (2011) pp. 49-53.
- [43] J.H. Jun, H. Seong, K. Cho, B.-M. Moon, S. Kim, *Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles*, Ceramics International 35 (2009) pp. 2797-2801.
- [44] X.G. Zheng, Q.Sh. Li, J.P. Zhao, D. Chen, B. Zhao, Y.J. Yang, L.Ch. Zhang, *Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films*, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) pp. 2264-2267.
- [45] L. Yang, G. Leroy, J. Gest, L.K.J. Vandamme, *1/f noise in ZnO films*, 21st International Conference on Noise and Fluctuations (ICNF), Toronto (2011) pp. 90-93, DOI: 10.1109/ICNF.2011.5994393
- [46] J.A. Johansen, *Low-frequency noise characterization of silicon-germanium resistors and devices*, Thèse de l'Université de Tromsø, Norway (2004) p. 17.

Chapitre IV. Caractérisations thermophysiques

Avec la diminution continue des dimensions des dispositifs technologiques, la chaleur générée peut être importante, des défaillances de composants peuvent alors survenir. Selon la NASA, 90 % des défaillances sont imputables à des défauts d'interconnexions thermiques et d'après l'US Air Force, 55 % des défaillances électroniques sont attribuables à des effets thermiques [1]. Contrôler le transfert de chaleur dans ces systèmes est un des enjeux majeurs de la miniaturisation.

La réduction de la dimension des systèmes introduit une diminution de la capacité des matériaux à diffuser la chaleur [2] lorsque les échelles sont de l'ordre du nanomètre ou quelquefois du micromètre en raison de l'effet de confinement spatial propre aux nanostructures [3,4]. En conséquence, se référer uniquement aux données de la littérature disponibles pour des échantillons en vrac "bulk" conduirait à des erreurs de dimensionnement. C'est pourquoi, mesurer les paramètres thermiques de films minces et modéliser le transfert de chaleur dans ces systèmes est important d'un point de vue théorique pour comprendre les mécanismes physiques sous-jacents et également d'un point de vue applicatif pour améliorer le dimensionnement [5].

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, les couches minces de ZnO sont utilisées dans différents systèmes électroniques et électro-optiques (Capteurs, Diodes, Cellules solaires, *etc.*). Les propriétés thermiques de la couche de ZnO contribuent à la fixation de la température du fonctionnement de ces dispositifs, et par conséquent constituent un facteur important de leur fiabilité.

Par ailleurs, il existe une corrélation entre les paramètres thermiques de ces couches minces et leurs propriétés structurales. Une étude de ces propriétés thermiques en fonction de leurs conditions d'élaboration (température de dépôt, température et atmosphère du recuit, *etc.*) permettra d'étudier l'évolution structurale de ces couches en fonction de leurs conditions d'élaboration.

Dans le laboratoire, les techniques photothermiques sont couramment utilisées pour la mesure des paramètres optiques et thermiques de matériaux massifs (supérieur à 1 μm). Dans ce travail, nous avons souhaité savoir s'il est possible d'utiliser les techniques photothermiques pour mesurer les paramètres optiques et thermiques de matériaux d'épaisseurs submicrométriques. Nous avons choisi pour cela l'une des techniques la plus adaptée à l'étude de matériaux solides sous forme de couches minces : la radiométrie infrarouge.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les techniques photothermiques en particulier la radiométrie infrarouge. Nous analyserons ensuite différentes procédures susceptibles de permettre la détermination des paramètres optiques et thermiques.

IV.1 Techniques photothermiques

L'effet photothermique peut être utilisé pour étudier aussi bien les propriétés thermiques qu'optiques d'un matériau. Les techniques basées sur l'effet photothermique peuvent être appliquées à différentes sortes d'échantillons opaques ou semi-transparents

(solides, liquides, gazeux). Ces techniques nécessitent l'utilisation d'une source lumineuse, soit sous la forme d'une impulsion très courte dans le domaine temporel, soit sous la forme d'une lumière continue périodiquement modulée en intensité dans le domaine fréquentiel. La réponse du matériau à l'excitation lumineuse est fonction des propriétés optiques et thermiques de l'échantillon (diffusivité thermique, effusivité thermique) [6].

Plusieurs méthodologies photothermiques ont été mises au point afin d'évaluer les caractéristiques thermophysiques du matériau, telles que la technique photopyroélectrique [7,8], la technique photoacoustique [9,10], la détection mirage colinéaire [7,11], la radiométrie photothermique infrarouge [12,13], la lentille thermique [14,15], la déflexion photothermique [16,17] ... *etc.*

Dans ce travail, nous avons utilisé la radiométrie photothermique infrarouge (PTR). Il s'agit d'une technique non destructive et sans contact adaptée à l'étude de matériaux solides pour caractériser le comportement optique et thermique de notre matériau élaboré en couche mince par pulvérisation cathodique en continu sur un substrat de verre.

IV.2 Radiométrie photothermique infrarouge (PTR)

Le principe de la technique PTR consiste à soumettre l'échantillon à une perturbation lumineuse modulée ou pulsée qui sera absorbée en son sein, produisant ainsi une variation de la température à l'intérieur de ce même matériau et de ses milieux adjacents. La variation de la puissance du rayonnement infrarouge en résultant est mesurée à l'aide d'un photodétecteur. Lorsque le matériau analysé est opaque à la radiation infrarouge dans la bande de détection du capteur, ce rayonnement ne dépend que de la température de surface de l'échantillon, elle-même fonction des paramètres thermiques (diffusivité thermique, effusivité thermique) et optique de l'échantillon (coefficient d'absorption optique). L'analyse de l'évolution de la température de surface avec la fréquence ou le temps permet de réaliser la caractérisation thermique.

Le schéma de principe de la détection de PTR est présenté dans la Figure IV-1.

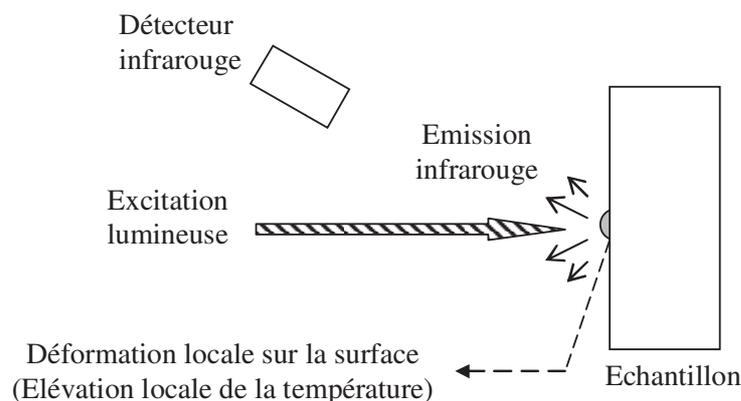


Figure IV-1 Schéma de principe de la technique de la radiométrie photothermique infrarouge.

Le signal électrique récupéré à la sortie du détecteur $S(f)$ est lié directement à la variation de la température de surface de l'échantillon $T(f)$ [6] :

$$S(f) = K(f) \times T(f) \quad (\text{IV-1})$$

où f correspond à la fréquence de modulation en intensité de l'excitation lumineuse, $K(f)$ est un facteur de proportionnalité, qui dépend de la géométrie du système, de la fonction de transfert de l'électronique de mesure, et de l'émissivité du matériau. A l'aide de cette équation, nous avons une relation linéaire entre le signal détecté et l'amplitude complexe de la température de surface $T(f)$ à une fréquence considérée.

IV.3 Signal photothermique

Afin d'établir l'expression du champ de température de surface de l'échantillon, nous allons étudier la diffusion de la chaleur dans une configuration à 3 couches. Nous considérons une propagation unidimensionnelle de la chaleur à travers les différentes couches. Cela est réalisé dans le cas où le diamètre de l'excitation lumineuse sur la surface de l'échantillon est supérieur à la longueur de diffusion thermique du matériau [6].

IV.3.1 Expression de la température oscillante de surface

Le formalisme de la propagation de la chaleur dans un système multicouche s'appuie sur la loi de Fourier [6]. Dans le cadre de ce travail, nous allons étudier la distribution de la chaleur dans un échantillon d'épaisseur L_1 (coefficient d'absorption optique β_1) déposé sur un substrat de verre semi-infini d'épaisseur L_2 (coefficient d'absorption optique β_2) comme représenté sur la Figure IV-2.

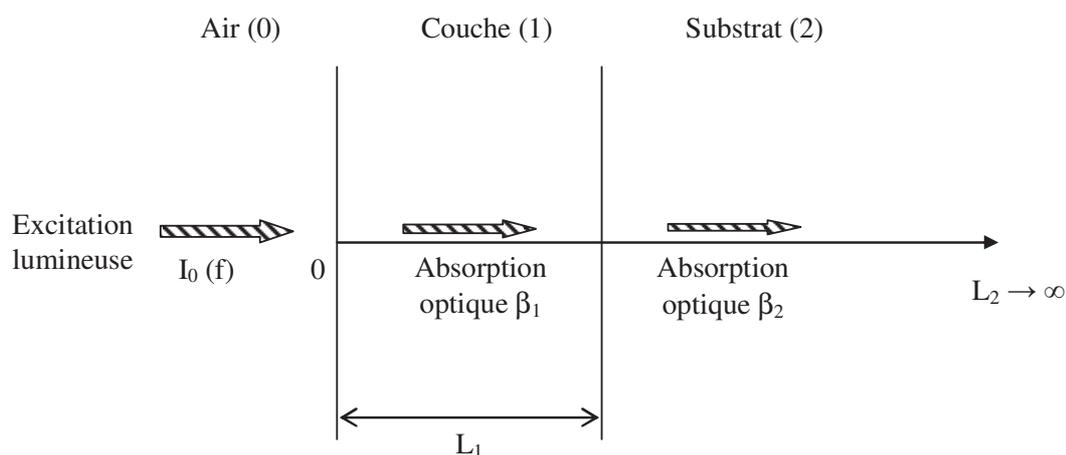


Figure IV-2 Représentation schématique de la distribution de la chaleur dans un système multicouche. I_0 représente l'intensité de l'excitation lumineuse en watt [6].

Nous avons établi l'expression de la variation de température (ou température oscillante) de surface à l'aide de la méthodologie développée par C. Glorieux *et al.* [18] :

$$T(f) = \frac{E_1 \left[(r_1 + 1)(b_{21} - 1)e^{-\sigma_1 L_1} + (1 - r_1)(1 + b_{21})e^{\sigma_1 L_1} + 2(r_1 - b_{21})e^{-\beta_1 L_1} \right] + 2E_2 \left(\frac{k_2}{k_1} r_2 + b_{21} \right) e^{-\beta_1 L_1}}{(1 - b_{01})(1 - b_{21})e^{-\sigma_1 L_1} - (1 + b_{01})(1 + b_{21})e^{\sigma_1 L_1}} \quad (\text{IV-2})$$

avec

$$E_i = \frac{\beta_i I_0}{2k_i(\beta_i^2 - \sigma_i^2)} \quad (\text{IV-3})$$

où le terme $e_i = \sqrt{c_{m_i} \rho_i k_i}$ est l'effusivité thermique du milieu i , le terme $\alpha_i = \frac{k_i}{c_{m_i} \rho_i}$ est la

diffusivité thermique du milieu i , le terme $b_{ij} = \frac{e_i}{e_j}$ est le rapport des effusivités thermiques de

deux différents milieux, le terme $\sigma_i = \frac{1+i}{\mu_i}$ est le coefficient de diffusion thermique du milieu i

avec $\mu_i = \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi f}}$ la longueur de diffusion thermique et le terme $r_i = \frac{\beta_i}{\sigma_i}$ est le rapport de

l'absorbance optique et thermique pour le nombre d'onde thermique du milieu i . Les autres paramètres c_{m_i} , ρ_i , k_i , β_i sont définis respectivement par la capacité thermique massique, la masse volumique, la conductivité thermique et l'absorption optique du milieu i .

IV.3.2 Expression du signal normalisé

D'après l'équation (IV-1) et (IV-2), nous notons que le signal électrique mesuré $S(f)$ est proportionnel à la température de surface de l'échantillon et dépend des caractéristiques électroniques de la chaîne de mesure $K(f)$. Afin de s'affranchir de ce paramètre difficile à mesurer, nous procédons à la normalisation du signal.

Le signal de normalisation est obtenu sur un matériau de référence semi-infini et opaque à l'excitation lumineuse. L'expression du champ de température à la surface du matériau de référence peut être obtenue à partir de l'expression (IV-2) en faisant tendre L_1 vers l'infini :

$$T(f)_{\text{normalisation}} = \frac{E_3(r_3 - 1)}{1 + b_{03}} \quad (\text{IV-4})$$

où l'indice 0 renvoie à la couche d'air (*cf.* Figure IV-2) en contact avec le matériau de référence qui est indiqué par l'indice 3.

Le signal normalisé S_N est défini par :

$$S_N = \frac{S(f)}{S_{\text{normalisation}}(f)} = \frac{K(f) \times T(f)}{K(f) \times T_{\text{normalisation}}(f)} \quad (\text{IV-5})$$

En remplaçant $T(f)$ et $T_{\text{normalisation}}(f)$ par leurs expressions données respectivement par les équations (IV-2) et (IV-4), nous obtenons :

$$S_N = \frac{E_1 \left[(r_1 + 1)(b_{21} - 1)e^{-\sigma_1 L_1} + (1 - r_1)(1 + b_{21})e^{\sigma_1 L_1} + 2(r_1 - b_{21})e^{-\beta_1 L_1} \right] + 2E_2 \left(\frac{k_2}{k_1} r_2 + b_{21} \right) e^{-\beta_1 L_1}}{(1 - b_{01})(1 - b_{21})e^{-\sigma_1 L_1} - (1 + b_{01})(1 + b_{21})e^{\sigma_1 L_1}} \cdot \frac{E_3(r_3 - 1)}{1 + b_{03}} \quad (\text{IV-6})$$

Le signal ainsi normalisé dépend des propriétés optiques et thermiques de l'échantillon que nous souhaitons déterminer et de celles des milieux qui lui sont adjacents (air et substrat) et qui sont connues. L'expression (IV-6) sera utilisée par la suite pour établir différentes méthodologies permettant de déterminer les paramètres optiques et thermiques de l'échantillon.

IV.4 Etude de la sensibilité du signal aux paramètres optiques et thermiques de l'échantillon

La fréquence de modulation joue un rôle important dans les mesures photothermiques.

La longueur de diffusion thermique $\mu_i = \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi f}}$ qui nous renseigne sur la pénétration de la chaleur dans les différentes couches dépend directement de la fréquence de modulation f . L'influence des paramètres optiques et thermiques de l'échantillon sur le signal photothermique dépendent donc de cette fréquence de modulation. Nous avons souhaité déterminer l'évolution de la sensibilité du signal photothermique aux paramètres optiques et thermiques de l'échantillon en fonction de la fréquence de modulation. Cette étude nous permettra de fixer les domaines de fréquence où l'on doit effectuer les mesures afin de déterminer les paramètres optiques et thermiques avec la meilleure précision possible. Les différentes simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Matlab.

Le signal normalisé sera calculé en utilisant les paramètres optiques et thermiques trouvés dans la littérature des différentes couches intervenant dans la configuration utilisée (air, ZnO, verre). Pour le signal de normalisation, nous avons considéré le carbone vitreux comme le matériau de référence. La Tableau IV-1 montre la valeur des différents paramètres utilisés dans ces simulations.

Tableau IV-1 Récapitulatif des valeurs des paramètres optiques et thermiques des matériaux [6,19-21]

Constantes	Air (0)	ZnO (1)	Verre (2)	Carbone vitreux (3)	Unités
Absorption optique β_i	-	10000	100	10^8	m^{-1}
Conductivité thermique k_i	-	67	1,15	6,3	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Diffusivité thermique α_i	-	$2,45 \times 10^{-5}$	$5,75 \times 10^{-7}$	$6,32 \times 10^{-6}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Effusivité thermique e_i	5,578	$1,35 \times 10^4$	$1,52 \times 10^3$	2510	$\text{W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

IV.4.1 Effet de l'épaisseur du substrat sur le signal photothermique

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe IV.3.1, nous avons considéré que l'épaisseur du substrat dans le modèle de la propagation de chaleur est infinie. En fait, le substrat de verre sur lequel une couche de l'oxyde de zinc déposée est d'épaisseur finie.

Nous avons souhaité savoir, pour différentes fréquences de modulation, à partir de quelle épaisseur notre substrat pourrait être considéré comme infini. Nous avons donc simulé l'amplitude et la phase du signal normalisé pour différentes épaisseurs du substrat. La Figure IV-3 présente l'évolution de la phase et l'amplitude du signal en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs. Nous observons qu'à partir de 0,6 Hz l'épaisseur du substrat peut être considéré comme infinie à partir de 1 mm. Le signal photothermique ne dépend plus de cette épaisseur, et l'équation (IV-2) peut être considérée comme valide.

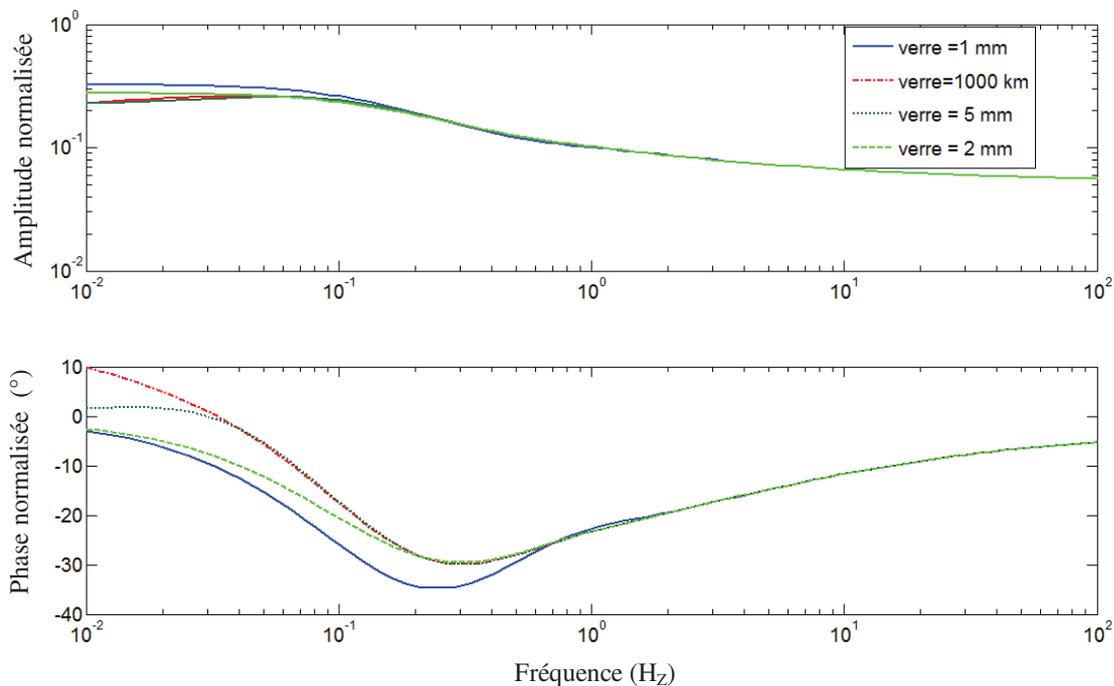


Figure IV-3 Simulation de l'effet de l'épaisseur du substrat de verre sur le signal photothermique. Les autres paramètres sont constants et récapitulés dans le Tableau IV-1.

IV.4.2 Sensibilité du signal au coefficient d'absorption optique de l'échantillon

Une étude a été entreprise pour estimer la sensibilité du signal à la variation du coefficient d'absorption optique de la couche déposée. Pour une couche d'oxyde de zinc non dopé, G.P. Daniel *et al.* [22] ont montré que l'absorption optique de leurs couches d'oxyde de zinc non dopé varie entre environ 80000 m⁻¹ et 140000 m⁻¹ pour une gamme de la longueur d'onde entre 620 nm et 430 nm. En prenant les différentes valeurs pour le coefficient d'absorption optique du ZnO, nous obtenons les signaux simulés de la Figure IV-4. Nous apercevons que quelle que soit l'amplitude normalisée ou la phase normalisée, le signal reste

sensible au coefficient d'absorption optique du ZnO même au-delà de ces fréquences. Les simulations montrent que le signal est sensible à l'absorbance optique de la couche mince de ZnO qu'à condition que le substrat soit semi-transparent.

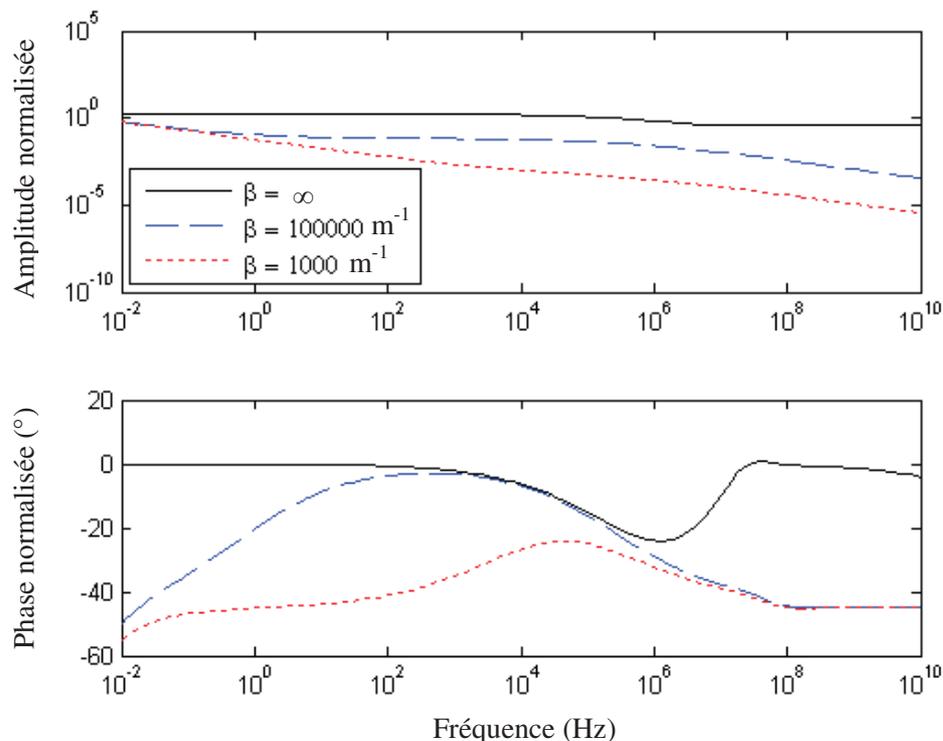


Figure IV-4 Simulation de l'effet du coefficient d'absorption optique du ZnO sur le signal photothermique. Les autres paramètres sont constants et récapitulés dans le Tableau IV-1.

IV.4.3 Sensibilité du signal à la capacité thermique de l'échantillon

Kh.T. Igamberdiev *et al.* [21] ont étudié la capacité thermique de différentes couches de ZnO synthétisées différemment. Différentes valeurs de la capacité thermique variant autour d'environ $500 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ont été relevées. La Figure IV-5 montre la sensibilité de notre signal en prenant les valeurs ci-dessus pour la capacité thermique de la couche mince d'oxyde de zinc. Nous observons que l'amplitude du signal normalisé est sensible pour des fréquences de modulation supérieure à 10 kHz, et la phase du signal normalisé évolue différemment sur une plage de fréquence entre 1 kHz à 100 MHz environ.

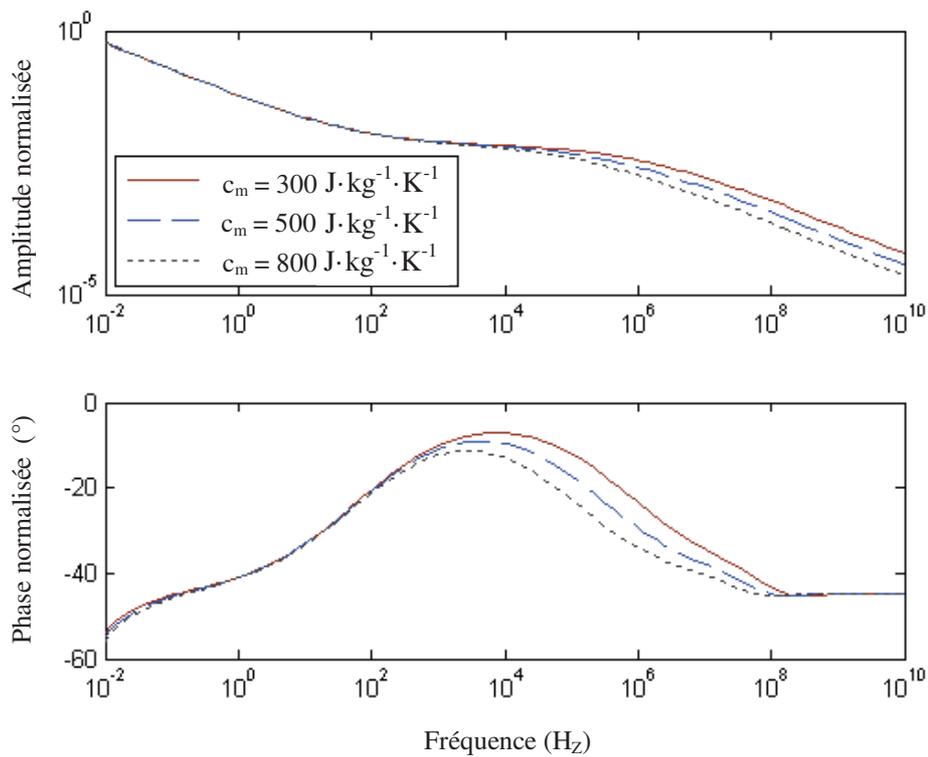


Figure IV-5 Simulation de l'effet d'une variation de la capacité thermique du ZnO sur le signal photothermique. Les autres paramètres sont constants et récapitulés dans le Tableau IV-1.

IV.4.4 Sensibilité du signal à la conductivité thermique de l'échantillon

Afin d'évaluer l'influence de la conductivité thermique de l'échantillon sur le signal photothermique, nous avons fixé la capacité thermique et nous avons fait varier la conductivité thermique du ZnO. Les valeurs de la conductivité thermique sont celles trouvées dans la littérature [21]. La Figure IV-6 montre l'évolution de l'amplitude et la phase du signal pour différentes valeurs de la conductivité thermique. Nous observons que l'amplitude du signal normalisé est insensible sur toutes les fréquences de modulation, et la phase du signal normalisé varie légèrement au dessous de 0,1 Hz et ainsi entre 10 MHz et 1 GHz.

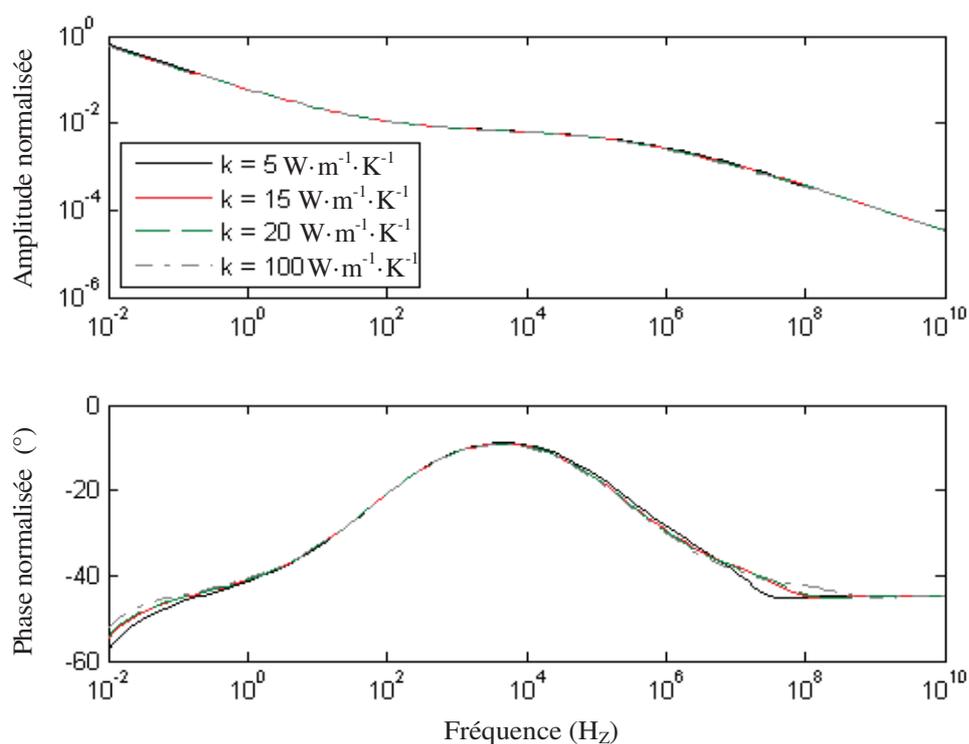


Figure IV-6 Simulation de l'effet d'une variation de la conductivité thermique du ZnO sur le signal photothermique. Les autres paramètres sont constants et récapitulés dans le Tableau IV-1.

Finalement, en combinant toutes les sensibilités du signal au paramètre de l'épaisseur du substrat, du coefficient d'absorption optique, ainsi des paramètres thermiques, c'est donc dans la zone de fréquence à partir de 0,1 Hz que le signal doit être analysé.

IV.5 Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé est schématisé dans la Figure IV-7. La chaîne de mesure est composée d'une source lumineuse modulée en intensité, une cellule porte échantillon régulée en température, un dispositif de détection de l'émission infrarouge et un système d'acquisition de données.

La source lumineuse est un laser Ventus HP pompé par diode laser de puissance variable (0,75 - 1,5 W), émettant dans le visible à une longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$. Le diamètre du faisceau à la sortie du dispositif est de 1,4 mm. Afin de pouvoir considérer que l'on a une propagation unidimensionnelle de la chaleur, le faisceau laser est défocalisé à l'aide d'une lentille divergente. Le diamètre obtenu au niveau de la surface de l'échantillon est réglable à l'aide d'un diaphragme et est compris entre 0,5 et 3 cm suivant l'échantillon. Le faisceau laser est modulé à l'aide d'un modulateur acousto-optique (IntraAction Corp. Modèle AOM 10), et il est élargi puis recollimaté afin de satisfaire la condition de transport thermique unidimensionnel.

Un détecteur photovoltaïque permet de recueillir l'émission infrarouge provenant de la surface de l'échantillon. Ce détecteur est composé d'une cellule de détection en Mercure Cadmium Tellure (HgCdTe). Ce détecteur présente une grande largeur de bande passante et il a une fréquence de coupure à -3 dB supérieure à 100 MHz pour une gamme de longueurs d'ondes comprise entre 2 μm et 12 μm . En raison de la faiblesse de l'émission infrarouge produite par l'échantillon, deux miroirs paraboliques "90° Off-Axis Parabolic Metal Mirror" servent à collecter le maximum de l'émission infrarouge. Un filtre en germanium est placé devant le capteur pour bloquer toute lumière visible parasite.

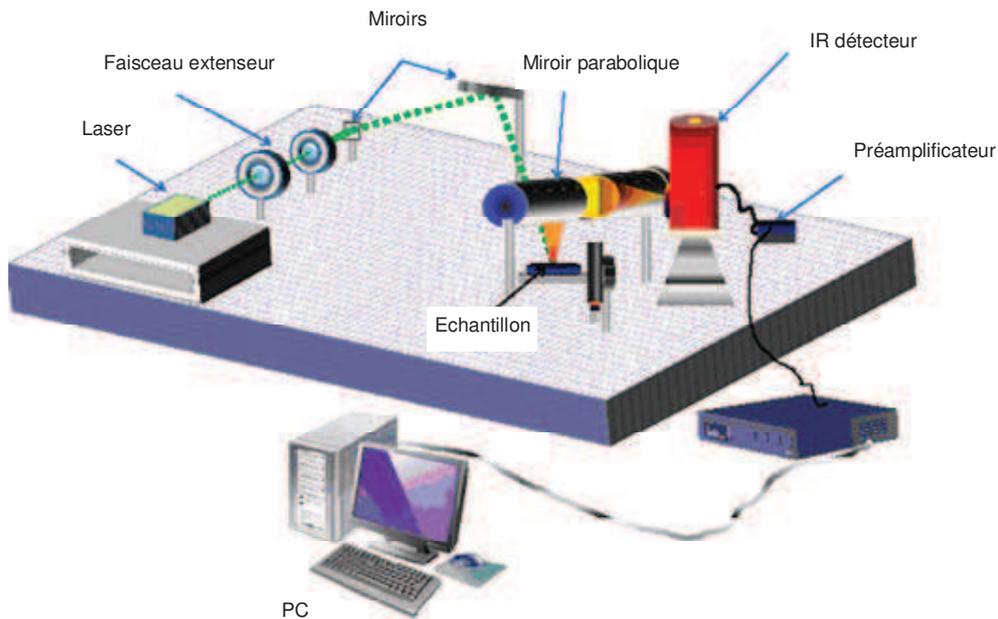


Figure IV-7 Représentation schématique du montage expérimental.

Un préamplificateur (Modèle PA-300 de marque Judson) est utilisé pour amplifier le signal à la sortie du détecteur. Cet élément permet d'amplifier un faible signal au plus proche du détecteur, tout en limitant l'augmentation du bruit. Cet appareil permet des balayages en fréquence jusqu'à 100 kHz. Un détecteur synchrone EG&G 7260 (Model 7260 Digital Signal Processing dual phase lock-in amplifier) commande la fréquence d'oscillation du modulateur acousto-optique et recueille le signal provenant du préamplificateur. Le détecteur synchrone amplifie uniquement la partie du signal de mesure qui a la même fréquence que l'excitation afin de réduire le bruit engendré par l'environnement. L'amplitude et la phase du signal, obtenues à l'aide du détecteur synchrone, sont collectées par l'ordinateur [6].

L'échantillon (*cf.* Annexe No.22) étudié est une couche d'oxyde de zinc non dopé déposée sur le substrat de verre d'épaisseur de 1 mm par la technique de pulvérisation cathodique en continu. Le dépôt a été effectué pendant 1h30 à 400 °C. Après le dépôt, l'échantillon a été recuit *in-situ* à 400 °C pendant 1h30. Les autres paramètres du dépôt ont été gardés les mêmes comme présentés dans le chapitre précédent (§ II.1). L'épaisseur de la couche mesurée à l'aide du profilomètre est d'environ 400 nm.

Le signal de normalisation est obtenu en utilisant le carbone vitreux comme matériau de référence. Dans le domaine de fréquence utilisée, le carbone vitreux d'une épaisseur de 4 mm

peut être considéré comme semi-infini. En tenant compte des résultats de simulations du paragraphe IV.4, nous avons effectués les mesures entre 0,1 Hz et jusqu'à l'extrémité de la bande passante de l'électronique de mesure, c'est à dire 100 kHz.

IV.6 Evaluation des paramètres par l'ajustement numérique

La détermination du coefficient de l'absorption optique et des paramètres thermiques a été effectuée à l'aide d'un algorithme d'ajustement numérique non linéaire en utilisant la relation (IV-6).

IV.6.1 Résultats ajustés à basse fréquence

Les Figure IV-8) et Figure IV-9) représentent le signal mesuré sur l'échantillon et le signal de normalisation obtenu avec le carbone vitreux. Le signal normalisé est montré dans la Figure IV-10.

Dans le paragraphe IV.4 sur la simulation de la sensibilité du signal aux paramètres de l'échantillon, nous avons vu qu'au dessous de 1 kHz, le signal ne dépend pas des paramètres thermiques du ZnO. Cela veut dire que le signal reste inchangé pour n'importe quelle valeur de la conductivité thermique k_l du ZnO. Nous avons donc effectué un ajustement numérique dans la gamme de fréquence de 0,1 Hz à 250 Hz où l'on a pris comme valeur de k_l la valeur de la littérature [21], et nous avons pris comme paramètres libres à ajuster le coefficient d'absorption optique β_1 du ZnO et celui du substrat de verre β_2 . La courbe d'ajustement est montrée sur la Figure IV-10. On observe que dans cette gamme de fréquence l'ajustement est correct. Nous avons obtenu une valeur de 9270 m^{-1} pour le coefficient d'absorption optique β_1 du ZnO et une valeur de 12 m^{-1} pour le coefficient d'absorption optique β_2 du verre.

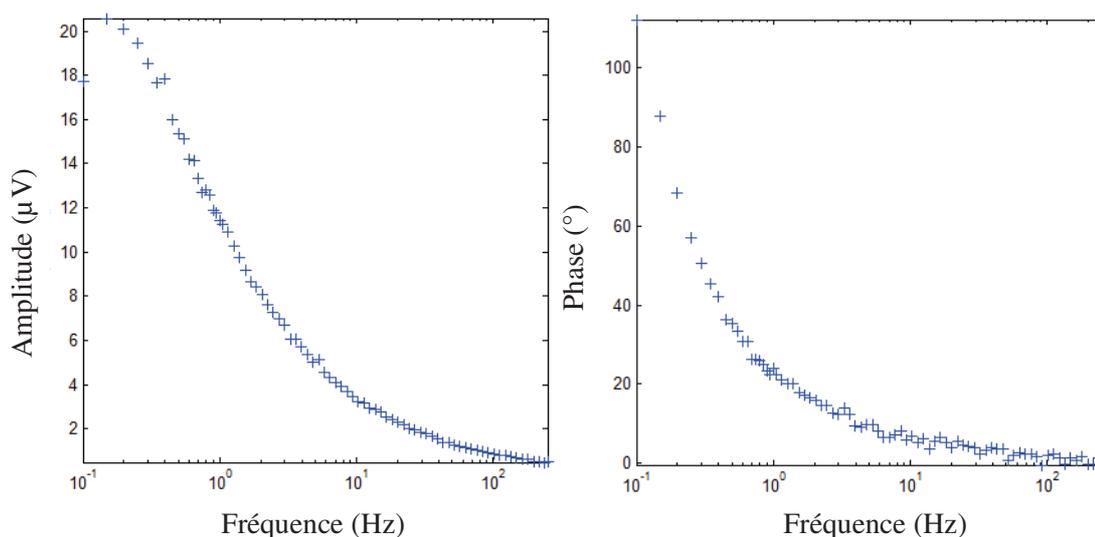


Figure IV-8 Evolution de l'amplitude et la phase du signal mesuré sur l'échantillon à basse fréquence (0,1 Hz - 250 Hz).

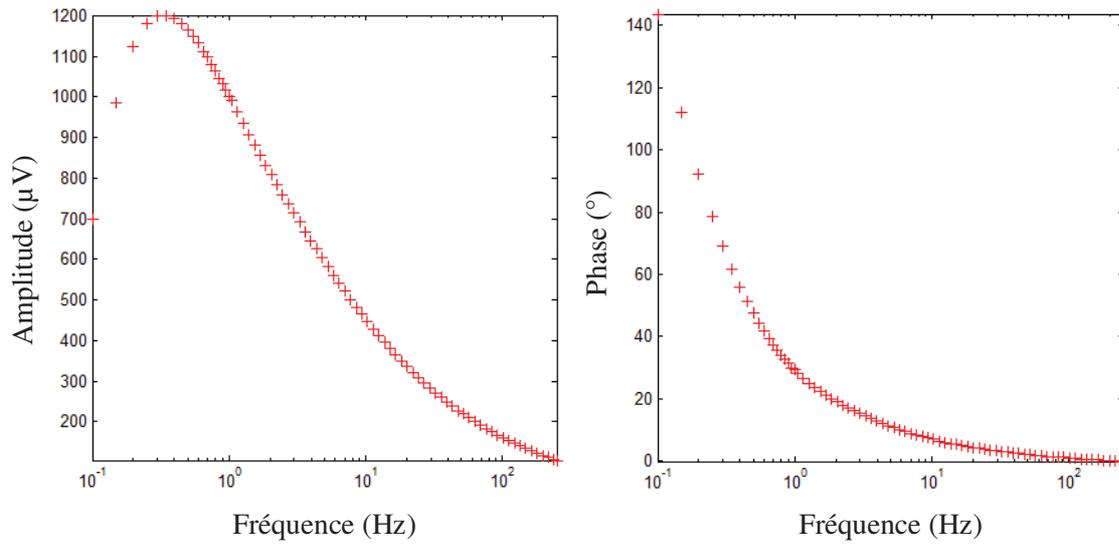


Figure IV-9 Evolution de l'amplitude et la phase du signal mesuré sur le carbone vitreux à basse fréquence (0,1 Hz - 250 Hz).

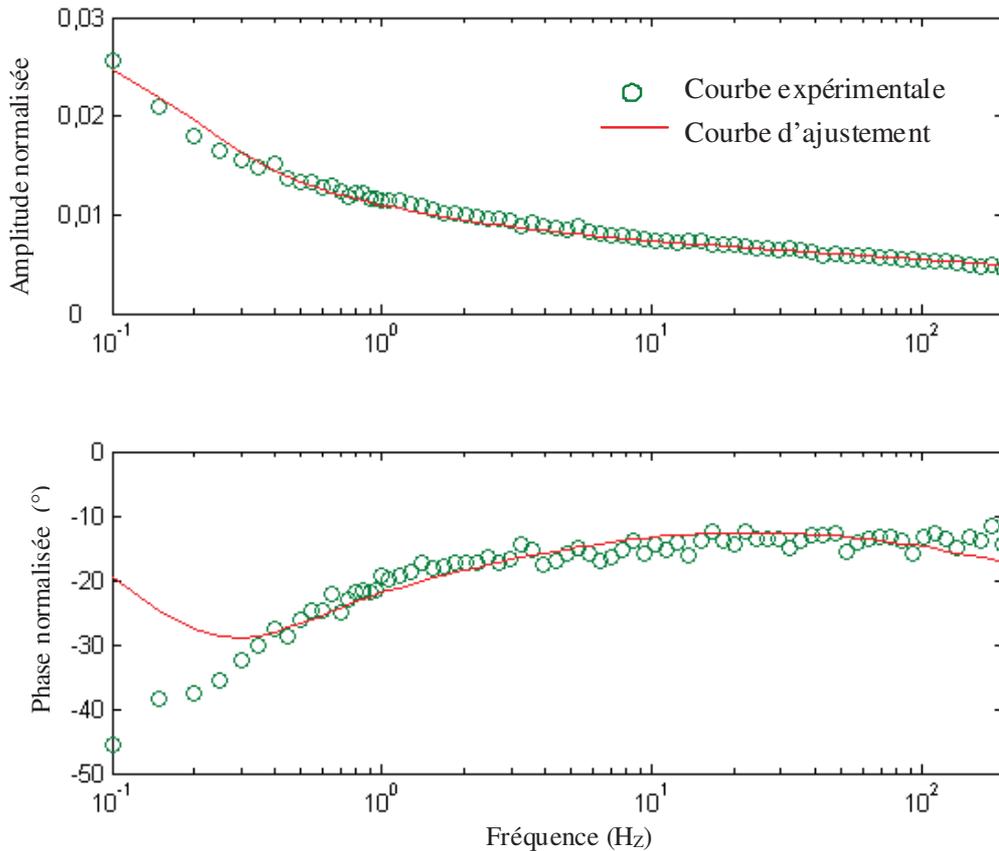


Figure IV-10 Evolution de l'amplitude et la phase du signal normalisé à basse fréquence (0,1 Hz - 250 Hz). La courbe verte (o) représente les points expérimentaux et la courbe rouge (trait continu) représente l'ajustement numérique.

Nous définissons le paramètre χ^2 donné par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \left(\frac{O_i - E_i}{E_i} \right)^2 \quad (\text{IV-7})$$

avec O_i pour les valeurs mesurées et E_i pour les valeurs ajustées.

La Figure IV-11 nous montre l'évolution du χ^2 en fonction des paramètres ajustés β_1 et β_2 . On observe que le minimum du χ^2 est obtenu dans un domaine de valeurs limité (zone en bleu foncé) des paramètres β_1 et β_2 . Cela indique qu'il n'y a pas de dégénérescence des deux paramètres et que les valeurs de β_1 et β_2 obtenues par ajustement numérique sont uniques.

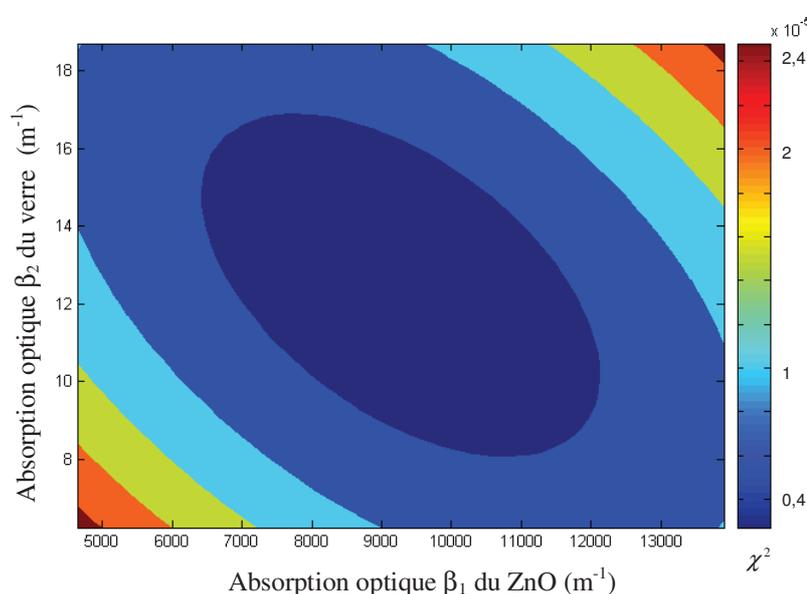


Figure IV-11 Courbe de niveau pour l'absorption optique β_2 du verre en fonction d'absorption optique β_1 du ZnO et paramétrée par χ^2 .

IV.6.2 Résultats ajustés à haute fréquence

Après avoir déterminé le coefficient d'absorption optique β_1 du ZnO ainsi que celui du verre β_2 , nous essayons dans cette section d'obtenir les paramètres thermiques (capacité et conductivité thermique) par ajustement numérique en utilisant le signal mesuré dans une plage de fréquence entre 1 kHz et 100 kHz.

Le signal mesuré sur l'échantillon et celui sur le carbone vitreux dans ce domaine de fréquence sont donnés respectivement dans les Figure IV-12) et Figure IV-13). Nous notons qu'avec l'augmentation de la fréquence de modulation, le signal devient bruité.

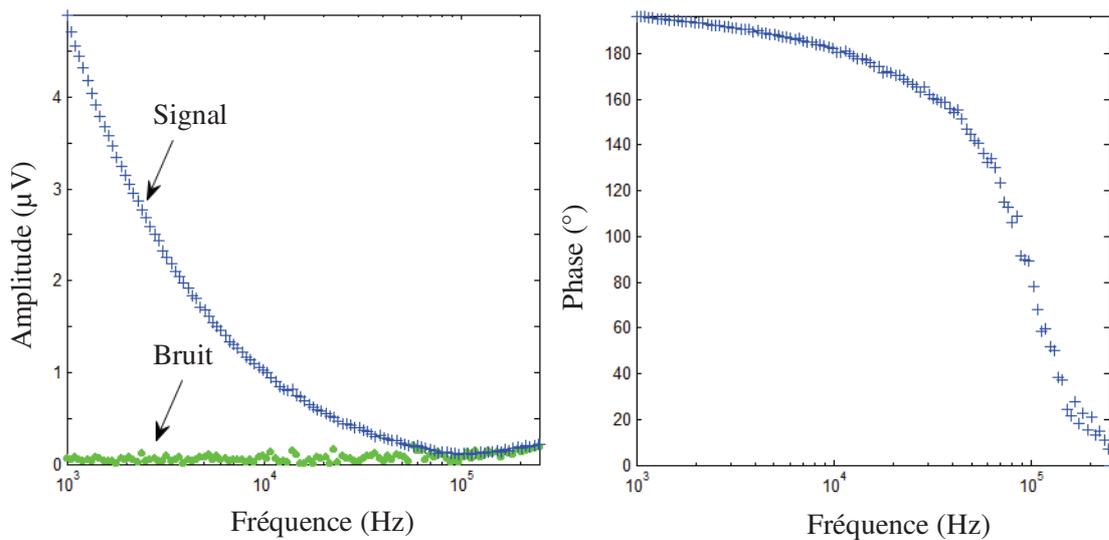


Figure IV-12 Evolution de l'amplitude et la phase du signal mesuré sur l'échantillon à haute fréquence (1 Hz - 100 kHz).

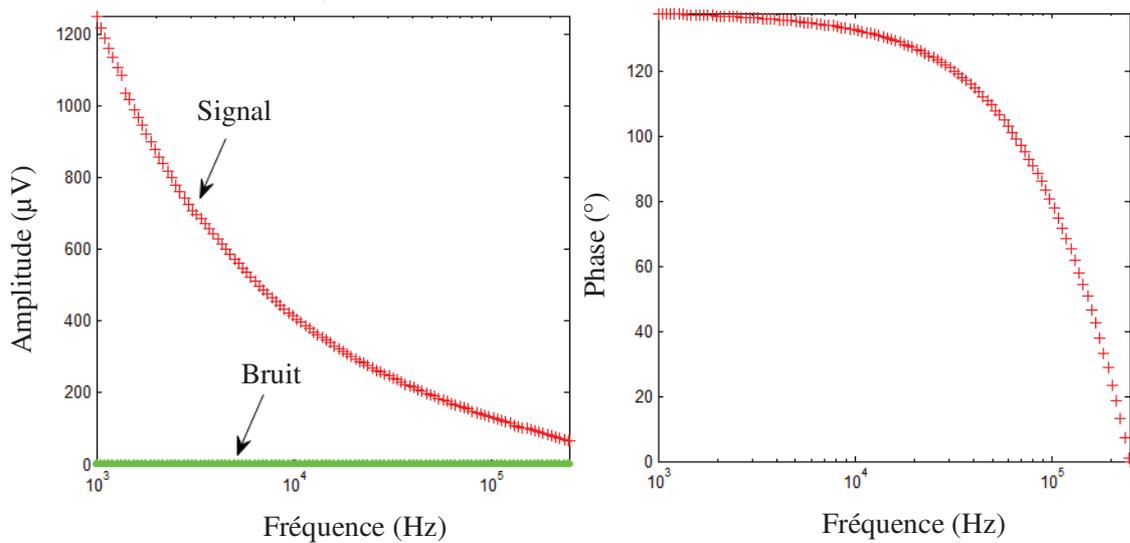


Figure IV-13 Evolution de l'amplitude et la phase du signal mesuré sur le carbone vitreux à haute fréquence (1 Hz - 100 kHz).

Le signal normalisé ajusté est montré dans la Figure IV-14. Nous avons utilisé la valeur de β_l égale à 9270 m^{-1} obtenue par ajustement du signal à basse fréquence et nous avons pris comme paramètres libres la capacité thermique c_{ml} et la conductivité thermique k_l de ZnO. L'ajustement numérique nous donne une valeur de $2350 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (cf. Figure IV-15) pour la capacité thermique c_{ml} . La conductivité thermique k_l ne peut pas être déterminée en raison de la non sensibilité du signal à ce paramètre (cf. Figure IV-16).

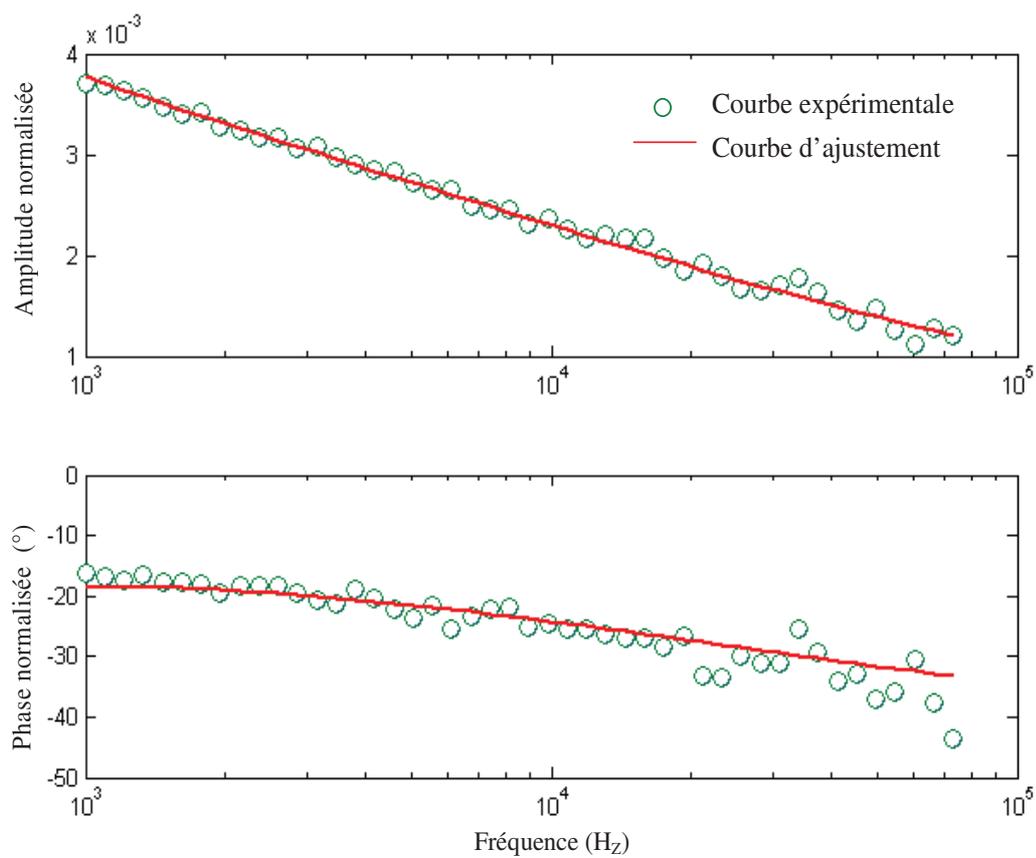


Figure IV-14 Evolution de l'amplitude et la phase du signal normalisé à haute fréquence (1Hz - 100 kHz). La courbe verte (o) représente les points expérimentaux et la courbe rouge (trait continu) représente l'ajustement numérique.

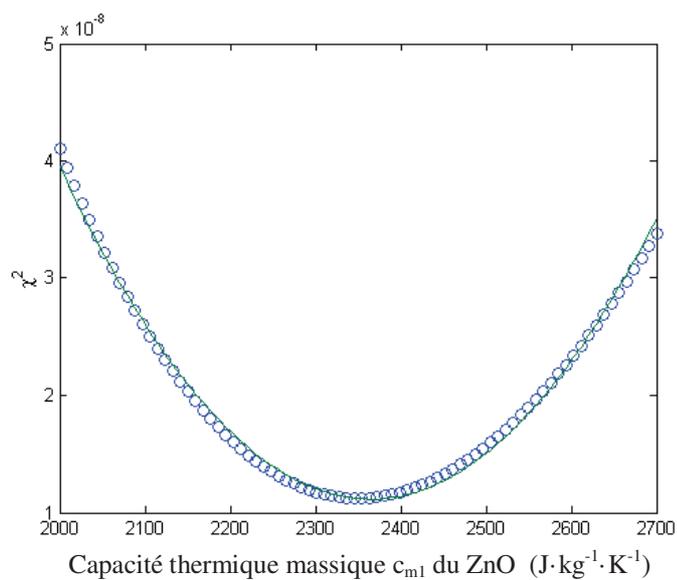


Figure IV-15 L'analyse de χ^2 pour déterminer la capacité thermique c_{m1} du ZnO (degré de confiance à 95%).

La Figure IV-16 nous montre l'évolution du χ^2 en fonction des paramètres ajustés c_{m1} et k_1 du ZnO. Nous observons que le minimum du χ^2 est obtenu dans un domaine de valeurs illimité (zone en bleu foncé) du paramètre k_1 . Cela indique qu'il y a dégénérescence du paramètre k_1 et qu'une infinité de couples de valeurs (c_{m1} et k_1) est possible pour ajuster le modèle aux points expérimentaux.

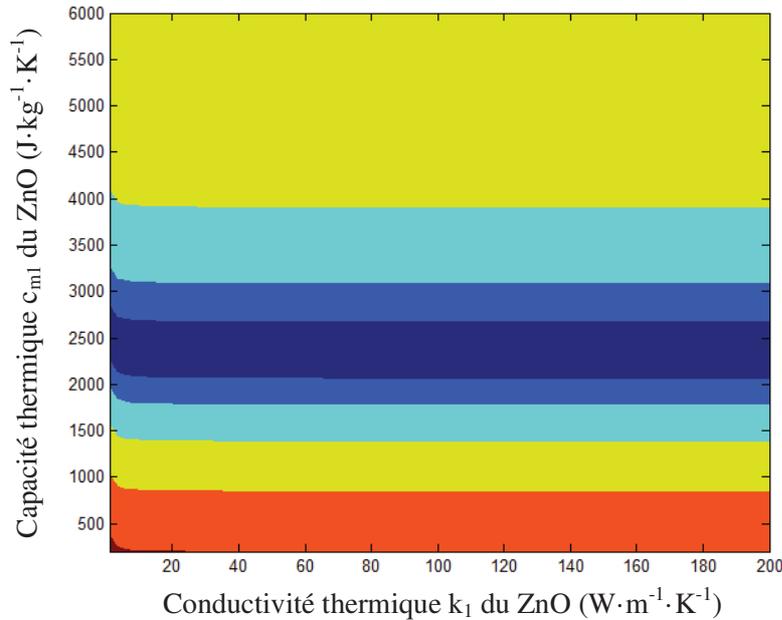


Figure IV-16 Courbe de niveau pour la capacité thermique massique c_{m1} en fonction de la conductivité thermique k_1 de couche de ZnO et paramétrée par χ^2 .

Nous avons souhaité savoir s'il pouvait exister un domaine de fréquence où la dégénérescence peut être levée. Pour cela, nous avons étudié l'évolution du signal photothermique sur un large domaine de fréquence. La Figure IV-17 montre l'évolution théorique du signal normalisé en fonction du rapport L_1/μ_1 . On observe l'existence de points remarquables dans l'évolution de la phase du signal. Ainsi, pour un échantillon opaque ($\beta_1 L_1 \rightarrow \infty$), la phase s'annule pour une fréquence f_0 tel que L_1/μ_1 égale à $\pi/2$. Cette fréquence ne dépend que de la diffusivité thermique de l'échantillon ($\alpha_1 = k_1/(c_{m1}\rho_1)$). Pour un échantillon semi-transparent ($0 < \beta_1 L_1 < \infty$), la phase prend la valeur $\pi/4$ pour une fréquence f_1 tel que L_1/μ_1 comprise entre $\pi/2$ et π . Cette fréquence ne dépend que de la diffusivité thermique de l'échantillon. L'existence de ces points remarquables va permettre de lever la dégénérescence sur le paramètre k_1 de l'échantillon. Il est donc nécessaire d'effectuer l'ajustement numérique dans un domaine de fréquence contenant la fréquence f_0 pour les échantillons opaques ou f_1 pour les échantillons semi-transparents. Pour l'échantillon que nous avons utilisé, semi-transparent et d'une épaisseur de 400 nm, la fréquence f_1 se situe au delà de 10 MHz en dehors de la bande passante de notre électronique de détection qui ne dépasse pas 100 kHz.

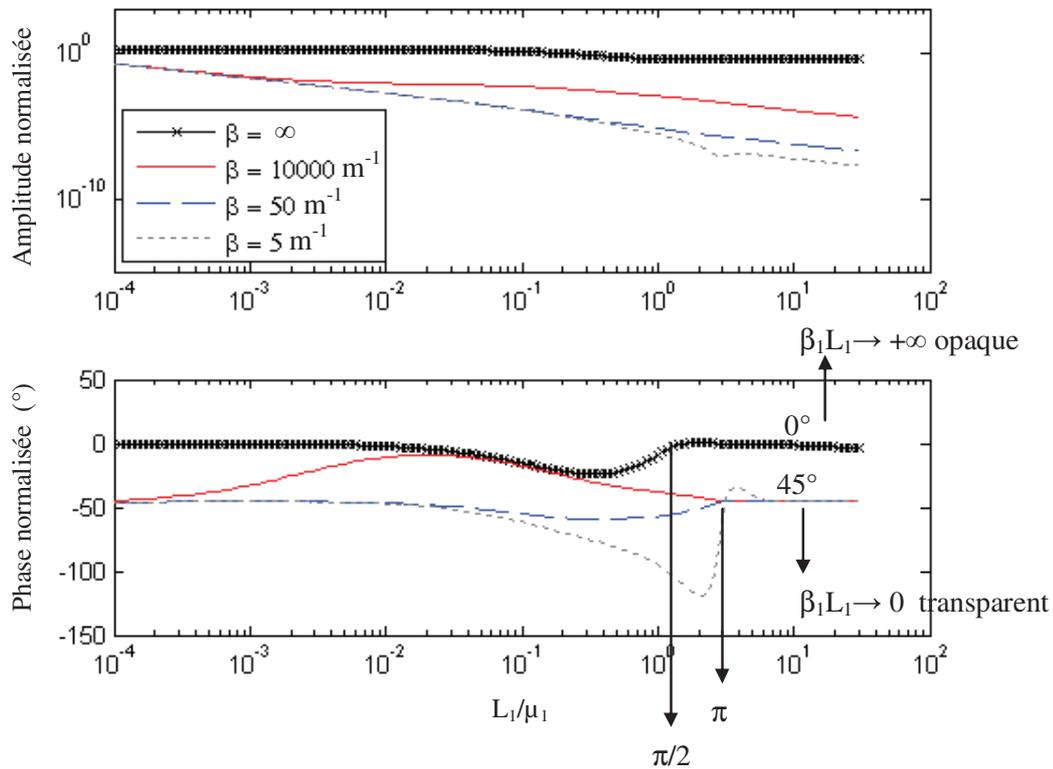


Figure IV-17 Simulation sur l'évolution de l'amplitude et la phase du signal normalisé en fonction du rapport $\frac{L_1}{\mu_1}$ pour différentes valeurs du coefficient d'absorption optique β_l du ZnO.

IV.7 Evaluation des paramètres par une approche analytique

Dans cette section, nous souhaitons utiliser une méthode analytique afin de déterminer les paramètres optiques et thermiques de l'échantillon. Pour cela, nous effectuons différentes approximations afin de simplifier l'équation (IV-6). Cette simplification nous conduira à des équations faciles à inverser qui permettront la détermination des différents paramètres.

IV.7.1 Expression simplifiée du signal normalisé à basse fréquence

A basse fréquence de 0,1 Hz à 250 Hz, la quantité $\sigma_l L_1$ est très faible, par conséquent le terme $e^{\pm\sigma_l L_1}$ apparaissant dans l'expression (IV-6) peut être exprimé sous la forme $1 \pm \sigma_l L_1$. Par ailleurs, la quantité $\beta_l L_1$ étant faible, nous pouvons remplacer $e^{-\beta_l L_1}$ par $1 - \beta_l L_1$. Enfin, l'effusivité thermique de l'air étant très inférieur à celle du ZnO, du verre et du carbone vitreux $e_0 \ll e_i$ ($i = 1, 2, 3$), nous pouvons considérer que $b_{01} \ll 1$ et $b_{03} \ll 1$.

En tenant compte de ces approximations, le signal S_N (cf. Equation (IV-6)) devient :

$$S_{N1} = k_3 \sigma_3 \left(1 + \frac{\sigma_3}{\beta_3} \right) \frac{\beta_1 L_1 k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2) - k_1 \beta_1 \sigma_1 \left(\frac{k_2}{k_1} \times \frac{\beta_2}{\sigma_2} + b_{21} \right) (1 - \beta_1 L_1)}{k_1 \sigma_1 k_2 (\sigma_1 L_1 + b_{21}) (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \quad (\text{IV-8})$$

Une autre simplification peut être introduite dans l'expression (IV-8) en considérant qu'à basse fréquence le terme $\frac{b_{21}}{\sigma_1 L_1}$ est très grand devant 1. Dans ce cas, l'expression (IV-8) devient :

$$S_{N2} = k_3 \sigma_3 \left(1 + \frac{\sigma_3}{\beta_3} \right) \left[\frac{\beta_1 L_1}{(1+i) e_2 \sqrt{\pi f}} - \frac{\beta_2}{k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \left(\frac{\sqrt{\alpha_2}}{\sqrt{\alpha_1}} \times \frac{\beta_2}{\sigma_2} + 1 \right) (1 - \beta_1 L_1) \right] \quad (\text{IV-9})$$

Une nouvelle simplification peut être effectuée en considérant que $\frac{\sqrt{\alpha_2}}{\sqrt{\alpha_1}} \times \frac{\beta_2}{\sigma_2} \ll 1$ à basse fréquence. Dans ce cas, l'expression (IV-9) devient :

$$S_{N3} = k_3 \sigma_3 \left(1 + \frac{\sigma_3}{\beta_3} \right) \left[\frac{\beta_1 L_1}{(1+i) e_2 \sqrt{\pi f}} - \frac{\beta_2}{k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} (1 - \beta_1 L_1) \right] \quad (\text{IV-10})$$

Afin de vérifier la validité de différentes approximations effectuées pour arriver à l'expression (IV-10), nous comparons le signal obtenu à partir de l'expression complète (IV-6) S_N au signal obtenu à partir de l'expression simplifiée (IV-10) S_{N3} . La Figure IV-18 nous montre que les amplitudes ou les phases du signal normalisé obtenu à l'aide des deux expressions (IV-6 et IV-10) sont très proches sur un domaine de fréquence tel que $f < 250$ Hz. Cela valide les approximations effectuées pour obtenir l'expression (IV-10).

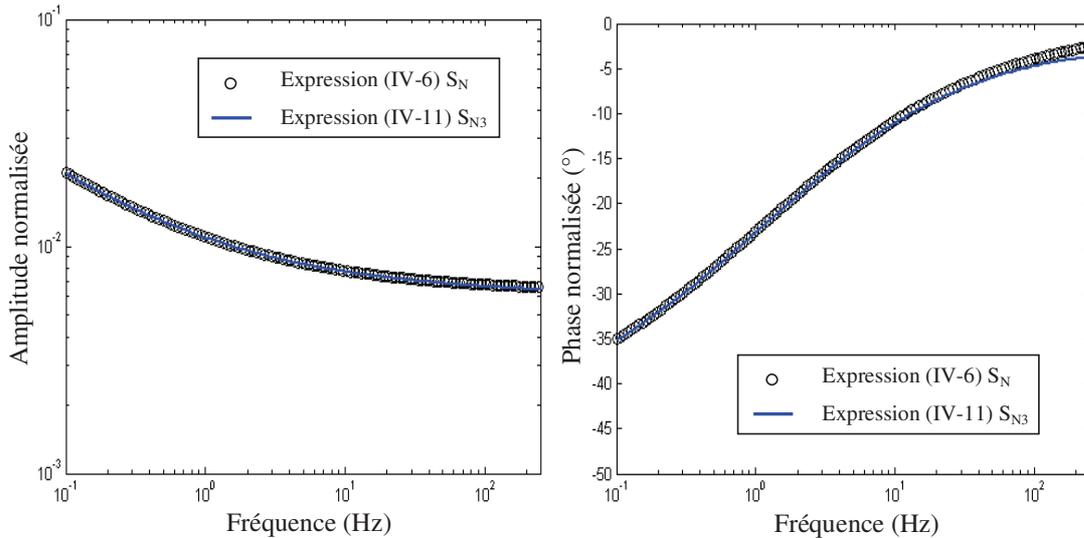


Figure IV-18 Simulation sur l'évolution des amplitudes et les phases du signal normalisé obtenu à l'aide des deux expressions (IV-6 et IV-10) sur un domaine de fréquence entre 0,1 Hz et 250 Hz.

Nous observons dans l'équation (IV-10) qu'à basse fréquence le signal n'est pas sensible aux paramètres thermiques de l'échantillon, il ne dépend que de son coefficient d'absorption. Cela confirme les résultats nous avons obtenus par la simulation dans le paragraphe IV.4 (cf. Figures (IV-4), (IV-5) et (IV-6)). Nous allons dans la section qui suit utiliser le signal normalisé pour déterminer analytiquement le coefficient d'absorption optique de l'échantillon en utilisant l'équation (IV-10).

IV.7.2 Détermination analytique du coefficient d'absorption optique

Dans l'équation (IV-10), le signal dépend des paramètres optiques et thermiques du milieu avant et du substrat qui sont connus. Il dépend aussi du coefficient d'absorption optique de l'échantillon que nous souhaitons déterminer. A partir de cette équation nous pouvons déterminer le coefficient β_l en utilisant la relation suivante :

$$\beta_l L_1 = \frac{\frac{S_{N3}}{k_3 \sigma_3 \left(1 + \frac{\sigma_3}{\beta_3}\right)} + \frac{\beta_2}{k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)}}{\frac{1}{(1+i)e_2 \sqrt{\pi f}} + \frac{\beta_2}{k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)}} \quad (\text{IV-11})$$

Dans un premier temps, nous avons effectué une simulation afin de voir si la relation (IV-11) nous permet effectivement de calculer le β_l . Pour cela, nous avons généré un signal théorique à l'aide de l'équation (IV-6) en utilisant une valeur de β_l égale à 9270 m^{-1} , ensuite nous avons utilisé la relation (IV-11) pour retrouver cette valeur. La Figure IV-19 montre la valeur de β_l trouvée à différentes fréquences, nous observons que dans un domaine de fréquence ($1 \text{ Hz} < f < 100 \text{ Hz}$), la valeur de β_l obtenue est inférieure à 3% près à celle que nous avons utilisée pour générer le signal. Cela confirme que l'équation (IV-10) est une bonne approximation de l'équation (IV-6). Ainsi cette simulation nous a-t-elle permis de valider l'expression (IV-11) pour la détermination du coefficient d'absorption optique β_l .

En appliquant l'expression (IV-11) au signal mesuré à basse fréquence, nous avons obtenu une évolution du coefficient d'absorption optique du ZnO en fonction de la fréquence (cf. Figure IV-20). Nous avons calculé la valeur moyenne de β_l dans un domaine de fréquence ($1 \text{ Hz} < f < 4 \text{ Hz}$) où il est constant, et nous avons obtenu une moyenne égale à 9000 m^{-1} à 532 nm de longueur d'onde, ce qui est très proche de la valeur trouvée à l'aide de l'ajustement numérique. Ceci nous confirme la validité de la procédure d'approximation analytique pour déterminer le coefficient d'absorption optique de l'échantillon. Dans la littérature, la valeur de ce paramètre est comprise entre 5000 m^{-1} et 140000 m^{-1} dans le visible, elle dépend beaucoup des conditions d'élaboration de la couche de ZnO : température du dépôt, conditions du recuit (température, pression et la nature du gaz sous laquelle était effectué le recuit) [22-25].

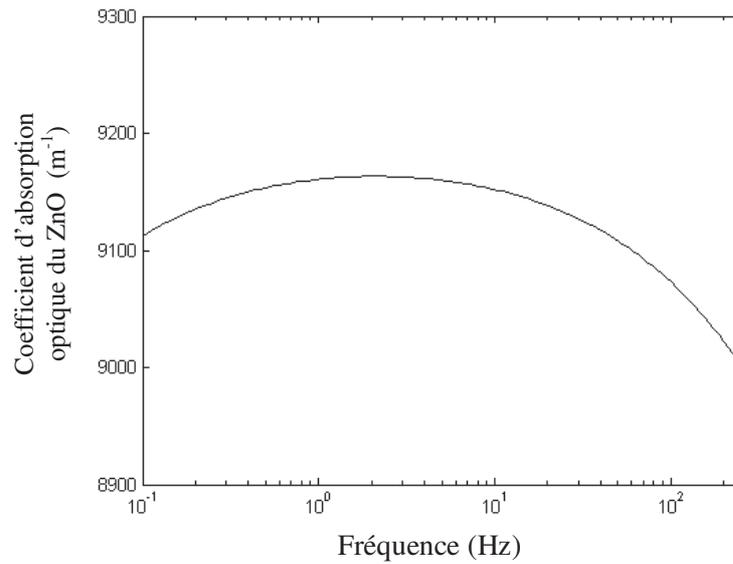


Figure IV-19 Simulation du coefficient d'absorption optique β_l du ZnO à basse fréquence.

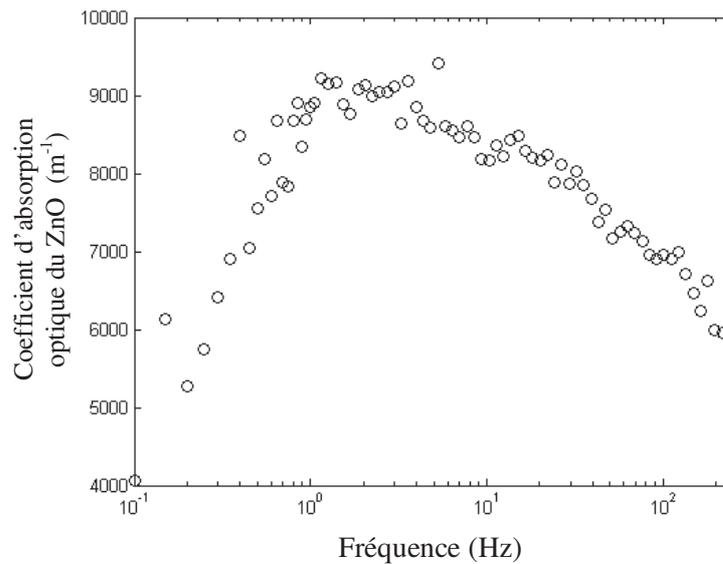


Figure IV-20 Evolution expérimentale du coefficient d'absorption optique β_l du ZnO obtenue par l'approximation analytique de l'expression du signal normalisé à basse fréquence.

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons souhaité mesurer les paramètres optiques et thermiques d'une couche mince de ZnO déposée sur le substrat de verre à l'aide d'une technique photothermique : la radiométrie infrarouge.

Dans un premier temps, une étude de la sensibilité du signal photothermique aux paramètres de l'échantillon a été menée. Nous avons observé que le signal photothermique dépend du coefficient d'absorption optique β_l du ZnO sur un large domaine de fréquence. Il est important de noter que ce paramètre ne peut être obtenu à basse fréquence qu'en raison d'un milieu 2 (substrat) semi-transparent. Les simulations montrent que le signal obtenu avec un substrat transparent ($\beta_2 L_2 \rightarrow 0$) ou opaque ($\beta_2 L_2 \rightarrow \infty$) est insensible à l'absorbance optique β_l . En revanche, le signal photothermique ne dépend des paramètres thermiques du ZnO que sur un domaine de fréquence à partir de 10 kHz.

Nous avons pu déterminer le coefficient d'absorption optique en utilisant l'ajustement numérique. Nous avons aussi mis au point une procédure analytique de détermination de ce coefficient d'absorption optique.

La capacité thermique a pu être estimée. Cette valeur est supérieure aux données disponibles dans la littérature. La conductivité thermique ne peut être déterminée avec notre méthode, en effet le signal normalisé est complètement indépendant à ce paramètre dans la gamme de fréquences accessibles. Une étude théorique nous a permis de montrer que la diffusivité thermique pouvait être obtenue à haute fréquence où la phase du signal montre un point remarquable à condition que l'échantillon puisse être assimilé à un milieu transparent ($\beta_l L_l \rightarrow 0$). Cette fréquence est d'autant plus élevée que l'épaisseur de l'échantillon est faible. Nous ne pouvons réaliser ces mesures à haute fréquence en raison d'une bande passante limitée de notre électronique de mesure.

En conclusion, nous avons montré à l'aide d'une analyse théorique que la radiométrie infrarouge peut être utilisée pour déterminer le paramètre optique et la capacité thermique, mais pas la conductivité thermique de couche mince.

Bibliographie

- [1] *Developments and trends in thermal management technologies*, Report of a DTI global watch mission, (2006).
- [2] D.P. Almond, P.M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman and Hall, London, (1996).
- [3] A. Balandina, K.L. Wang, *Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells*, J. Appl. Phys. 84 (1998) pp. 6149-6153.
- [4] B. Feng, Z.X. Li, X. Zhang, *Prediction of size effect on thermal conductivity of nanoscale metallic films*, Thin Solide Films 517 (2009) pp. 2803-2807.
- [5] M. Depriester, *Etude du transport de chaleur dans des systèmes composés de multiples couches d'épaisseurs nanométriques avec les techniques photothermiques*, Rapport BQR de l'Université du Littoral Côte d'Opale (2012).
- [6] M. Depriester, *Etude de composites à base de nanotubes de carbone par la radiométrie photothermique infrarouge*, Thèse de l'Université du Littoral Coté d'Opale (2007) pp. 9-66.
- [7] S. Delenclos, C. Kolinsky, S. Longuemart, A. Hadj Sahraoui, J.M. Buisine, *Deux methods photothermiques à l'étude d'une preparation de contact d'un mélange binaire de cristaux liquides*, J. Therm. Anal. Calorim. 70 (2002) pp. 549-558.
- [8] J.A. Balderas-López, A. Mandelis, *New photopyroelectric technique for precise measurements of the thermal effusivity of transparent liquids*, Int. J. Thermophys. 24 (2003) pp. 463-471.
- [9] C.K. Sheng, W. M.M. Yunus, W.M.Z.W. Yunus, Z.A. Talib, A. Kassin, *Characterization of thermal, optical and carrier transport properties of porous silicon using the photoacoustic technique*, Physica B 403 (2008) pp. 2634-2638.
- [10] S. Alekseev, D. Andrusenko, R. Burbelo, M. Isaiev, A. Kuzmich, *Photoacoustic thermal conductivity determination of layered structures PS-Si: piezoelectric detection*, J. Phys.: Conference Series 278 (2011) 012003, DOI:10.1088/1742-6596/278/1/012003
- [11] A. Salazar, A. Sánchez-Lavega, A. Ocariz, *Application of collinear mirage detection for thermal diffusivity measurements of solids at high temperatures*, J. Phys. IV France 04 (1994) pp. C7-303-C7-306, DOI: 10.1051/jp4:1994772
- [12] A. Mandelis, *Laser infrared photothermal radiometry of semiconductors: principles and applications to solid state electronics*, Solid-State Electronics 42 (1998) pp. 1-15.
- [13] R. Fuente, E. Apinaniz, A. Mendioroz, A. Salazar, *Simultaneous measurement of thermal diffusivity and optical absorption coefficient using photothermal radiometry. I. Homogeneous solids*, J. Appl. Phys. 110 (2011) pp. 033515(1)-033515(9).
- [14] H.Y. Hu, Z.X. Fan, Y. Liu, *Measuring weak absorptance of thin film coatings by surface thermal lensing technique*, Laser Physics 10 (2000) pp. 633-639.
- [15] J.-P. Bourgoin, G.-G. Allogho, A. Haché, *Thermal conduction in thin films measured by optical surface thermal lensing*, J. Appl. Phys. 108 (2010) pp. 073520(1)-073520(6) DOI:10.1063/1.3490185

-
- [16] P.S. Jeon, J.H. Kim, H.J. Kim, J. Yoo, *Thermal conductivity measurement of anisotropic material using photothermal deflection method*, *Thermochimica Acta* 477 (2008) pp. 32-37.
- [17] I. Gaied, S. Abroug, N. Yacoubi, *Investigation of thermal diffusivity of doped and undoped GaSb by the photothermal deflection technique*, *Physica Procedia* 2 (2009) pp. 859-864.
- [18] C. Glorieux, J. Fizez, J. Thoen, *Photoacoustic investigation of the thermal properties of layered materials: calculation of the forward signal and numerical inversion procedure*, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) pp. 684-691.
- [19] V.P. Nicolau, F.P. Maluf, *Determination of radiative properties of commercial glass*, PLEA2011, The 18th Conference on Passive and Low Energy Architecture, Florianópolis-Barzil, 7-9 Nov 2001.
- [20] http://www.primeverre.com/prop_therm.htm
- [21] Kh.T. Igamberdiev, Sh.U. Yuldashev, S.S. Kurbanov, T.W. Kang, P.K. Khabibullaev, Sh.M. Rakhimova, V.O. Pelenovich, A.G. Shashkov, *Thermal properties of semiconductor zinc oxide nanostructures*, *J. Engineers. Phys. Thermophys.* 83 (2010) pp. 863-868.
- [22] G.P. Daniel, V.B. Justinictor, P.B. Nair, P. Koshy, P.V. Thomas, *Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering*, *Physica B* 405 (2010) pp. 1782-1786.
- [23] A. Moustaghfir, E. Tomasella, S. Ben, Amor, M. Jacquet, J. Cellier, T. Sauvage, *Structural and optical studies of ZnO thin films deposited by r.f. magnetron sputtering: influence of annealing*, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) pp. 193-196.
- [24] J.L. Zhao, X.M. Li, J.M. Bian, W.D. Yu, X.D. Gao, *Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD)*, *J. Cryst. Growth* 276 (2005) pp. 507-512.
- [25] Y.C. Liu, S.K. Tung, J.H. Hsieh, *Influence of annealing on optical properties and surface structure of ZnO thin films*, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) pp. 105-111.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc en vue de réaliser des capteurs de gaz.

Pour la réalisation des couches, nous avons choisi la technique de pulvérisation cathodique en continu à partir d'une cible de ZnO (pureté 99,999%) sous un plasma d'argon. Cette technique nous permet d'obtenir des couches ayant différentes propriétés qui dépendent des paramètres de dépôt. Aussi nous avons systématiquement cherché à comprendre l'impact de ces paramètres de dépôt sur les propriétés physiques et électriques des couches élaborées.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'impact du traitement thermique et du type du substrat sur les propriétés morphologiques et structurales de nos échantillons.

Les caractérisations structurales montrent que toutes les couches déposées présentent une orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. Les images AFM des couches ont toutes fait apparaître une morphologie similaire constituée de particules plus ou moins identiques.

Concernant les échantillons réalisés à partir de substrats de verre, la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO a été obtenue pour des couches déposées à 250 °C. Au dessous de 250 °C, la taille des cristallites augmente avec la température de dépôt ou avec la température de recuit post dépôt. A partir de cette température critique, nous avons observé que la taille des cristallites continue à augmenter en fonction de la température de recuit, alors qu'elle diminue légèrement avec la température de dépôt. Ceci a été expliqué par l'interaction entre l'oxygène de l'air et la couche en surface au moment du recuit. Cette interaction engendre une diminution des défauts liés à l'oxygène dans le film, augmente la taille des cristallites et améliore ainsi la structure cristalline du matériau. D'une manière générale, la température de dépôt a montré une influence plus marquée sur la rugosité que la température de recuit.

Nous avons également étudié l'impact du substrat sur les propriétés structurales du ZnO. L'étude a montré une amélioration significative de la qualité cristalline du ZnO lorsque celui-ci est déposé sur un substrat de Pt/Si. Ceci montre clairement l'influence que peut avoir le substrat sur les propriétés des matériaux déposés et l'intérêt d'une telle étude.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons entrepris dans un premier temps une étude des propriétés électriques en courant continu. Pour cela nous avons déposé sur les échantillons 4 contacts en parallèle de manière à former une échelle de résistances. Les caractéristiques du courant en fonction de la tension ont permis de vérifier que nos échantillons se comportent bien comme des résistances en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (Densité de courant, Température).

L'étude en fonction de la température de dépôt a montré que la résistivité électrique en continu diminue lorsque celle-ci augmente. Ceci est directement lié à la qualité cristalline de la structure du ZnO qui est fortement liée au traitement thermique lors du dépôt. En revanche, les recuits post-dépôt à l'air dégradent les propriétés électriques du matériau à cause de l'oxydation générée à la surface de la couche.

Dans un second temps nous avons étudié le bruit basse fréquence (1 Hz - 1 MHz) de nos échantillons. Les mesures ont été effectuées en utilisant une configuration à 4 points pour s'affranchir du bruit des contacts afin de ne mesurer que celui du matériau.

Les résultats ont montré que le bruit est très sensible à la structure cristalline et en particulier à l'orientation des cristallites perpendiculaires au plan du substrat, ou encore aux défauts au niveau des joints des cristallites qui engendrent des flux de courant élevés et une forte augmentation du bruit.

Nous avons également mis en évidence que le bruit généré dans le ZnO est très sensible à la lumière. Par un modèle simple, nous avons pu expliquer que ce phénomène est relié à la photoconductivité de l'oxyde de zinc qui crée une fine couche à la surface du matériau où la conductivité est plus élevée, et où le bruit peut être beaucoup plus élevé à cause de la présence de défauts en surface et des densités de courant plus importantes.

Cette étude montre que la mesure de bruit peut être utilisée comme outil pour améliorer un procédé d'élaboration d'un matériau. La mesure de bruit peut également nous aider à mieux comprendre certains mécanismes de conduction comme ceux liés par exemple à la photoconductivité du ZnO.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons effectué à l'aide de la radiométrie infrarouge une caractérisation thermophysique des échantillons déposés sur un substrat en verre. Nous avons montré que le signal photothermique est sensible au coefficient d'absorption optique du ZnO à basse fréquence. Dans ce domaine de fréquence, le signal photothermique ne dépend pas des paramètres thermiques (capacité et conductivité thermique) du ZnO. A haute fréquence, nous avons été confrontés au problème de dégénérescence des paramètres thermiques lorsque nous avons utilisé un ajustement numérique pour déterminer ces paramètres. Une étude théorique nous a permis de montrer que cette dégénérescence peut être levée à très haute fréquence dans un domaine où le signal photothermique montre des points remarquables. Ces fréquences sont d'autant plus élevées que l'épaisseur de l'échantillon est faible. L'étude menée ici a permis d'évaluer le potentiel de la radiométrie infrarouge lorsqu'elle est utilisée dans la mesure de paramètres optiques et thermiques de couches minces.

Pour la suite de ce travail nous envisageons de mettre à profit les résultats issus des mesures de bruit pour optimiser une architecture qui permettrait d'amplifier les variations du bruit BF du capteur suite à la détection d'une modification de l'état physico-chimique de sa surface (détection de type bio-puces).

Les premiers essais visant à utiliser nos films minces de ZnO en tant que capteur de gaz n'ont pas été convaincants. Nos couches sont insensibles aux vapeurs de l'éthanol. Nous envisageons d'utiliser d'autre gaz, tel que le NO_x , SO_2 , CO_2 , O_2 , *etc.*

La sensibilité de détection dépend de la surface exposée au gaz. Par conséquent, il serait intéressant de structurer la surface du ZnO afin d'augmenter la sensibilité de détection.

Il serait également intéressant d'effectuer une étude en fonction du dopage du ZnO par de l'aluminium, du magnésium, ou du gallium. L'objectif serait de mieux stabiliser les propriétés électriques et d'améliorer la sensibilité et la sélectivité au gaz à détecter.

Concernant la mesure de paramètres thermiques de couches minces, la mise en place d'un banc de mesure de radiométrie infrarouge à très haute fréquence permettra la mesure de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique. Il sera aussi possible de déterminer les propriétés thermiques de différentes couches d'un système multicouche à l'aide d'un ajustement numérique basé sur les algorithmes génétiques.

Par ailleurs, il sera possible de mesurer le coefficient d'absorption optique à différentes longueurs d'onde afin d'établir le spectre d'absorption de ces couches minces sur une bande de longueur d'onde plus large que celle du visible.

N°	Substrat	T°C de dépôt	Puissance de plasma	Durée de dépôt	T _a à l'air	T _a <i>in-situ</i>	t _{moyenne}	ρ (Ω·cm)	Bruit	DRX	MEB	AFM
1	verre	ambiante	50 W	30min			250 nm	×				
2	verre	ambiante	50 W	1h			500 nm	×				
3	verre	ambiante	50 W	1h30	2h@250 °C		700 nm	×	×			
4	verre	ambiante	25 W	1h30			315 nm					
5	verre	ambiante	20 W	1h30								
6	verre	ambiante	15 W	1h30			400 nm	×		×	×	×
7	verre	ambiante	15 W	1h30	1h@100 °C			×		×	×	×
8	verre	ambiante	15 W	1h30	1h@175 °C			×		×	×	×
9	verre	ambiante	15 W	1h30	1h@250 °C			×		×	×	×
10	verre	ambiante	15 W	1h30	1h@325 °C					×	×	×
11	verre	ambiante	15 W	1h30	1h@400 °C					×	×	×
12	verre	ambiante	15 W	1h30	1h@475 °C					×	×	×
13	verre	ambiante	15 W	1h30	1h@550 °C					×	×	×
14	verre	ambiante	15 W	1h30	1h@625 °C					×	×	×

Annexe

Annexe

N°	Substrat	T°C de dépôt	Puissance de plasma	Durée de dépôt	T _a à l'air	T _a <i>in-situ</i>	t _{moyenne}	ρ (Ω·cm)	Bruit	DRX	MEB	AFM
15	verre	ambiante	15 W	1h			201 nm					
16	Al/Cr/verre	ambiante	15 W	1h30				×				
17	Au/Al/Cr/verre	ambiante	15 W	1h30				×				
18	verre	100 °C	15 W	1h30			400 nm	×		×	×	×
19	verre	250 °C	15 W	1h30			400 nm	×	×	×	×	×
20	verre	400 °C	15 W	1h30			400 nm	×	×	×	×	×
21	verre	470 °C	15 W	1h30			400 nm	×	×		×	×
22	verre	400 °C	15 W	1h30		1h30 @400 °C	400 nm	×	×	×	×	×
23	verre	125 °C	15 W	1h30				×				
24	Pt/Si	400 °C	15 W	1h30				×		×	×	×
25	Pt/Si	400 °C	15 W	4h			850 nm	×	×	×		
26	Si/Pt	400 °C	15 W	1h30			340 nm					
27	ZnO dopé Al sur verre	400 °C	15 W	1h30								

Publications et communications

Publications:

- [1] L. Yang, B. Duponchel, R. Cousin, C. Gennequin, G. Leroy, J. Gest, J.-C. Carru, *Structure, morphology and electrical characterizations of direct current sputtered ZnO thin films*, Thin Solid Films 520 (2011) pp. 4712-4716.
- [2] L. Yang, G. Leroy, J. Gest, L.K.J. Vandamme, *1/f noise in ZnO films*, IEEE, doi: [10.1109/ICNF.2011.5994393](https://doi.org/10.1109/ICNF.2011.5994393)

Communications:

- [1] L. Yang, G. Leroy, J. Gest, J.-C. Carru, *Elaboration et caractérisation électrique de couches minces de ZnO*, JNRDM'09 (Journée Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique), 18-20 Mai 2009, Lyon.
- [2] L. Yang, G. Leroy, J. Gest, B. Duponchel, J.-C. Carru, *Effets de la température du dépôt et du recuit post-dépôt sur les surfaces morphologiques de couches minces de ZnO*, JNRDM'10 (Journée Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique), 7-9 Juin 2010, Montpellier.
- [3] L. Yang, B. Duponchel, R. Cousin, C. Gennequin, G. Leroy, J. Gest, J.-C. Carru, *Structure, morphology and electrical characterizations of direct current sputtered ZnO thin films*, E-MRS 2011 Spring meeting IUMRS ICAM 2011 & E-MRS/MRS Bilateral conference on energy, 9-13 Mai 2011, Nice.
- [4] L. Yang, B. Duponchel, R. Cousin, C. Gennequin, G. Leroy, J. Gest, J.-C. Carru, *Influence du traitement thermique in-situ sur les propriétés structurales, morphologiques et électriques de couches minces de ZnO*, JNRDM'11 (Journée Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique), 23-25 Mai 2011 Paris, ISSN 1774-0290 pp. 195-198.
- [5] G. Leroy, L. Yang, J. Gest, L.K.J. Vandamme, *Research on the properties of ZnO films by 1/f noise measurement*, JMC13 (13^{èmes} Journées de la Matière Condensée), 27-31 Août 2012, Montpellier.

Résumé

Ce mémoire concerne un ensemble d'élaboration et de caractérisations de couches minces à base de ZnO par la pulvérisation cathodique en continu.

L'étude structurale montre que le traitement thermique lors du dépôt et post-dépôt à l'air ont une influence similaire sur l'augmentation de la taille de cristallites jusqu'à une température de 250 °C. A partir de cette température critique, la taille des cristallites continue à augmenter en fonction de la température de recuit, alors qu'elle diminue légèrement avec la température de dépôt. L'étude morphologique montre que le traitement thermique lors du dépôt a une influence plus marquée sur la rugosité que celui à l'air de l'ambiante à 470 °C.

En fonction de la température de dépôt la résistivité électrique en continu diminue lorsque celle-ci augmente. Ce phénomène est directement lié à la qualité de la structure cristalline des films. A l'inverse, le recuit post-dépôt à l'air rend le film plus résistif. La deuxième partie de ce travail porte sur des mesures de bruit en $1/f$. Nous montrons que le bruit est très sensible à la température de dépôt et à l'orientation des cristallites dans le matériau. Le bruit obtenu dans le sens transversal est plus élevé que celui obtenu dans le sens longitudinal. De plus, le bruit mesuré en présence de lumière peut être beaucoup plus élevé. Par un modèle simple, nous avons montré que ce phénomène est relié à la photoconductivité et à la présence de défauts en surface du matériau.

Enfin une technique photothermique par radiométrie infrarouge a été utilisée pour effectuer une caractérisation thermophysique du matériau. Cette technique permet de déterminer les paramètres optiques et thermiques de l'échantillon. Une étude théorique de l'évolution du signal photothermique en fonction de la fréquence de modulation a permis de mettre en évidence les conditions dans lesquelles on peut mesurer ces paramètres avec précision.

Mots clés : ZnO, couche mince, pulvérisation cathodique en continu, structurale, morphologique, électrique, bruit en $1/f$, optique, thermique.

Summary

This memory relates to prepare and study the direct current sputtered ZnO thin films.

The structural analysis shows that the heat treatments during the deposition and after deposition in air have the similar influence to increase the grain size until 250 °C. From this critical temperature, the grain size increases when the annealing temperature increases, while it decreases slightly with increasing deposition temperature. The morphology study shows that the deposition temperature has a more significant influence on the surface roughness than that in air from room temperature to 470 °C.

The electrical resistivity decreases when the deposition temperature increases, which could be mainly due to the quality of the crystalline structure. On the contrary, the annealing in air after deposition degrades the film electrical resistivity. The second part of the electrical study is the $1/f$ noise measurement. The results show that the noise is very sensitive to the deposition temperature, which influence directly the samples crystal structure. The value measured in different directions, parallel or perpendicular to the growth orientation, are different. Furthermore the noise density could be much higher under UV illumination, which is explained by a developed model based on the film photoconductivity and the defects in the material.

The photothermal infrared radiometry has been used to analysis the material thermophysical characterization. This technique permits to determine the optical and thermal parameters of the sample. The theoretical study of the photothermal signal evolution as a function of the modulated frequency has shown the conditions where the parameters could be measured accurately.

Keywords: ZnO, thin film, direct current sputtering, structural, morphology, electrical, $1/f$ noise, optical, thermal.

