

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par

BELFRAK FOUZIA

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Physique des matériaux

Sujet :

***Etude de la photoluminescence du ZnO
déposé sur divers substrats par pulvérisation
cathodique assisté d'un magnétron.***

Soutenu le 25 Juin 2018

Devant le jury:

Dr	K. Hadji	M.C.B	Président	U. Tiaret
Dr	DJ. Senouci	M.C.B	Examineur	U. Tiaret
Dr	N.Ould Hamadouche	M.C.A	Directeur de Mémoire	U. Tiaret

Remerciements

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer ce mémoire laboratoire à l'Université UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN – TIARET.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse

Dr OULDHAMADOUCHE Maître de conférences, qui a dirigé ce travail Il a été pour moi un guide efficace et je lui dois beaucoup pour les précieux conseils qu'il m'a donné, en particulier lors de la lecture critique de mon manuscrit. Je lui adresse tous mes sincères respects pour son professionnalisme, sa disponibilité, sa patience et sa grande gentillesse.

Je remercie, Dr HADJI Maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun, et d'avoir présider le Jury de ce mémoire de master.

Mes remerciements sont aussi adressés à Dr. SENOUCI, maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun, de m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury de ce travail.

Je remercie très sincèrement ma chère mari R. BOULABNANE et mes chères amies.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

*A mes parents et mon mari qui ont sacrifiés
pour moi, Pour tout leur soutien qu'ils m'ont
toujours Témoigné et leur dévouement pour que je
réussis dans mes études et ma vie.*

A mon frère et mes sœurs, et à tous les membres de ma famille.

ZnO : l'oxyde de zinc
MWCNTS: des multifeuillets des nanotubes de carbone
AlN : nitrure d'aluminium
DC : courants continue
RF : radiofréquence
TCO : les oxydes transparents
Eg : l'énergie de gap
DEL : diode laser
FET : transistor à effet de champ
UV : ultra violet
NBE: transition bande- bande
PL : photoluminescence
 α, β, γ : des angle
NTC: nanotube de carbone
DRX : diffraction des rayons x
 d_{hkl} : distance interarticulaire
hkl : les andice de miller
 θ : demi- angle de déviation
n : nombre de réflexion
 λ : longueur d'onde
D : taille des grains
LMH : largeur mi-hauteur
MET: microscope électronique à balayage
BC : bande de conduction
BV: Bande de valence
VD : pulvérisation cathodique
PLD : disposition d'ablation laser
 α : proportion de particule
 $\langle E_c \rangle$: moyenne d'énergie cinétique

M : la masse

K : constant de Boltzmann

T : la température

V : la vitesse

Ar : Argon

He : Hélium

Ni : Nickel

Chapitre I

Table I.1. Propriétés physique du ZnO de structure wurtzite

Figure I.2: Représentation schématique de la structure cristalline du ZnO : (a) Rocksalt

(b) Zinc blend, and (c) hexagonal (wurtzite).

Figure I.3: Structure cristalline du nitrure d'aluminium.

Figure I.4: Diagramme de bande à gap direct calculé pour l'AlN hexagonal.

Figure I.5: Structure des NTC : (a) plan de graphène et formalisme utilisé pour caractériser les NTC, (b) différents types de NTC selon leur chiralité, (c) fermeture des NTC.

Figure I.6: Schéma de principe de la photoluminescence.

Chapitre II

Figure II.1: Les interférences des rayons diffusés selon l'angle 2θ , (a) constructives, (b) destructives.

Figure II.2: Schéma du montage θ - 2θ .

Figure II.3: Illustration de la poire de diffusion.

Figure II.4: Schéma d'un MEB.

Figure II.5: Microscope Electronique à Balayage JEOL 7600F.

Figure II.6: Schéma de principe de la photoluminescence.

Figure II.7: Classification des procédés de dépôt de couches minces.

Figure II.8: Schéma du processus de pulvérisation.

Figure II.9: Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique.

Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..10: Représentation schématique d'une cathode magnétron.

Figure II.11: Représentation schématique du procédé magnétron.

Chapitre III

Figure III.1 : Diagramme de diffraction des rayons (DRX) ZnO/Si.

Figure III.2 : Diagrammes DRX du ZnO déposé sur nitrure d'aluminium et Si.

Figure III.3 : Images TEM des films ZnO déposés sur ALN et clichés de diffraction en sélection d'aire (SAED).

Figure III.4 : Images HRTEM des films ZnO déposés sur ALN.

Figure III.5 : Diagrammes DRX du ZnO déposé sur nanotube de carbone.

Figure III.6 : Variation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur de ZnO déposés sur des nanotubes de carbone.

Figure III.7: Image MEB de la surface des différentes épaisseurs du ZnO déposés sur du carbone nanotube.

Figure III.8: Image MEB en section des différentes épaisseurs du ZnO déposés sur du carbone nanotube.

Figure III.9: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/Si.

Figure III.10: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/ALN.

Figure III.11: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/ALN.

Figure III.12: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/MWCNTs.

Figure III.13: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/MWCNTs, ZnO/Si et ZnO/Ni

Table de matière

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I	l'état d'arts
I.1.Introduction.....	4
I.2.L'oxyde de zinc.....	4
I.2.1.Propriété de base.....	5
I.2.2.structure cristalline de ZnO.....	5
I.2.3.Application de ZnO.....	5
I.2.4.Propriétés optiques de nanostructure et filme de ZnO.....	6
I.3.Le matériau ALN.....	6
I.3.1.Structure cristalline d'ALN.....	7
I.3.2. Propriété cristalline d'ALN.....	8
I.4.Les nanotube de Carbone.....	8
I.5.Effets de confinement quantique.....	9
I.6. Photoluminescence.....	10
I.6.1.Intensité	10
I.6.2.Émission d'énergie.....	11

Chapitre II

les techniques des dépôts et de caractérisation

II.1. Techniques de caractérisation de couches minces.....	16
II.1.1. Caractérisations structurales et microstructurales des films.....	16
II.1.1.1. Caractérisations structurales par Diffraction des Rayons X.....	16
II.1.1.1.1. Mode θ - 2θ	17
II.1.1.1.2. Détermination de la taille des cristallites.....	18
II.1.1.2. Caractérisations microstructurales.....	19
II.1.1.2.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	19
II.1.1.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	19
II.1.2. Les mesures de photoluminescence.....	22
II.2. les techniques des dépôts.....	26
II.2.1. Dépôts par vois chimique.....	27
II.2.2. Dépôts par vois physique.....	27
II.2.3. les plasmas.....	28
II.2.3.1. Grandeur caractéristiques des plasmas froids.....	29
II.2.3.2. Plasma chaude.....	29
II.2.3.3. Plasma froids.....	29
II.2.4. Pulvérisation cathodique par plasma.....	30
II.4.1. procédé magnétron.....	31

Chapitre III

Résultats et l'interprétation

III. Introduction.....	38
III.1. Analyse structurale.....	38
III.1.1. Etude de la structure du film mince de ZnO déposé sur Si Par DRX.....	38
III.1.2. Caractérisations des structures hybrides ZnO/ALN et ZnO/MWCNTs.....	39
III.1.2.1.1. Analyse structurale par DRX des structures hybrides ZnO/ALN.....	40
III.1.2.1.2. Analyse structurale par HRTEM des structures hybrides ZnO/ALN.....	41
III.1.2.2.1. Analyse structurale par DRX des structures hybrides ZnO/MWCNTs.....	42
III.1.2.2.2. Analyse structurale par MEB des structures hybrides ZnO/MWCNTs.....	44

III.2.Analyse des propriétés optiques des structures hybrides par photoluminescence.....	46
III.2.1.Mesure de photoluminescence ZnO/ALN.....	46
III.2.2.Mesure de photoluminescence ZnO/MWCNTs.....	48
III.3.Conclusion.....	51

Conclusion générale	52
----------------------------------	----

Introduction générale

L'oxyde de zinc, ZnO, sous sa forme wurtzite, est un semi-conducteur connu depuis le début du vingtième siècle. Ce matériau a connu un fort regain d'intérêt vers les années 2000 dû au fait que les méthodes permettant son élaboration se sont perfectionnées et parce que ses propriétés physiques, mieux comprises de façon théorique, permettent d'envisager des applications variées en optoélectronique (lasers bleus notamment), en spintronique; et de prévoir son utilisation dans les nanotechnologies.

On peut citer de manière non-exhaustive des propriétés piézoélectriques, l'électronique « transparente » pour les revêtements intelligents ou les cellules solaires, les diodes lasers, les afficheurs, les diodes électroluminescentes, et les capteurs chimiques capable par exemple de détecter des gaz ou des molécules biologiques.

ZnO appartient au groupe II-VI des semi-conducteurs. Il possède une large bande interdite, directe, d'énergie $E_g = \sim 3.7$ eV à 300 K. Cet oxyde cristallise presque exclusivement sous forme hexagonale wurtzite de groupe ponctuel C_{6v} ou $6mm$, et de groupe d'espace ou $P6_3mc$. Les paires électrons-trous (excitons) créées dans ZnO ont une énergie de liaison élevée de 60 meV (25 meV dans GaN). Son énergie thermique de 26 meV à la température ambiante permet d'obtenir une émission excitonique suffisante pour de faibles énergies d'excitation.

Ces propriétés excitoniques sont très intéressantes pour les dispositifs tels que diodes électroluminescentes et diodes laser émettant dans l'ultraviolet. De plus la structure cristalline de ZnO possède un grand nombre de défauts d'origine intrinsèque ou extrinsèque qui émettent de la lumière bleue, verte, jaune, orange et rouge. Un autre aspect très prometteur provient de la réduction de taille de la structure. Si la taille des cristallites devient comparable au rayon de Bohr (environ 3 nm pour ZnO) des effets de confinement quantique apparaissent avec pour conséquence un décalage vers le bleu de l'absorption et de l'émission, résultant de l'élargissement de la bande interdite et de l'apparition de niveaux électroniques discrets dans la bande de conduction.

Ce travail aborde également l'étude de composites. En effet, d'autres matériaux de type purement organique, c'est à dire à base de carbone, sont aussi des semi-conducteurs.

Ces matériaux appartiennent à la classe des polymères conjugués et conducteurs qui montrent une riche variété de propriétés technologiques comme l'émission de lumière et la photoconductivité qui les rendent attractifs pour les dispositifs photoélectriques organiques, les diodes électroluminescents organiques (OLEDs), et les lasers.

Les OLEDs sont des candidats prometteurs pour les applications d'affichage car elles présentent de fortes (électro)luminescences, sont faciles à fabriquer par des processus impliquant des solutions déposées par spin-coating et par impression dites « à jet d'encre », avec des matériaux dont la mise forme donne des surfaces actives très fine et flexibles par rapport aux écrans inorganiques, tout ceci à la température ambiante.

Ce travail porte donc principalement sur l'étude de certaines propriétés optiques de nanostructures de ZnO sous forme de films minces.

Le mémoire est divisée en 03 chapitres. Le premier chapitre récapitule certaines propriétés

de ZnO. L'accent est mis sur les défauts de structure de ZnO

Le second chapitre est relativement conséquent. Les appareillages expérimentaux utilisés y sont décrits et les différentes techniques d'élaborations des couches minces

Dans le dernier chapitre, nous avons abordé et détaillé les résultats obtenus sur l'étude des propriétés optiques i) de films minces (quelques centaines de nm) ZnO déposés sur silicium Si(100) avec ou sans couche tampon AlN,

ii) de films minces (500-1500nm) ZnO déposés sur des nanotubes de carbone multi feuillets alignés verticalement par rapport à un substrat Si(100) et on termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Etat d'arts

I.1.Introduction

Les matériaux élaborés sous forme de couches minces ont connu un grand succès au cours des ces deux dernières décennies. Les films minces ont une structure planaire typiquement d'épaisseur inférieure au micron : lorsque leur épaisseur descend au niveau de quelques plans atomiques, des phénomènes physiques nouveaux associés à la nature quantique de ces structures ultraminces apparaissent. Par ailleurs, l'élaboration de structures multicouches, obtenues en alternant des matériaux de nature différente, présente alors des propriétés nouvelles liées aux effets d'interfaces entre couches qui deviennent prépondérant

L'objectif de ce travail portent sur l'étude des structures hybrides d'oxyde du zinc déposés sur des multi feuillets de nanotubes de carbone (ZnO/MWCNTs) et sur des supports de nitrure d'aluminium (ZnO/AlN) obtenues par pulvérisation cathodique réactive (DC : Décharge continue) et (RF : radiofréquence), respectivement, afin d'envisager des applications variées en optoélectronique sur ces structures hybrides.

I.2. L'oxyde du Zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui fait partie de la famille des oxydes transparents (TCO). ZnO, sous sa forme wurtzite, est un semi-conducteur connu depuis le début du vingtième siècle [1]. Ce matériau a connu un fort regain d'intérêt vers les années 2000 dû au fait que les méthodes permettant son élaboration se sont perfectionnées et parce que ses propriétés physiques, mieux comprises de façon théorique, permettent d'envisager des applications variées en optoélectronique (lasers bleus notamment), en spintronique; et de prévoir son utilisation dans les nanotechnologies [2,3].

I.2.1.Propriétés de base de ZnO :

Les propriétés physiques de ZnO sont résumées dans le tableau I.1, basé sur les données glanées sur le ZnO cristallin en volume, c'est à dire sur des monocristaux dont la structure périodique est considérée comme infinie. Il est à noter que lorsque la dimension des matériaux semi-conducteurs se rétrécit sans cesse vers les tailles nanométriques ou d'échelle encore plus petite, certaines de leurs propriétés physiques subissent des changements connus sous l'appellation «effets de taille quantique».

Propriété	Valeur
Structure cristalline	Wurtzite (phase stable à température ambiante.), Zinc blende ou Rocksalt
Paramètres de maille (à 300°K)	Hexagonal Wurtzite
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
Densité	5.606 g/cm ³
Le point de fusion	1975°C
Constante relative diélectrique	8.66
Energie de gap	3.4 eV, direct
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Mobilité des électrons (à 300°K)	200 cm ² /Vs
Masse effective des trous	0.59m ₀
Mobilité des trous (à 300°K)	5-50 cm ² /Vs

Table I.1. Propriétés physique du ZnO de structure wurtzite [4,5].

I.2.3 Structure cristalline de ZnO :

La plupart des composés semi-conducteurs du groupe II-VI cristallisent dans la structure wurtzite soit blende cubique ou hexagonale wurtzite. Dans de telles structures chaque anion est entouré par quatre cations aux sommets d'un tétraèdre, et vice versa. Cette coordination tétraédrique est typique de la liaison covalente sp³, mais ces matériaux ont aussi un caractère substantiellement ionique. ZnO est un composé semi-conducteur possède des structures cristallines de sel gemme (B1), de zinc blende cubique (B3) et wurtzite hexagonale (B4) [3]. Cependant, la structure cristalline wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante par rapport au sel de roche et des structures zinc blende [3,6]. La structure blende de ZnO est stable seulement pour la croissance sur des substrats de structure cubique [7,8]. La structure wurtzite de ZnO a une maille élémentaire hexagonal de groupe d'espace C3v ou P63mc et de paramètres de maille :

$a = b = 0,32495 \text{ nm}$ et $c = 0,52069 \text{ nm}$.

La structure Wurtzite hexagonale ZnO peut être simplement décrite comme un empilement en alternance de plans, le long de l'axe c, avec des ions O⁻² et Zn⁺² en coordination tétraédrique. Chaque O⁻² est entouré par quatre Zn⁺², aux 4 sommets d'un tétraèdre, et vice versa. Cette coordination tétraédrique caractérise les liaisons covalentes avec l'hybridation sp³.

Le thème des défauts de ZnO natifs est un domaine de recherche de plus en plus débattu lors de la dernière décennie car il est difficile de déterminer l'espèce dominante des défauts qui affectent le transport des électrons dans le ZnO, notamment pour les mécanismes de photoconductivité. Les défauts intrinsèques ou natifs sont des imperfections dans le réseau cristallin qui ne concernent que les éléments constitutifs. Il y a donc plusieurs types de défaut dans ZnO comme les lacunes (atomes

manquants sur des positions régulières du réseau), les interstitiels (atomes supplémentaires occupant des interstices dans le réseau) et anti sites (un atome de Zn occupant un site dans le sous-réseau O ou vice versa) [9,10]. Ces défauts peuvent jouer un rôle important dans l'altération des propriétés électriques et optiques du semi-conducteur, affectant le dopage, la durée de vie des porteurs minoritaires et l'efficacité de luminescence, et sont directement impliqués dans les mécanismes de diffusion liés à la dégradation de la croissance du matériau dans les dispositifs potentiels. Ainsi, il est important de comprendre le comportement des défauts ponctuels dans ZnO afin d'envisager des applications réussies de dispositifs semi-conducteurs [9].

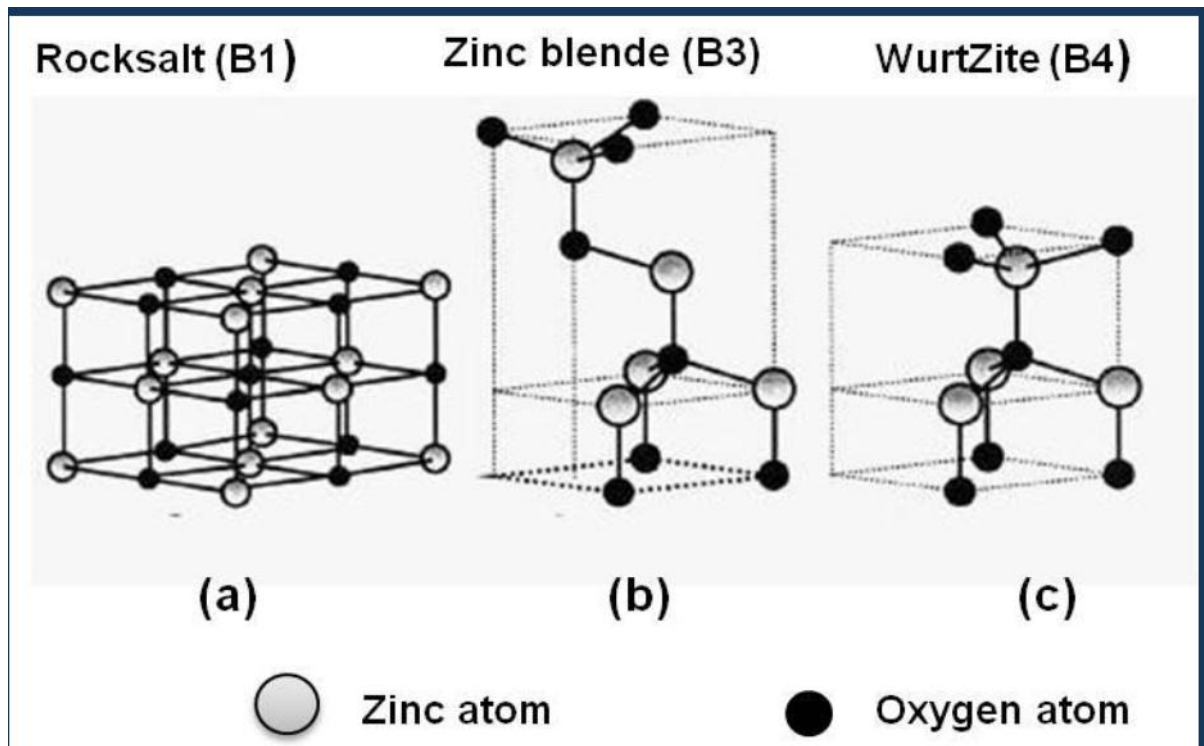


Figure I.2. Représentation schématique de la structure cristalline du ZnO : (a) Rocksalt (b) Zinc blend, and (c) hexagonal (wurtzite)

Il existe énormément de voies de synthèse de l'oxyde de zinc. Sans être exhaustif, quelques méthodes chimiques simples ont été développées telles que les méthodes hydrothermales [11,12], le transport en phase gazeuse [13-14] ou l'utilisation de bains fondus [15]. Chacune de ces méthodes permet l'obtention de nanoparticules. A priori, il ne paraît donc pas difficile d'obtenir un matériau ZnO nano-structuré. Parallèlement, de multiples méthodes physiques de synthèses existent, telles que la pulvérisation radiofréquence (RF) assistée d'un magnétron [16-17], l'épitaxie par jets moléculaires [18-19], l'ablation laser [20-21], le dépôt chimique en phase vapeur [22-23]. Ce ne sont que quelques exemples, l'oxyde de zinc étant un des matériaux les plus étudiés actuellement au monde, plus de 10000 publications lui ont été consacrées en 2009.

Parmi les différentes propriétés de l'oxyde de zinc, les propriétés de luminescence de ce matériau, telle que l'émission spontanée intense à température ambiante associée à une désexcitation excitonique, sont actuellement peu exploitées. Pourtant, l'utilisation de l'oxyde de zinc en

remplacement du nitrure de gallium permettrait d'envisager la production de composants électroniques inorganiques plus « propres » et à priori moins coûteux.

I.2.4. Applications de ZnO

En raison de l'intérêt grandissant pour ce matériau, les nanostructures de ZnO ont été synthétisées par des méthodes simples et accessibles qui permettent d'obtenir des morphologies différentes. Quelques applications utiles de nanostructures de ZnO ont déjà été soulignées en introduction, tout en discutant de l'importance de ce matériau. Les espoirs futurs d'applications qui sont en partie déjà réalisées concernent divers domaines:

- les nanostructures de ZnO formeront un élément important pour la prochaine génération de dispositifs optoélectroniques tels que diodes électroluminescentes (DEL), les diodes laser.
- l'électronique transparente, basée sur la grande bande interdite de ZnO, sous la forme de transistors à effet de champ (FET) ou des transistors transparents en couches minces (TFT ou TTFT, respectivement), qui ne nécessitent pas forcément de jonction Pn.
- L'utilisation de ZnO: Al comme un oxyde fortement conducteur transparent (TCO).
- L'utilisation de ZnO comme un capteur de gaz, en raison de la forte sensibilité de sa conductivité de surface en présence de certains gaz environnants.
- L'utilisation de pointes de nanotubes ZnO en tant qu'émetteurs à effet de champ
- L'utilisation de ZnO pour la piézoélectricité conduit à la fabrication de capteurs de vibrations; de nano-résonateurs qui peuvent être utilisés pour contrôler le mouvement de pointes en microscopie à sonde locale; de nano-générateurs, qui peuvent être utilisés dans la construction de capteurs sans fil, de dispositifs biomédicaux implantables et d'électronique portable. Les nano-générateurs basés sur la piézoélectricité ont le potentiel de convertir l'énergie mécanique, vibratoire, hydraulique en électricité et d'alimenter des nano-dispositifs .10
- L'application dans les cellules solaires.

Il est à noter que 100 000 tonnes par an de ZnO sont déjà utilisées comme additif au béton ou à la gomme des pneus et en plus petites quantités comme additif pour l'alimentation humaine et animale, comme bloqueur UV dans les crèmes soleils, comme anti-inflammatoires dans les crèmes et les onguents, comme pigment blanc dans les peintures et les verres, comme catalyseur. etc.

I.2.5. Propriétés optiques de nanostructures et films minces de ZnO

Dans cette partie, nous allons nous pencher sur ce qui est sans doute l'une des propriétés technologiques les plus importantes des nanostructures semi-conductrices - leur interaction avec la lumière. La capacité d'adapter les propriétés électroniques et optiques des nanostructures en contrôlant leur dimensionnalité, leur taille, et leur composition est principalement responsable du développement

de dispositifs optoélectroniques efficaces à base d'oxyde de zinc (ZnO). ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (3,37 eV à 300 K) capable de former des excitons de haute énergie de liaison (60 meV). Il a été considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour la prochaine génération de diodes électroluminescentes émettant dans l'ultraviolet (UV) et des dispositifs laser. En comparaison avec le GaN, ZnO a des avantages évidents pour des applications

optoélectroniques en raison de la disponibilité des substrats monocristallins, des températures de croissance relativement faibles, et de sa grande énergie d'exciton par rapport à GaN (28 meV). ZnO présente la propriété remarquable d'émettre une forte photoluminescence (PL) à la température ambiante dans la gamme proche UV (luminescence excitonique directe dite NBE) et dans le spectre visible (défauts structurels de ZnO). Ces deux émissions sont en compétition, l'une prévalant toujours sur l'autre suivant la composition du matériau.

En plus de la possibilité de réduire la luminescence de défauts afin d'optimiser l'émission NBE, la capacité d'introduire des défauts spécifiques ouvre la possibilité d'utiliser ZnO dans diverses LED de couleur ou des applications photovoltaïques. En fait, l'intensité relative de ces bandes d'émission dépend du processus de fabrication de nanoparticules de ZnO ou de couches minces de ZnO.

Récemment le dopage de ZnO est apparu comme étant porteur de possibilités considérables. L'azote est l'élément de choix pour être le dopant le plus approprié afin d'élaborer des ZnO semi-conducteurs de type p pour les technologies LED et lasers. Des études approfondies et des progrès impressionnants ont été accomplis vers les 26 compréhensions de la nature de la photoluminescence de nanostructures de ZnO et des couches minces. Beaucoup de techniques de spectroscopie ont été utilisés pour explorer les propriétés optiques de ZnO augmentent.

I.3. Le matériau AlN

Le nitrure d'aluminium AlN est un semi-conducteur à large bande interdite (6,2 eV). C'est un isolant électrique possédant une grande conductivité thermique. L'AlN est également un matériau réfractaire qui présente une bonne résistance à l'oxydation [24,25,26] et à l'abrasion. Sa découverte remonte à 1862 (F. Briegler et A. Geuther) et sa première synthèse a été réalisée en 1877 (J.W. Mallets).

I.3.1. Structure cristallographique d'AlN

L'élaboration de films d'AlN nous conduit à étudier les principales caractéristiques de ce matériau et notamment sous sa forme massive. Avant d'envisager sa synthèse par pulvérisation cathodique magnétron, il est intéressant de lister les données relatives à ce produit. Néanmoins, il faut faire extrêmement attention au fait que les caractéristiques du nitrure d'aluminium à l'état massif sont déterminées à l'équilibre thermodynamique, contrairement au film, de faible épaisseur (quelques micromètres), élaboré hors équilibre thermodynamique.

Le nitrure d'aluminium est un composé III-V très stable sous sa forme stœchiométrique, même à haute température, cette stabilité étant obtenue grâce à une forte énergie de liaison (11,5 eV). AlN présente deux structures cristallines : une structure Würtzite (hexagonale) et une structure Zinc Blende (cubique). La structure thermodynamiquement stable est la phase hexagonale.

Dans des conditions normales de pression et de température, le nitrure d'aluminium cristallise sous la forme hexagonale de type würtzite, appartenant au groupe P63mc. Les paramètres de maille hexagonale sont $a = b = 3,1114 \text{ \AA}$ et $c = 4,98 \text{ \AA}$ (Fiche JCPDS 76-0702), $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ (Figure 1)

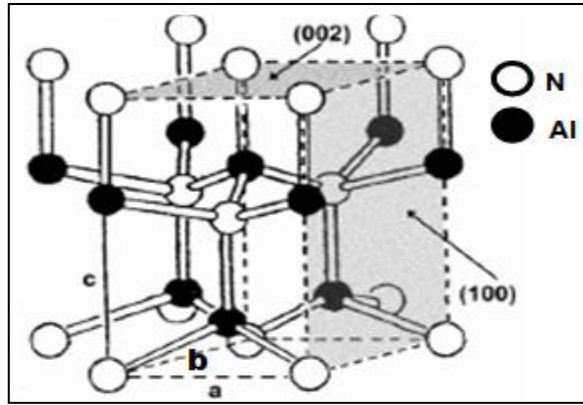


Figure I.3. Structure cristalline du nitrure d'aluminium [27].

I.3.2. Propriétés optoélectroniques

Le nitrure d'aluminium AlN est un matériau semi-conducteur à grand gap (type III-V). Il possède une structure de bande à gap direct de 6,2 eV [28]. Le gap est direct car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont tous les deux situés au centre de la zone de Brillouin (Figure I.4). Au voisinage de ce point, la bande de conduction est unique alors que la bande de valence se divise en trois bandes (effets du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite). Les trois types de trous correspondant à ces trois bandes peuvent donc interagir avec la bande de conduction pour former des excitons. L'énergie du gap de nitrure d'aluminium est très importante comparée à celles des autres semi-conducteurs.

Le nitrure d'aluminium est donc un matériau isolant de forte résistivité. Ses valeurs de résistivité indiquées dans la littérature sont comprises entre $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K; elles dépendent des conditions de fabrication [29].

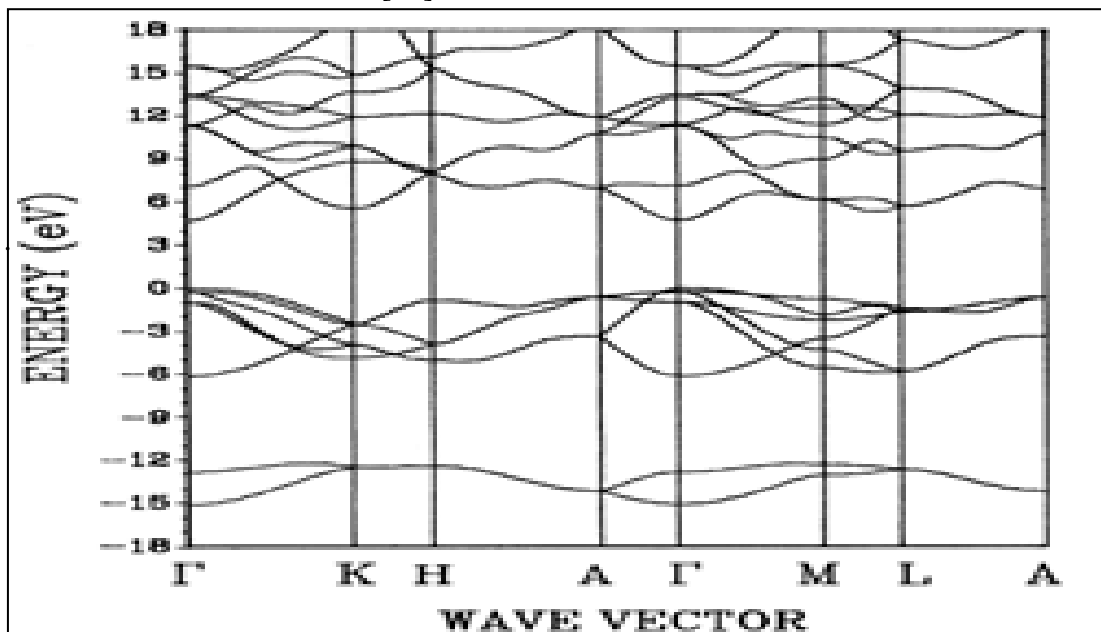


Figure I.4. Diagramme de bande à gap direct calculé pour l'AlN hexagonal [28].

I.4. Les nanotubes de carbone :

La structure des NTC (Fig I.5) correspond à un plan de graphène, constitué d'atomes de carbone en hybridation sp^2 et organisés en forme d'hexagones, enroulé sur lui-même selon un axe variable, caractéristique du nanotube (Fig I.5.a et I.5.b). Il est fermé à ses extrémités par des demi-fullerènes, constitués de pentagones de carbone (Fig I.5.c).

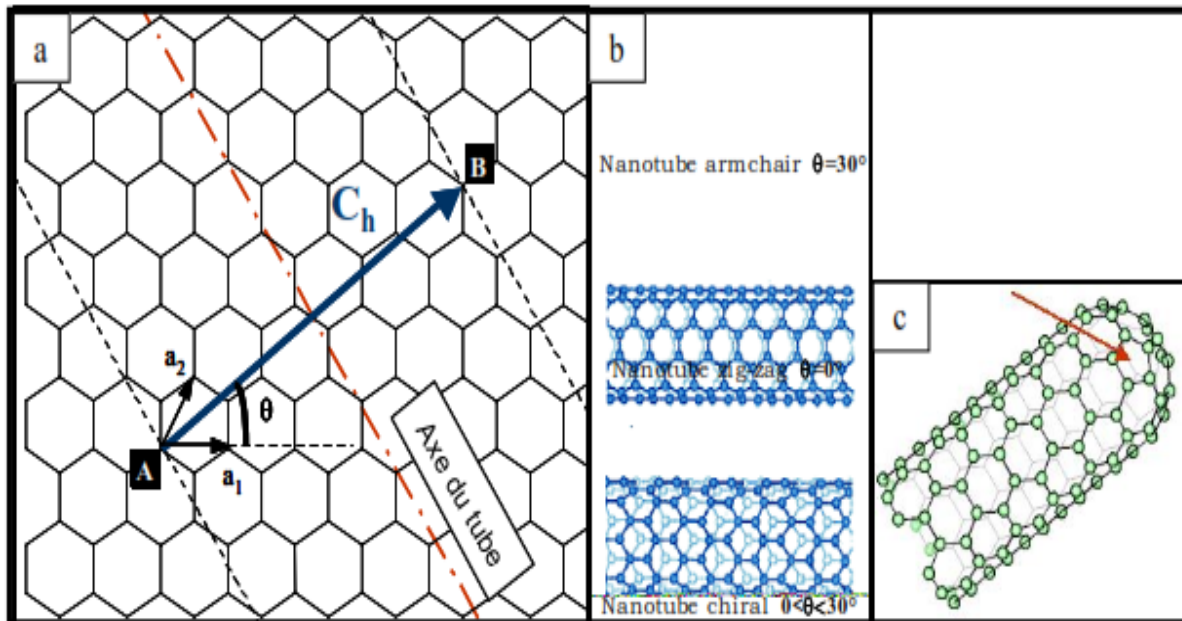


Figure I.5. Structure des NTC : (a) plan de graphène et formalisme utilisé pour caractériser les NTC, (b) différents types de NTC selon leur chiralité, (c) fermeture des NTC [31].

Comme le montre la figure 1a, chaque NTC est caractérisé par son vecteur chiral (C_h), défini par ses coordonnées entières (n, m) dans la base des vecteurs primitifs du graphène (a_1, a_2). Ce vecteur caractérise à la fois la direction d'enroulement du plan de graphène (θ), qui permet de distinguer 3 types de nanotubes (Fig I.5.b) [Dresselhaus92], et le diamètre du nanotube (d).

I.5. Effet de confinement quantique

Les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs sont généralement déterminées par des transitions électroniques dans le matériau et les effets de diffusion/émission de lumière. Les électrons et les trous sont créés par excitation lumineuse dans les semi-conducteurs et s'associent sous forme d'excitons, résultant de paires électron-trou liées par interactions de Coulomb. Ainsi, la nature des propriétés [27] optiques des semi-conducteurs peut être comprise en étudiant les propriétés des excitons.

La distance entre l'électron et du trou dans un exciton est appelé rayon de Bohr de l'exciton (a_B). Le rayon de Bohr typique d'un exciton dans un semi-conducteur est de quelques nanomètres. Dans les semi-conducteurs en volume, l'exciton peut se déplacer librement dans toutes les directions,

tandis que dans les boîtes quantiques (« quantum dots ») l'exciton ne peut pas se déplacer librement dans n'importe quelle direction. Lorsque la taille d'un nanocristallin semi-conducteur est réduite au même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l'exciton du matériau cristallin infini, c'est à dire à quelques nanomètres, les effets de confinement quantique se produisent et les propriétés optiques des excitons sont modifiées. Ces effets ont été observés par Berry et Brus pour des nanocristaux semi-conducteurs de taille réduite dans les dispersions colloïdales. Ces effets sont liés à l'augmentation de la bande interdite lorsque la taille des particules diminue, ce qui provoque un décalage vers le bleu des bandes d'absorption et d'émission.

Puisque le confinement quantique affecte la structure de bande électronique des semi conducteurs, il est prévisible que les propriétés de photoluminescence des petites particules seront modifiées.²⁸

I.6. Photoluminescence transitoire

Les spectres transitoires PL de nanoparticules de ZnO ont été mesurés afin d'étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur l'émission. Toutes les nanoparticules présentent les deux bandes d'émission distinctes déjà décrites auparavant:

Le pic UV correspondant à la bande d'émission de l'exciton libre, et une bande d'émission large dans la région visible du spectre attribué à des défauts ponctuels intrinsèques, tels que les lacunes d'oxygène.

I.6.1. Intensités

Tout d'abord, l'observation la plus importante est que l'intensité relative de ces deux bandes d'émission transitoire dépend de la taille des nanoparticules. Nous avons rapporté dans une figure les rapports d'intensité des ces deux bandes en fonction de taille des particules. La bande PL « verte » culminant autour de 520-550 nm croit fortement avec la réduction de taille. Cet effet va de pair avec l'augmentation de la surface spécifique résultant de la diminution de la surface de particules individuelles.

I.6.2. Emission d'énergie

Nous pouvons voir un décalage de bleu vers du pic de PL UV (NBE), qui est déplacé de 399 à 370 nm avec la réduction de taille. Le décalage de bleu s'explique naturellement par le confinement quantique qui écarte les niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence, entraînant un décalage de bleu de l'énergie de transition quand la taille des nanoparticules diminue.

Références :

- [1] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt, *Physica Status Solidi (b)* 247 .1424-1447. 2010.
- [2] M. Schumm, Julius-Maximilians-University ,Wurzburg, Allemagne. 2008.
- [3] U.Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [4] J.G. Lu, Z. Fan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 ,1561-1573.
- [5] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 293–340.
- [6] J.M. Recio, M.A. Blanco, V. Luana, R. Pandey, L. Gerward, J.S. Olsen, *Physical Review B* 58 (1998) 8949.
- [7] D. Elizabeth Pugel, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2220.
- [8] A. Ashrafi, C. Jagadish, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 071101.
- [9] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
- [10] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011) 034302.
- [11] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, *Journal of Crystal Growth* (2000),
214/215, 72.
- [12] N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, *Journal of Crystal Growth* (2001), 229, 98.
- [13] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Solid State Communications* (1998), 105, 399.
- [14] M. Shiloh, J. Gutman, *Journal of Crystal Growth* (1971), 11, 105.
- [15] J. Nause, *III-Vs Review* (1999), 12, 28.
- [16] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, S. Takata, *Journal of Crystal Growth* 1992, 117, 370.
- [17] G. Mayer, M. Fonin, U. Rudiger, R. Schneider, D. Gerthsen, N. Janssen, R. Bratschitsch, *Nanotechnology*(2009), 20, 075601.
- [18] C. Wang, Z. Chen, H. Hu, D. Zhang, *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)*
(2009), 404, 4075.
- [19] X.-d. Yang, J.-w. Zhang, Z. Bi, Y.-n. He, X. Hou, *Guangzi Xuebao* 2008, 37, 485.
- [20] X. Q. Wei, Z. Zhang, Y. X. Yu, B. Y. Man, *Optics & Laser Technology* 2009, 41, 530.

- [21] S. Christoulakis, M. Suhea, M. Katharakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, G. Kiriakidis, *Reviews on Advanced Materials Science* 2005, 10, 331.
- [22] X. Sun, H. Zhang, J. Xu, Q. Zhao, R. Wang, D. Yu, *Solid State Communications* 2004, 129, 803.
- [23] A. N. Red'kin, Z. I. Makovei, A. N. Gruzintsev, S. V. Dubonos, E. E. Yakimov, *Inorganic*
- [24] T. Goto, J. Tsuneyoshi, K. Kaya, T. Hirai, *Journal of Materials Science* 27 (1992) 247-254.
- [25] Y. Casaux, A. Dollet, F. Sibieude, R. Berjoan, *Le Journal de Physique IV* 08 (1998) 249-256.
- [26] A. Dollet, Y. Casaux, M. Matecki, R. Rodriguez-Clemente, *Thin Solid Films* 406 (2002) 118-131.
- [27] X. H. Xu, H. S. Wu, C. J. Zhang, Z. H. Jin, *Thin Solid Films* 388 (2001) 62-67.
- [28] Y. N. Xu, W. Y. Ching, *Physical Review B* 48 (1993).
- [29] V. Soukhoveev, O. Kovalenkov, V. Ivantsov, A. Syrkin, A. Usikov, V. Maslennikov, V. Dmitriev, *Phys. Stat. Sol.* 3 (2006) 1653-1657.

Chapitre II

Techniques de dépôts et de caractérisations

II.1 Techniques de caractérisation de couches minces

Dans cette partie nous allons faire un bref descriptif des techniques et équipements de caractérisation du plasma et de couches minces qui sont utilisés durant cette étude. Cette partie a pour objectif de rappeler la mise en œuvre et les principaux renseignements que l'on peut obtenir à partir de ces caractérisations.

II.1.1 Caractérisations structurales et microstructurales des films

II.1.1.1 Caractérisations structurales par Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (roches, cristaux, minéraux, pigments, céramique. . .). En effet, cette méthode permet de différencier entre les structures cristallines et amorphes, et de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute mais une forme de cristallisation différente. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

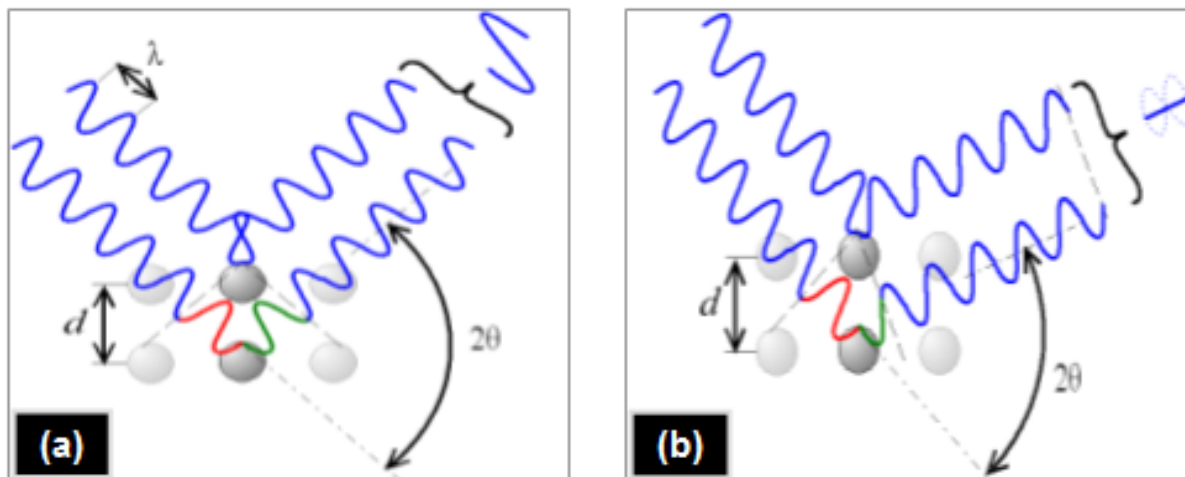


Figure II.1: Les interférences des rayons diffusés selon l'angle 2θ , (a) constructives, (b) destructives.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives

ou destructives (Figure II.1.). Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915), Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1.})$$

Avec :

d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

II.1.1.1.1. Mode θ - 2θ

La configuration que nous avons utilisée de manière systématique est du type Bragg-Brentano (θ - 2θ) classique (Figure II.2). Quand l'échantillon fait un angle $\theta_{B(hkl)}$ par rapport au faisceau incident, les cristallites dont les plans (hkl) sont parallèles à la surface vont vérifier la loi de Bragg et la diffraction va s'opérer dans la direction $2\theta_{B(hkl)}$. L'exploration d'une gamme d'angles incidents θ par rapport au substrat donne la contribution des familles de plans (hkl) en condition de Bragg sous l'angle 2θ . Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg. Le résultat est représenté sous la forme d'un diagramme de diffraction où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

Le diffractomètre utilisé dans cette étude est un appareil Siemens D5000 de géométrie Bragg-Brentano en mode θ - 2θ . Il est équipé d'une source émettant des rayons X (anode en cuivre) utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{cuivre}} = 0,15406\text{nm}$).

Une fente de 1 mm a été placée en amont de l'échantillon, et deux fentes de 1 mm et 0.2 mm en aval.

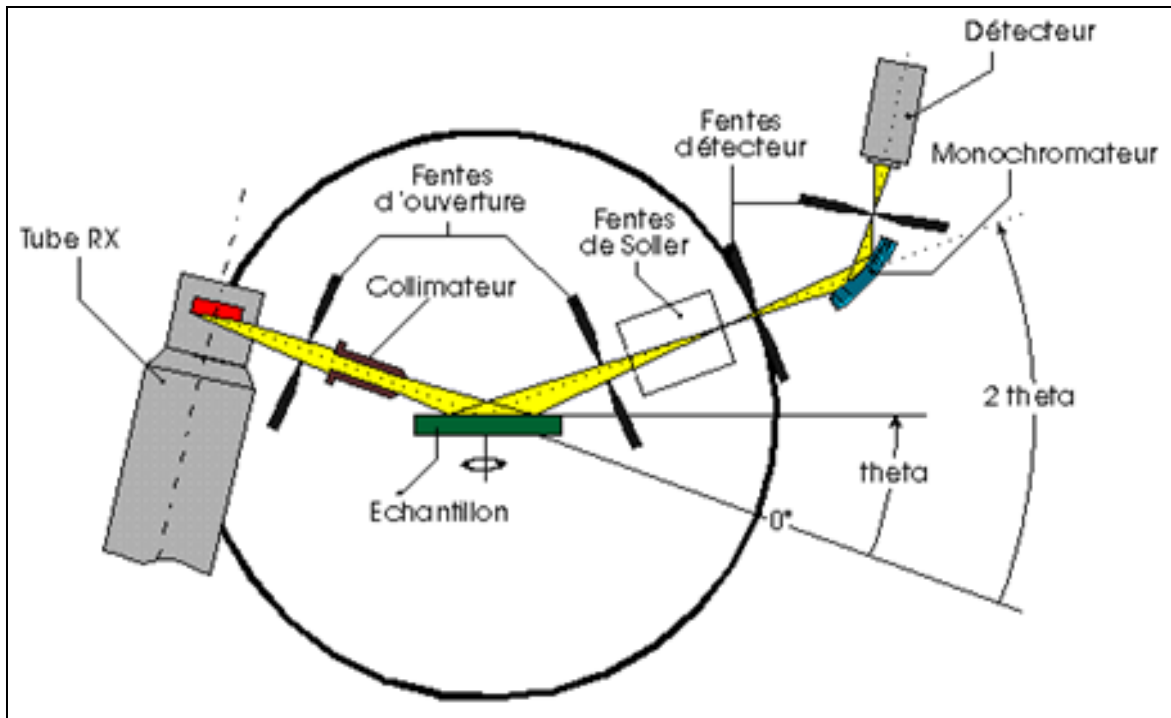


Figure II.2. Schéma du montage θ - 2θ .

II.1.1.1.2. Détermination de la taille des cristallites

La mesure de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X en θ - 2θ , permet également la détermination de la taille des cristallites en utilisant la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{LMH \cdot \cos \theta} \quad (\text{I.1.1.1.2})$$

Où :

D est la taille des cristallites ;

LMH correspond à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ;

λ est la longueur d'onde des rayons X;

θ est l'angle du pic diffractant en θ - 2θ .

II.1.1.2. Caractérisations microstructurales

II.1.1.2.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) a été utilisée pour les analyses de la microstructure de quelques échantillons en haute résolution : HRTEM (pour High Resolution Transmission Electron Microscopy). Les observations en HRTEM ont été réalisées au Centre de Micro-Characterisation (CMC) de l'IMN par Nicolas Gautier. L'appareil d'analyse utilisé est de type Hitachi HF 2000 utilisant un canon à émission de champ, et une tension d'accélération des électrons de 300 kV.

II.1.1.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certains rayonnements (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, RX). Différents détecteurs permettent d'analyser ces rayonnements pour reconstruire une image de la surface et déterminer la présence des éléments dans la zone analysée.

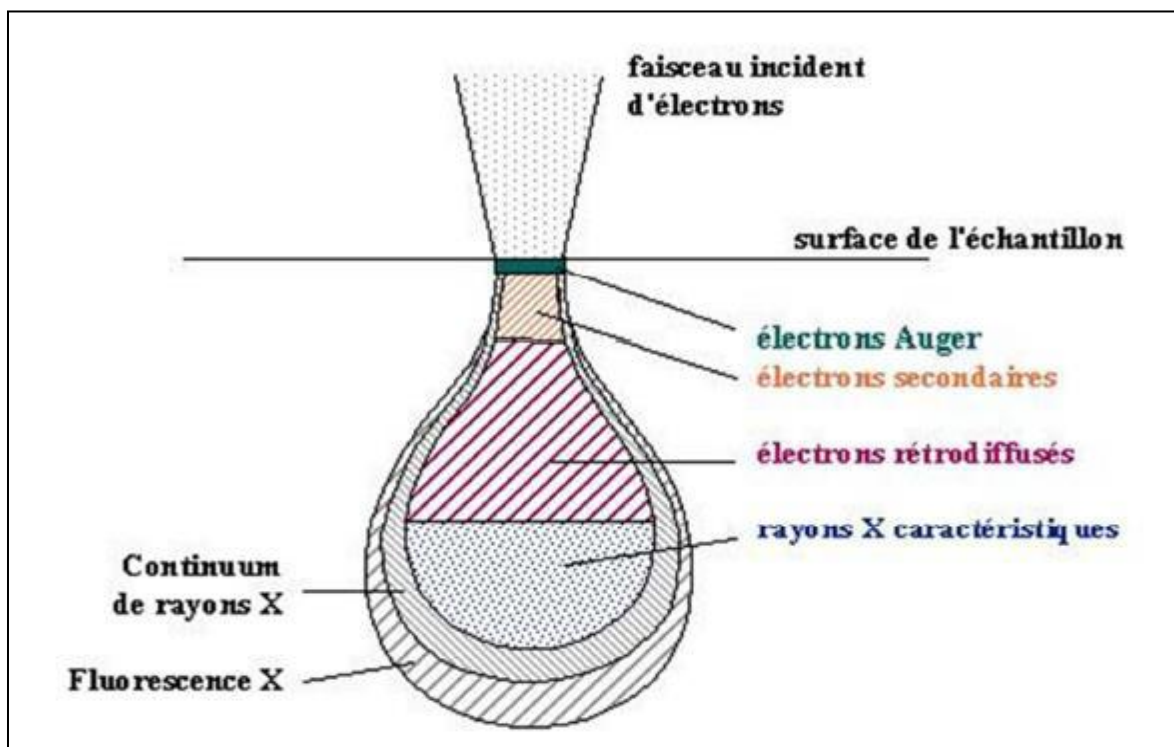


Figure II.3. Illustration de la poire de diffusion

Un faisceau d'électron (Figure II.3) vient frapper la surface de l'échantillon et un spectre de particules et de rayonnement sont émis incluant des électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Les électrons secondaires sont des électrons de basse énergie. Ils ont

été éjectés de l'orbite-K d'un atome de l'échantillon par une dispersion inélastique du faisceau d'électron. Ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 100Å et ils donnent des informations sur la topographie de surface.

Les électrons rétrodiffusés ont une plus haute énergie, proche de celle du faisceau d'électron primaire. Ceux-ci sont des électrons du faisceau qui ont réagi élastiquement avec les atomes de l'échantillon. Ils proviennent d'une profondeur plus importante de la cible.

Les rayons X sont émis lorsque le faisceau d'électrons éjecte un électron des couches profondes, ainsi un électron des couches supérieures vient remplir cette lacune et perd donc de l'énergie. La désexcitation se produit avec émission de rayons X. Ces rayons X sont utilisés pour identifier la composition chimique et l'abondance des éléments dans l'échantillon. Il est possible d'obtenir une cartographie d'un élément dans une couche superficielle d'environ 1 µm d'épaisseur.

Un MEB est essentiellement (Figure II. 4) composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon sous vide.

La morphologie et composant chimique des couches minces a été analysé par l'appareille de JEOL 7600F de l'IMN (Figure II.5) combine deux technologies éprouvées - une colonne d'électrons semi-en-lentilles des détecteurs et une in-the-lentille de champ Schottky émission gun - pour offrir une résolution ultra-haute avec une large gamme de courants de sonde pour toutes les applications (1pA à plus de 200 nA). Les offres JSM-7600F vrai 1.000.000 grossissement X avec une résolution de 1 nm et une stabilité inégalée, ce qui permet d'observer la morphologie fine couche de nanostructures.

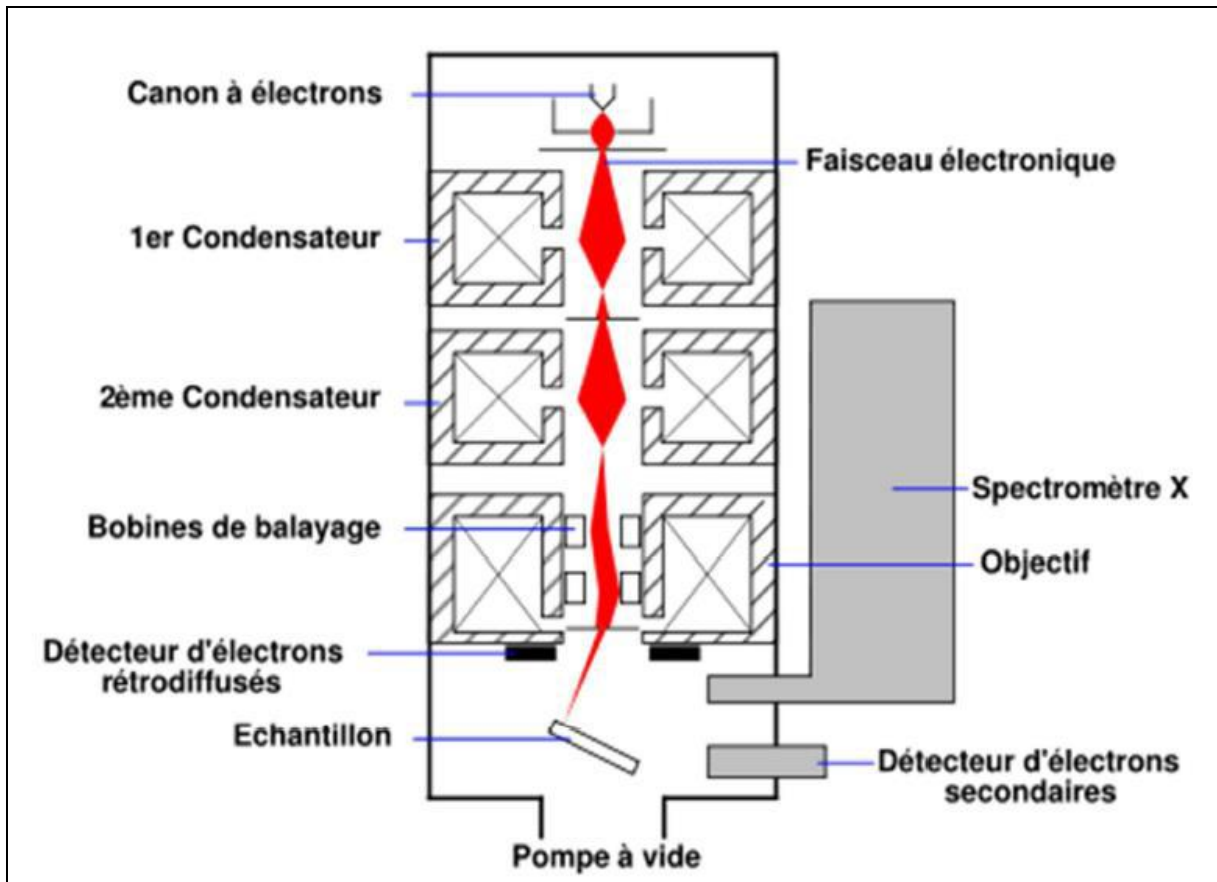


Figure II.4. Schéma d'un MEB

La JSM-7600F intègre avec succès une série complète de détecteurs pour les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, EDS (EDX), WDS, EBSD, ... Il s'agit d'un MEB haut de la ligne-pour la nanotechnologie, la science des matériaux, la biologie, la cryo-microscopie, la lithographie et l'analyse de composition et de structure. La chambre de grand spécimen peut accueillir un échantillon de 200 mm de diamètre.



Figure II.5. Microscope Electronique à Balayage JEOL 7600F

II.1.2.3. Les mesures de photoluminescence

La photoluminescence est le moyen par lequel les électrons émettent de la lumière lorsqu'ils se trouvent dans des états excités en énergie et tendent à revenir vers leur état initial (Figure II-20). Dans la pratique, on excite un matériau avec de la lumière dont l'énergie est supérieure au band-gap du matériau et on enregistre le spectre du rayonnement émis par le matériau. Les électrons se trouvant dans un état excité tendent à retourner vers leur état initial en perdant de l'énergie. Ils peuvent le faire de deux manières différentes :

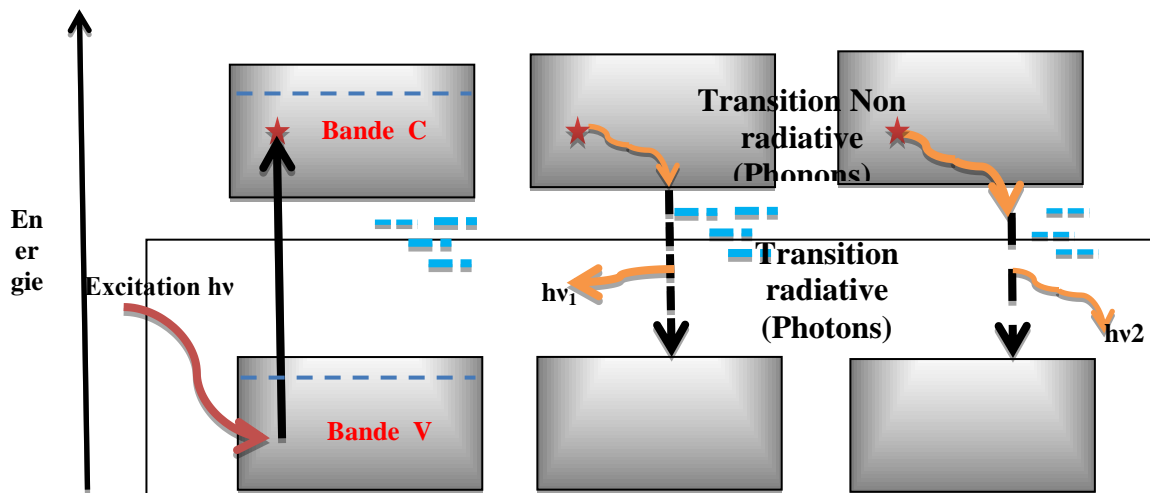
Par transition non-radiative : les électrons perdent de l'énergie en interagissant avec le réseau cristallin (création de phonons). Par transition radiative : les électrons perdent de l'énergie en émettant des photons dont l'énergie est égale à la différence entre le niveau initial et le niveau final. La majeure partie du rayonnement émis provient généralement de la transition directe BC-BV, par suite l'énergie des photons émis correspond à la valeur du gap. La présence de niveaux énergétiques situés dans le gap électronique va induire des relaxations d'énergie plus faibles, c'est-à-dire une émission de photon de plus basse énergie.

Le but des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et d'essayer de déterminer leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du système.

La procédure de mesure est faite sous ces conditions:

Une lampe Xénon source d'une lumière avec une puissance de sortie de 500W, émet des radiations dans la gamme spectrale s'étalant de 200 à 1500 nm avec une intensité maximale entre 250 et 600 nm. Le choix de la longueur d'onde utilisée en photoluminescence est très important et dépend du gap du matériau étudié. Dans notre étude de la photoluminescence de ZnO, nous avons utilisé un laser Hélium émettant à une longueur d'onde de 325 nm (laser UV), cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du band-gap de ZnO (367 nm).

Le matériau à analyser est placé sous le microscope laser. Les électrons du matériau se trouvent alors excités. Il s'ensuit plusieurs étapes de désexcitation qui peuvent conduire à l'émission de photons. La géométrie utilisée pour l'étude de la photoluminescence est telle que seul le rayonnement émis perpendiculairement à la surface du matériau est analysé ;



Les mesures ont été réalisées au passage à travers la surface de l'échantillon.

Le rapport de bruit d'un rapport de 4000. Le moduleur de l'appareil permet un petit changement de l'excitation de la source.

Toutes les expériences de photoluminescences abordées dans ce travail ont été réalisées à l'aide

- d'un système laser femtoseconde (Spectra Physics Hurricane X),
- de systèmes à excitation continue : configurations Raman laser avec des excitations 363 nm (T64000 Jobin-Yvon) et 325 nm (Renishaw Invia Raman microscope, Université de Warwick),
- d'un fluorimètre Jobin-Yvon Fluorolog équipé d'une lampe au xénon (500 W).

Le spectre d'émission de ZnO contient deux bandes. Le maximum de la bande

d'émission relativement intense et étroite dans le spectre UV est situé à environ 363 nm pour les plus faibles tailles de particules et sa position varie en fonction de la morphologie. Cette bande peut être attribuée à la bande d'émission des transitions du bord de bande dans les nanoparticules de ZnO.

Une bande d'émission plus large est observée dans la partie visible du spectre (vers 535 nm). Ce pic large est vraisemblablement dû à l'émission de lacunes ou de défauts qui sont intrinsèques à la plupart des méthodes de synthèse.

II.2. Les techniques de dépôt

Dans cette partie nous présentons les méthodes les plus communément utilisées pour réaliser le dépôt de films minces. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement de faire une synthèse générale des principaux procédés de dépôt de couches minces.

La réalisation de couches minces consiste à déposer un matériau sur un substrat à partir d'un ou plusieurs précurseurs. L'état physique dans lequel le précurseur se trouve et la manière dont il est transféré sur le substrat permet de différencier les divers procédés. Les dépôts en couches minces sont ainsi classés suivant deux grands groupes, à savoir les dépôts par voie chimique et les dépôts par voie physique (figure II.2).

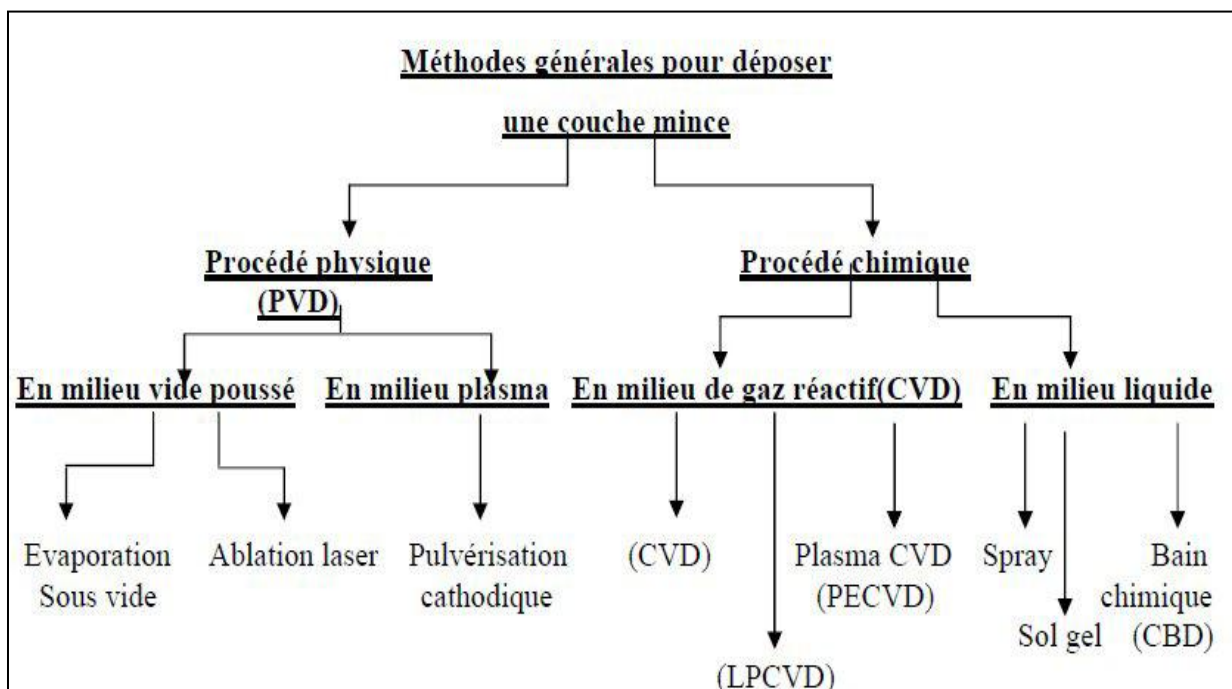


Figure II.7. Classification des procédés de dépôt de couches minces.

II.2.1 Dépôts par voie chimique

Les dépôts par voie chimique font intervenir des réactions en phase gazeuse telles que : le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition CVD) [1] et l'épitanie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [2], tandis que pour les méthodes en phase liquide CSD (Chemical Solution Deposition), on peut citer les méthodes spray pyrolyse [3-4], sol-gel [5-6], spin-coating [7] et dip-coating [8], qui emploient des solutions comme précurseurs.

- Les procédés CSD désignent les techniques d'élaboration de couches minces à partir de matériaux en solution, la méthode la plus couramment utilisée étant la voie sol-gel. Cette technique consiste à obtenir une phase solide à partir de précurseurs liquides. Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc.) en solution, soit des composés moléculaires (acétates, etc.) dissous dans un solvant approprié. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse complète du sol mène à un gel qui après dessiccation conduit à un film solide, qui peut ensuite être transformé par un traitement thermique approprié. La solution hydrolysée est déposée par dip ou spin coating à la surface d'un substrat.
- La technique CVD permet le dépôt d'un film solide sur un substrat chauffé via une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse. Le principe de la méthode est assez simple : les précurseurs liquides sont vaporisés puis transportés par un gaz porteur (azote, argon...), les précurseurs gazeux directement injectés dans la chambre de réaction où sont réalisées la décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt à la surface du substrat. La synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance.

II.2.2. Dépôts par voie physique

Les dépôts par voie physique font tous intervenir des précurseurs solides qui sont transférés en phase vapeur sur le substrat. Les principales techniques sont la PLD (Pulsed Laser Deposition : Ablation laser en français) et la PVD (Physical Vapor Deposition).

La technique PLD consiste à irradier le matériau-cible par un faisceau laser focalisé : une plume du matériau vaporisé est formée et va ensuite se condenser à la surface d'un substrat chauffé. Cette technique de dépôt de couches minces est de plus en plus utilisée pour le dépôt de céramiques. Elle permet la réalisation de couches minces d'un grand nombre de matériaux complexes à plusieurs éléments (ferroélectriques, semi-conducteurs, etc.) avec une bonne maîtrise de leur composition chimique. Le laser le plus utilisé est de type Kr F à 248 nm.

La technique PVD consiste à pulvériser avec des ions lourds une cible constituée du matériau ou d'un ou plusieurs éléments du matériau que l'on souhaite déposer. Les particules ainsi arrachées de la cible vont former le dépôt ou le film. Les ions (généralement Ar^+) sont issus d'un plasma basse pression généré par une tension appliquée entre la cible et le substrat.

Le Tableau II.2.2. présente les avantages et les inconvénients des principales techniques de dépôt de couches minces, ainsi que leur domaine d'application

Procédé	Méthode	Avantages	Inconvénients	Application
Chimique	CSD	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle de la stœchiométrie - Mise en œuvre simple - Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite plusieurs itérations - Pas d'applications industrielles 	Recherche
	CVD	<ul style="list-style-type: none"> - Dépôt sur des surfaces irrégulières - Maîtrise de la stœchiométrie - Bonne reproductibilité - Compatible CMOS 	<ul style="list-style-type: none"> - Très coûteuse - Température de dépôt élevée - Précurseur difficile à maîtriser 	Industrie
Physique	PLD	<ul style="list-style-type: none"> - Bon transfert de la stœchiométrie - Mise en œuvre simple - Cristallisation des dépôts in-situ 	<ul style="list-style-type: none"> - Problème d'uniformité en épaisseur - Peu d'applications industrielles - Vitesse de dépôt faible 	Recherche
	PVD	<ul style="list-style-type: none"> - Compatible CMOS - Bonne reproductibilité - Uniformité en épaisseur 	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle de stœchiométrie si optimisation 	Industrie

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..1.Comparaison des différentes méthodes de dépôt.

Pour effectuer une évaluation du matériau et des études de faisabilité, toutes les techniques d'élaboration physiques et chimiques sont envisageables. Par contre, pour des travaux de recherche et de développement menés sur des équipements industriels, les techniques les plus adaptées restent la CVD et la PVD.

Le procédé PVD utilisé dans cette étude pour le dépôt des couches minces d'oxyde de Nickel et d'oxyde du Zinc, est la pulvérisation cathodique magnétron qui est un procédé de dépôt par plasma froid.

C'est en 1852 que Grove et plus tard Plucker ont montré que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînent l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production des couches minces. Aujourd'hui, la pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de couches minces dans les domaines de la microélectronique, de l'optique et de la mécanique [9].

II.2.3 Les plasmas

Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron utilise les ions générés dans un plasma froid généré par une décharge électrique à travers un gaz

Le terme « plasma » fut proposé par I. Langmuir en 1928 [10], c'est un état de la matière constitué de particules neutres (atomes, molécules et radicaux) et chargées (ions et électrons). Il peut être considéré comme un gaz partiellement ionisé. Lorsqu'un gaz est suffisamment chauffé, les électrons des couches extérieures associées aux molécules de gaz peuvent être arrachés lors des collisions entre particules, ce qui forme le plasma. En plus, un plasma peut également se former à basse température s'il existe une source d'ionisation extérieure.

II.2.3.1 Grandeur caractéristique des plasmas froids

Les plasmas se caractérisent d'abord par leur degré d'ionisation et leur température. Le degré ou taux d'ionisation ' α ' représente la proportion de particules chargées par rapport à l'ensemble des particules composant le plasma ; il est défini par :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n}$$

où n_i et n_n sont les concentrations volumiques (ou densités) des particules ionisées et neutres.

La température des espèces d'un plasma rend compte de l'énergie cinétiques des espèces en présence et donc de leurs vitesses. A partir de la valeur moyenne de leur énergie cinétique $\langle E_c \rangle$, la température du gaz est définie par la relation :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Avec k la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), et T la température. La température des espèces s'exprime généralement en eV ou K. On définit ainsi une température pour chaque type

d'espèces T_e , T_i , T_n , correspondant respectivement à la température des électrons, des ions et des neutres.

Deux cas sont alors possibles définissant deux types de plasma :

II.2.3.2 Les plasmas chauds

Dans lesquels le degré d'ionisation est élevé et proche de l'unité, principalement constitué d'électrons et d'ions en équilibre thermodynamique ($T_e=T_i=T_n$). Ce type de plasma correspond typiquement aux réactions de fusion produites à la surface du soleil ou encore expérimentalement dans les enceintes Tokamak.

II.2.3.3 Les plasmas froids

Pour lesquels $T_e \gg T_i, T_n$, (milieu hors équilibre thermodynamique) et où le taux d'ionisation est faible ($\alpha < 1 \%$). Ce sont les plasmas utilisés dans la vie courante (néon, lampe à décharge lumineuse, écran plasma), dans l'industrie, ainsi qu'en laboratoire. C'est ce type de plasma que nous utiliserons dans le cadre de notre travail.

II.2.4. La pulvérisation cathodique par plasma

La pulvérisation cathodique repose sur l'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau constituant une cible solide, sous l'effet du bombardement par les ions d'un gaz neutre, généralement des ions argon (Ar^+). L'ionisation des atomes de gaz est obtenue par chocs des atomes avec les électrons libres présents dans le gaz. Lorsque les ions atteignent la surface de la cible, plusieurs phénomènes peuvent se produire (Figure II-2):

- ❖ L'ion rebondit sur la surface en se neutralisant,
- ❖ L'ion s'implante dans la cible,

L'ion pulvérise les atomes de la cible. Dans ce cas, l'impact de l'ion sur la cible provoque une cascade de collisions d'atomes dans la cible qui peut aboutir à l'éjection d'un ou plusieurs atomes désignés par le terme atomes pulvérisés (

Figure II.2.4.1). Les atomes pulvérisés traversent le plasma et peuvent se condenser sur la surface d'un substrat.

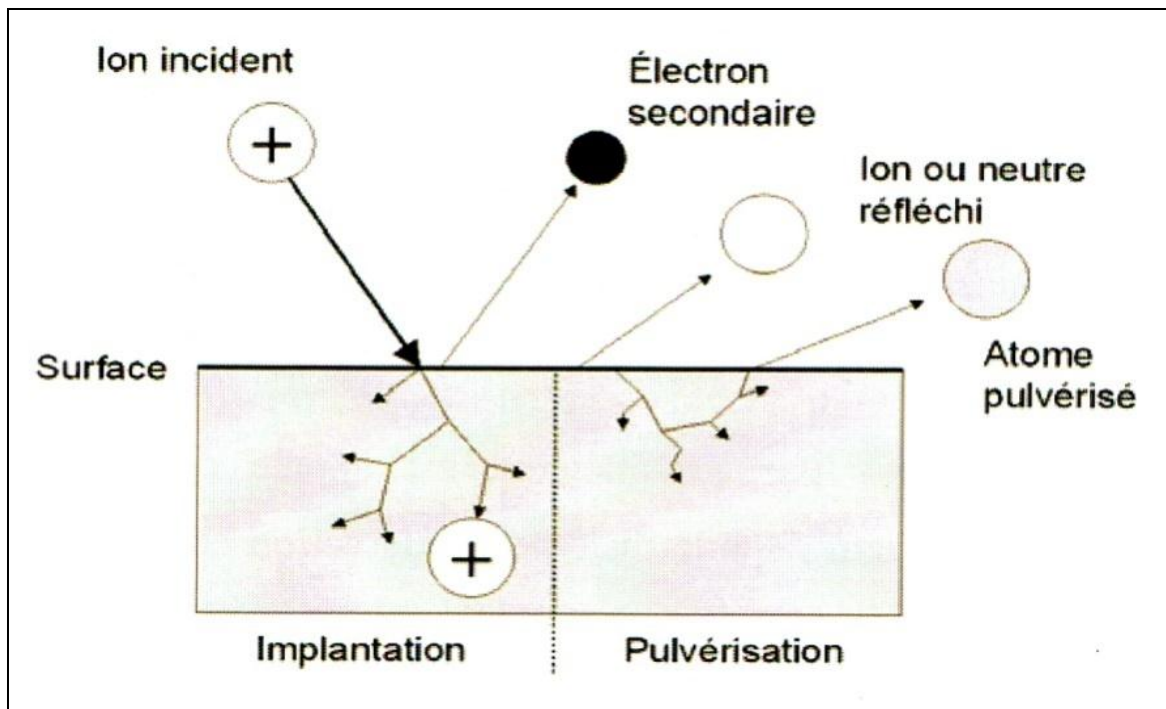


Figure II.8 Schéma du processus de pulvérisation

Il en résulte un plasma visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions du gaz (argon), lorsqu'ils récupèrent un électron. Une fois les atomes ionisés positivement, ils sont accélérés vers la cathode où se trouve la cible. Lors de l'impact, ces ions pulvérisent des atomes de la cible. Ceux-ci diffusent alors dans toute l'enceinte sous vide préalable selon leur libre parcours moyen avec une énergie cinétique moyenne de quelque électrons-volts (eV). Un certain nombre d'entre eux sont recueillis sur le substrat, placé en face de la cible, conduisant ainsi à la formation d'une couche mince.

Il existe deux types de pulvérisation cathodique :

- la pulvérisation cathodique simple où le plasma est créé dans un gaz neutre (gaz plasmagène, généralement l'argon)
- la pulvérisation cathodique réactive où l'un des éléments de la phase gazeuse (gaz réactif) intervient dans la formation du film, par exemple un mélange d'argon et d'oxygène pour déposer des oxydes ou argon et azote pour déposer des nitrures à partir d'une cible métallique.

Les équipements de pulvérisation sont constitués d'une enceinte sous vide poussé où règne une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar), dans laquelle sont disposées deux électrodes planes (cathode et anode) distantes de quelques centimètres. La cathode, sur laquelle le matériau à

pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques centaines de volts à quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle sont posés les substrats, est reliée à la masse mais peut également être polarisée pour assister le dépôt par augmentation du flux d'ions.

Une première évolution du procédé consiste à éloigner le substrat de la zone de création de la décharge et non plus le positionner sur une des électrodes, comme dans la configuration de base. Le principe d'une installation de dépôt par pulvérisation est schématisé sur la

Figure (II 2.4. 2.1.2)

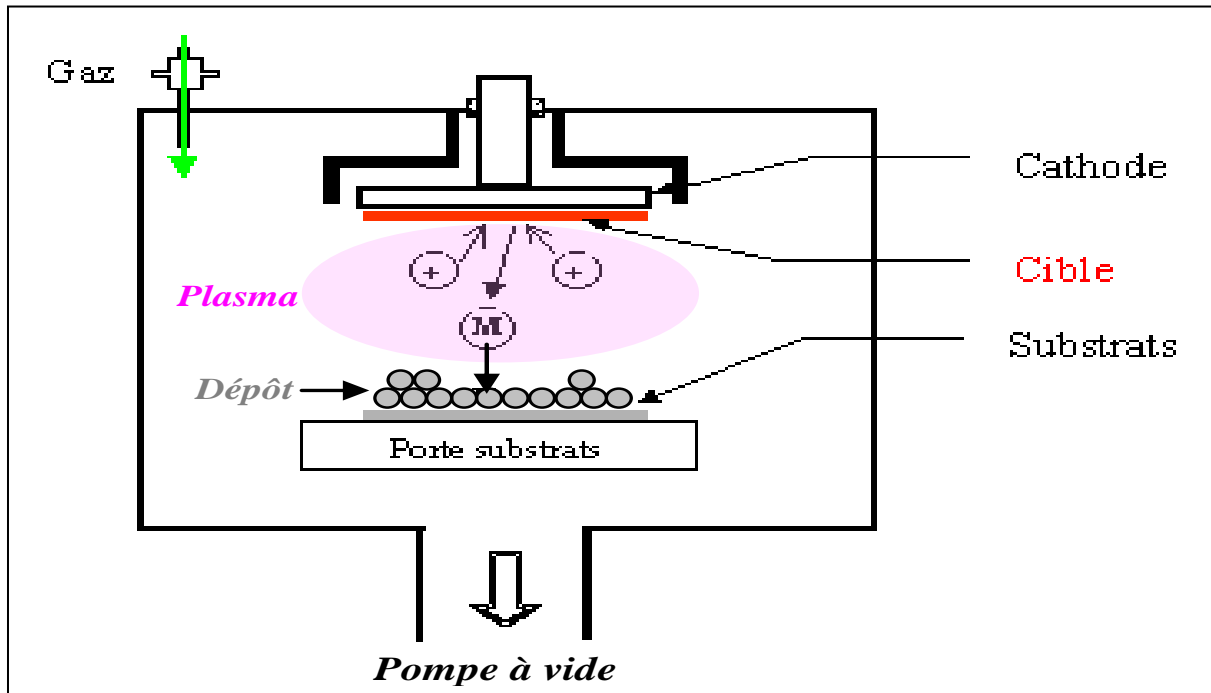


Figure II.9. Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique.

II.2.4.2. Procédé Magnétron

Le dépôt de couches minces par procédé diode décrit dans le paragraphe précédent présente certaines limitations. Au début des années 1970, afin de pallier à ces différents inconvénients les cathodes magnétron ont été développées. Le principe de ces cathodes (Erreur ! Source du renvoi introuvable.4) est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode. Le procédé magnétron est un perfectionnement du procédé de pulvérisation classique, où le champ électrique créé au niveau de la cathode et parallèle à la cible est associé à un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique, généré par un ou plusieurs aimants permanents placés derrière la cible. La

Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.II-3, présente le principe d'une pulvérisation cathodique magnétron.

Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure II-4, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique [11], et la combinaison des deux oblige les électrons à

suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec l'argon, et augmente son taux d'ionisation [12]. Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte, une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression nécessaire au maintien de la décharge plasma. L'énergie des ions arrivant sur la cible n'est pas modifiée, c'est la densité des espèces qui est accrue pour une tension de polarisation de cible donnée, et donc un rendement plus élevé de pulvérisation et de dépôt.

La forme des lignes de champ permet de maintenir les électrons dans un espace limité près de la cathode. Par la suite les électrons n'ioniseront que les atomes situés dans cet espace.

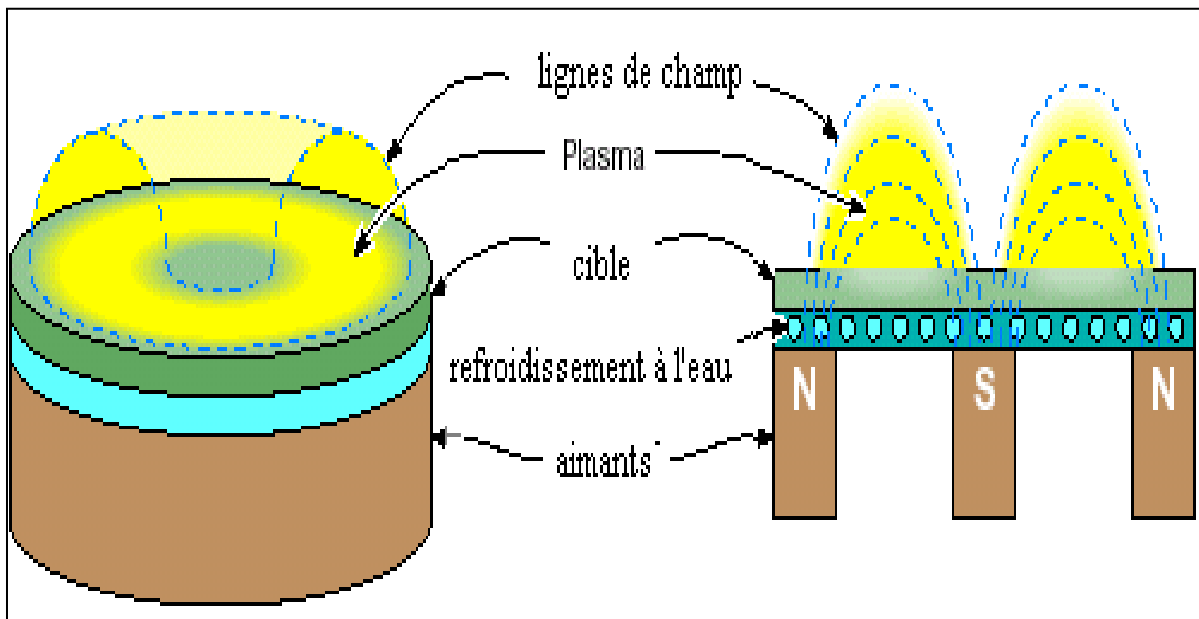


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..10:
Représentation schématique d'une cathode magnétron

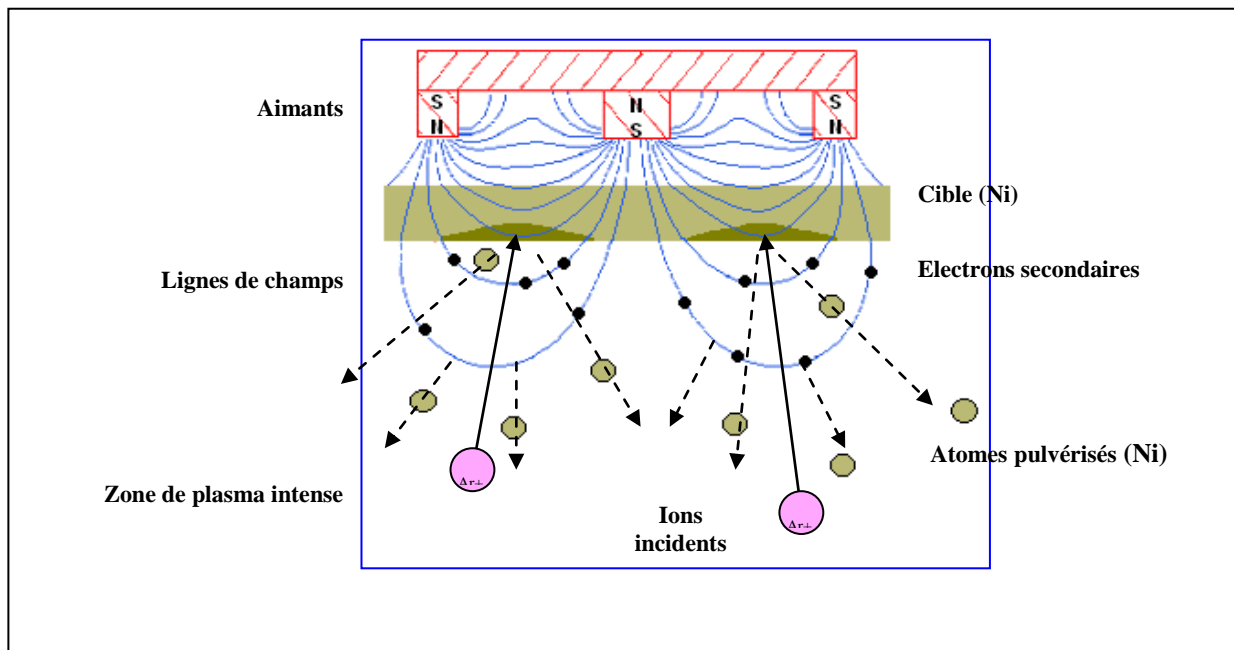


Figure II.11. Représentation schématique du procédé magnétron

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de l'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachement d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes (Figure II.11)

Les paramètres de dépôt des couches minces par pulvérisation sont:

- Les pressions résiduelles et de travail dans l'enceinte,
- La composition des gaz résiduels,
- La puissance appliquée sur la cible,
- La tension de polarisation du porte- substrats,
- La densité de courant,
- La géométrie de l'ensemble,
- La présence ou non de champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions.

La pulvérisation magnétron peut être DC (courant continu) ou RF (radiofréquence) selon la nature du matériau de la cible : une alimentation DC est utilisée pour les matériaux conducteurs (métaux et semi-conducteurs dopés) et une alimentation RF est nécessaire pour entretenir la décharge, dans le cas d'un matériau isolant. En effet, dans ce cas, les charges électriques liées aux ions projectiles s'accumulent à la surface de la cible, et le champ créé par cette charge surfacique finit par repousser les ions, entraînant l'arrêt de la pulvérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser une tension alternative, afin de neutraliser cette charge. Pendant l'alternance négative, la cathode magnétron

attire les ions et permet de maintenir la pulvérisation de la cible. Au cours de l'alternance positive, la cathode magnétron attire les électrons qui neutralisent les charges. La pulvérisation magnétron RF fonctionne à une fréquence de 13,56 MHz.

Références

- [1] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 140, 3555 (2003).
- [2] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, 201, 97, (1991).
- [3] V. Reymond, Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃, optimisation des propriétés diélectriques, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2004.
- [4] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2 (1918) 96.
- [5] E.A. Dalchiele, P. Giorgi, R.E. Marotti, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, R. Ayouchi, D. Leinen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70 (2001) 245.
- [6] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 140, 3555 (2003).
- [7] T.P. Niesen and M.R. deGruijn, *Solid State Ionics*, 151(2002)61.
- [8] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, 201, 97,(1991).
- [9] Abdellah Moustaghfir, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal France (2004).
- [10] Langmuir, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 14, 1928, 628
- [11] De La Torre Y Ramos J, "Etudes des propriétés optoélectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si". Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon –France (2003).
- [12] L. W. Martin, Y. H. Chu, R. Ramesh, *Materials Science and Engineering R* 68 (2010) 89–133.

Chapitre III

Résultats et Interprétations

Introduction :

Après le dépôt des MWCNTS sur des substrats de ZnO / Si ainsi que le dépôt de nitrure d'aluminium sur substrat de silicium, les échantillons sont ensuite introduits dans le réacteur afin que nous puissions les encapsuler à différentes épaisseurs de ZnO. En effet, le dépôt de l'oxyde de Zinc a été fait en pulvérisation magnétron réactive, et avec les conditions standards de dépôt de ZnO sur des substrats de silicium : un mélange gazeux constitué de 30% d'oxygène et 30% d'argon, la pression de pulvérisation est entre $2 \cdot 10^{-3}$ à $30 \cdot 10^{-3}$ mbar, la distance cible-substrat est de 10 cm, et une puissance appliquée de 50 W.

III.1. Analyse structurale :

III.1.1 .Etude de la structure du film mince de ZnO déposé sur Si Par DRX

Les premières analyses effectuées ont concerné la détermination de la structure des films. Des analyses de diffraction RX ont alors été entreprises en configuration Bragg-Brentano. La figure III.1 montre les spectres de diffraction de rayons X pour les films d'oxyde de zinc déposés sur substrat de silicium par pulvérisation magnétron réactive.

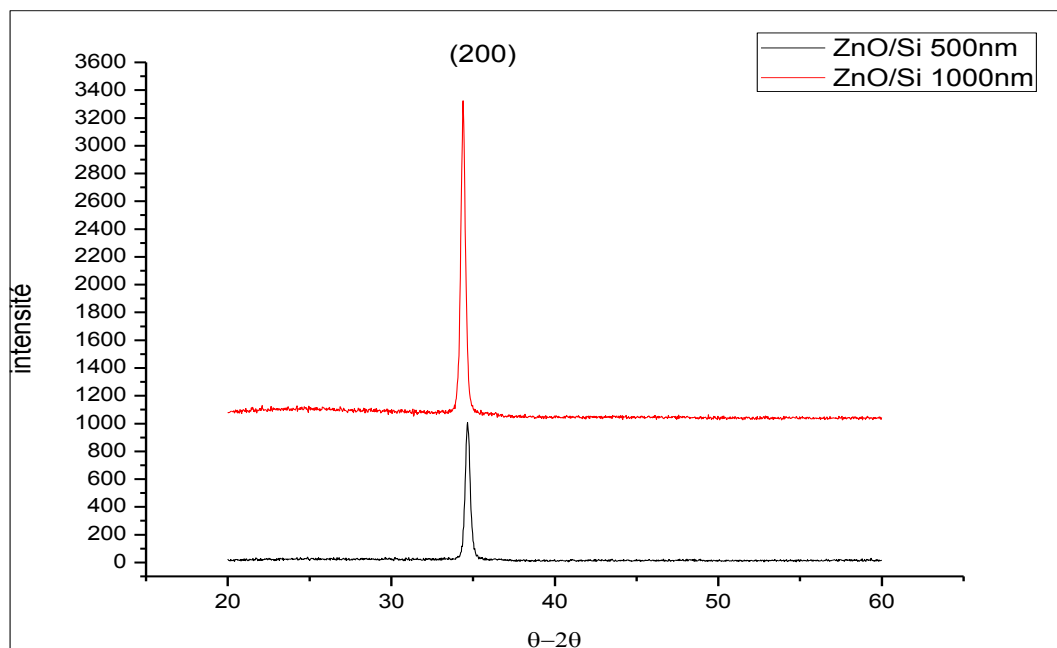


Figure III.1: Diagramme de diffraction des rayons (DRX) ZnO/Si.

D'après les diagrammes de diffraction des rayons x (DRX) observés sur la figure III.1 d'une couche mince d'oxyde de zinc déposée sur un substrat de silicium obtenu par pulvérisation cathodique réactive ;on constate un pic situé à $34,39^\circ$ qui correspond à la direction (002), il est à noter que l'oxyde de zinc (ZnO) croit suivant une seule direction préférentielle. l'intensité du pic

(002) augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du ZnO/Si .Ce qui indique une bonne structure cristalline de nos échantillons.

III.1.2.Caractérisations des structures hybrides ZnO/ALN et ZnO/MWCNTs :

III.1.2 .1.1.Analyse structurale par DRX des structures hybrides ZnO/ALN :

Les spectres de diffraction de rayon X en configuration Bragg -Brentano de la matrice ALN+MWCNTs sont présentés sur la figure III.2

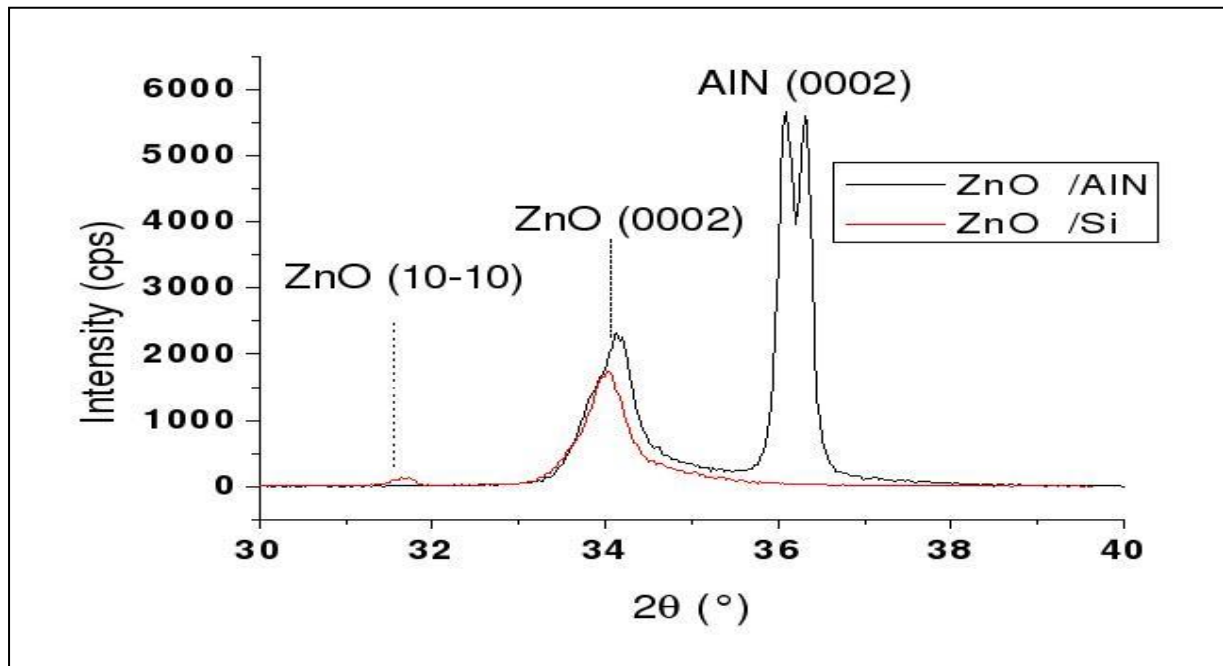


Figure III.2 : Diagrammes DRX du ZnO déposé sur nitrure d'aluminium et Si.

Les films ZnO déposés sur substrats de silicium obtenus dans les conditions optimales obtenues précédemment, sont ensuite déposés sur une couche tampon de nitrure d'aluminium, la figure III.2 présente les diagrammes de diffraction DRX de 400nm de ZnO déposé sur une couche tampon de nitrure d'aluminium. On constate un pic caractéristique du ZnO, qui correspond à la direction préférentielle (200), ce qui indique une bonne structure cristalline du ZnO .On remarque également un pic caractéristique d'ALN correspondant à la direction (200), le pic est doublé qui est du à la saturation du détecteur. Il apparait que l'orientation(101) présente précédemment dans le spectre de DRX du ZnO déposé sur du silicium a disparu, ce qui confirme que la couche tampon d'ALN a amélioré la qualité de la structure cristalline du ZnO

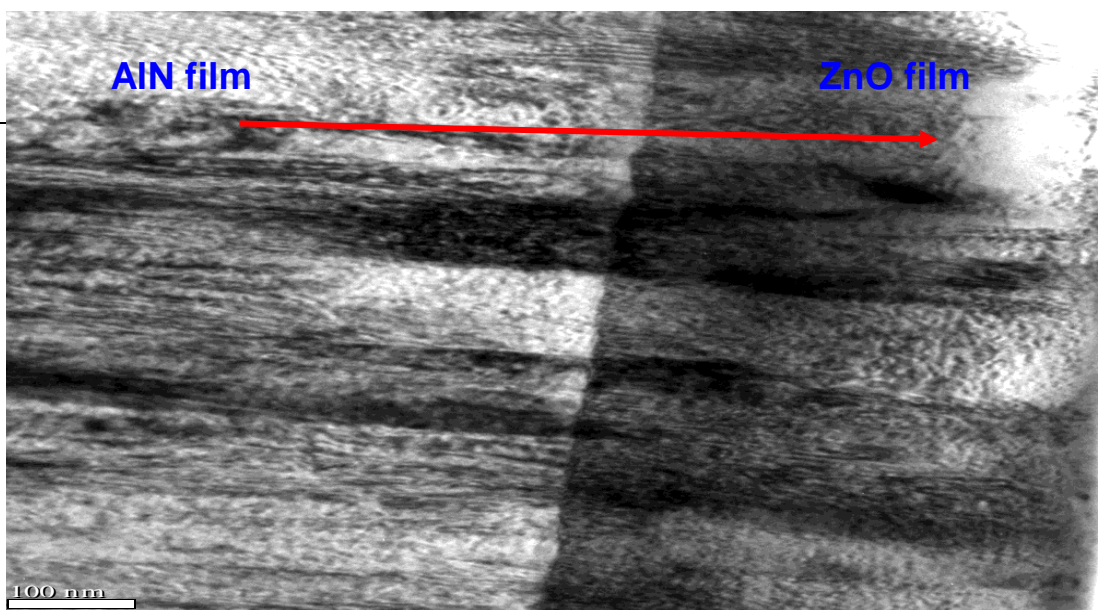
III.1.2 .1.2.Analyse structurale par HRTEM des structures hybrides ZnO/ALN :

Afin de caractériser plus finement la microstructure des films ZnO/ALN, nous avons analysé par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) cette structure hybride. Les analyses ont été

réalisées sur des lames minces préparées par faisceau d'ions focalisé (FIB)¹. La figure III.3 rassemble les clichés obtenus sur la structure (ZnO/ALN/Si), nous distinguons clairement les deux couches constituant la structure, soit du gauche vers droit : la couche de ZnO, puis la couche de ALN cristallisée. Nos observations par TEM confirment que les deux couches sont bien alignées et bien cristallisées. Une observation en haute résolution de l'interface ZnO/ALN (figure III.4) confirme la bonne adhésion entre les deux couches et l'absence de zone amorphe. De même, nous n'observons aucune couche d'interface intermédiaire entre les deux matériaux ZnO et ALN.

Les clichés de diffraction électronique (SAED) réalisés sur les structures obtenues après un dépôt de ZnO par pulvérisation magnétron réactive sur couche tampon de nitrure d'aluminium sont présentés à la figure (III.3.c). Les observations montrent clairement la présence de la structure d'oxyde de zinc, en fait les distances inter-réticulaires mesurées sont de $2,58 \text{ \AA}$ qui correspondent au plan (200) respectivement associés à l'oxyde de zinc. En outre, une structure hexagonale apparaît avec une orientation préférentielle (200) peut aussi être confirmée par les mesures (SAED). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les mesures DRX.

L'interface entre la couche d'oxyde de zinc et le nitrure d'aluminium (ALN) apparaît relativement abrupte (Figure III.3). L'étude par microscopie à transmission électronique confirme la croissance cristalline par épitaxie du ZnO sur du ALN. Les clichés de diffraction en sélection d'air sont présentés sur la figure III.3, on constate à l'interface ZnO/ALN des taches alignées. En fait, les clichés SAED présentés sur la figure III.3 (a, b, c), sont faits sur une surface de 400 nm^2 d'un échantillon ZnO/ALN, il est à noter que la figure 2-b était prise sur la couche d'ALN, celle de la figure 2-a était prise à l'interface entre les deux matériaux et la figure 2-c était prise sur le film de ZnO pulvérisé. La figure III.4 montre des tâches ordonnées, montrant une croissance unique d'un cristal tout au long de l'épaisseur du film.



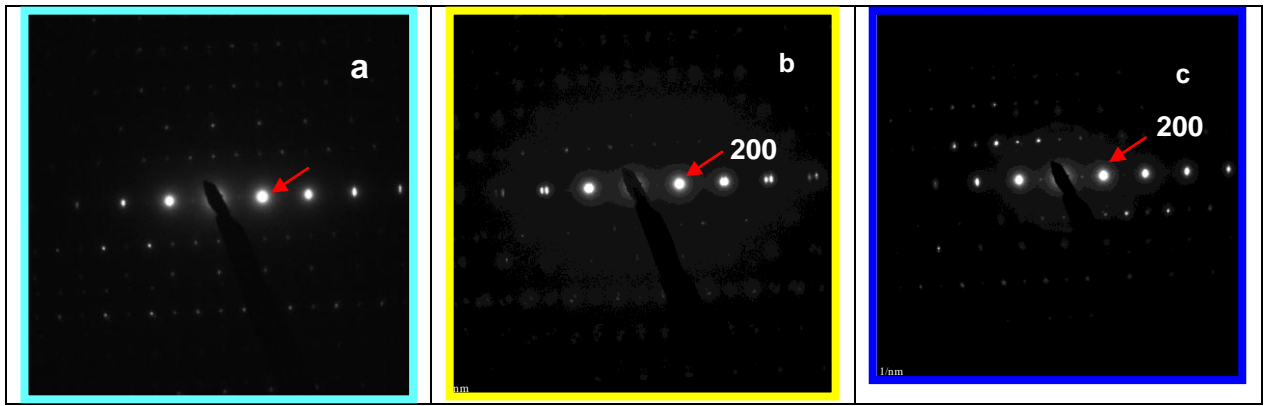


Figure III.3: Images TEM des films ZnO déposés sur ALN et clichés de diffraction en sélection d'aire (SAED)

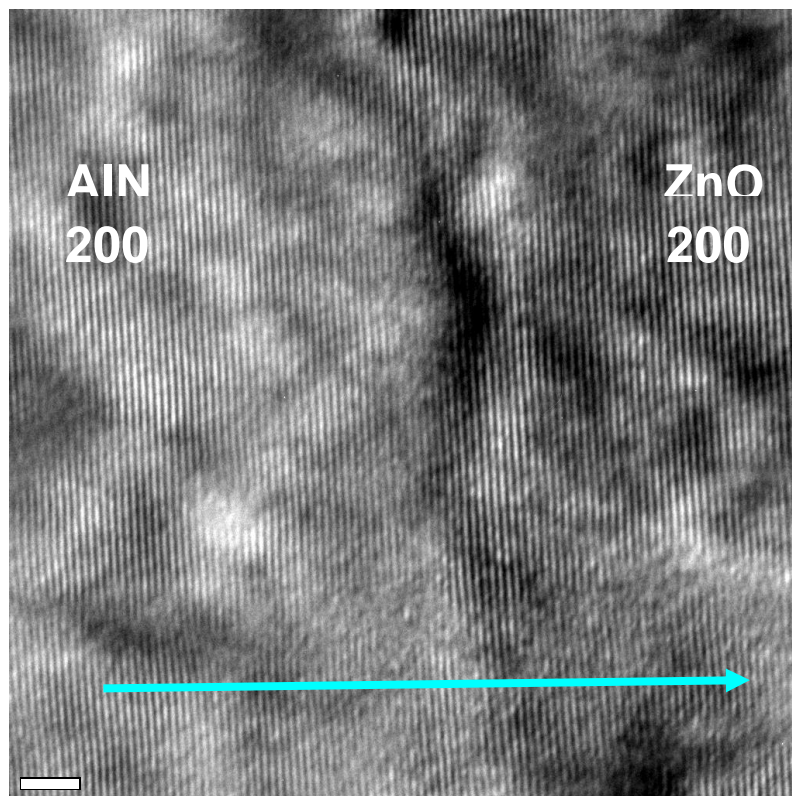


Figure III.4: Images HRTEM des films ZnO déposés sur ALN.

La Figure III.4 présente une image HRTEM à l'interface entre ZnO and ALN, il est à signaler la présence d'une interface abrupte sans aucune couche amorphe.

III.1.2 .2.1. Analyse structurale par DRX des structures hybrides ZnO/MWCNTs :

La structure cristalline des films de ZnO déposés sur Si et des films ZnO déposés sur un tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement a été déterminée par Diffraction des Rayons X (DRX), sur un diffractomètre Siemens D5000, en configuration θ - 2θ .

La figure III.5 présente les diagrammes DRX des matrices ZnO/MWCNTs Il est à noter que les films minces de ZnO déposés sur un substrat de Silicium , montre une morphologie monocristalline , l'oxyde du zinc croit préférentiellement suivant la direction (002) ;Par contre les structures hybrides composées du ZnO + MWCNTs présentent des différentes orientations préférentielle , notamment les plans (100),(002), (101) et (102) de ZnO qui correspondent à une Structure Würtzite hexagonale (JCPDSNo36-1451). La taille des nanocristallines calculées par la relation de Scherrer est estimée entre 20-30nm (Voir figure III.6). La variation de la structure de la matrice ZnO+MWCNTs peut être expliquée par la formation d'une interface entre l'oxyde du zinc et les multi feuillets du carbone nanotube. En fait ces différentes orientation peut être attribuées à l'influence des facteurs de surface et d'interface qui engendrent une différence dans l'énergie de surface, de déformation et l'énergie électrostatique[1]

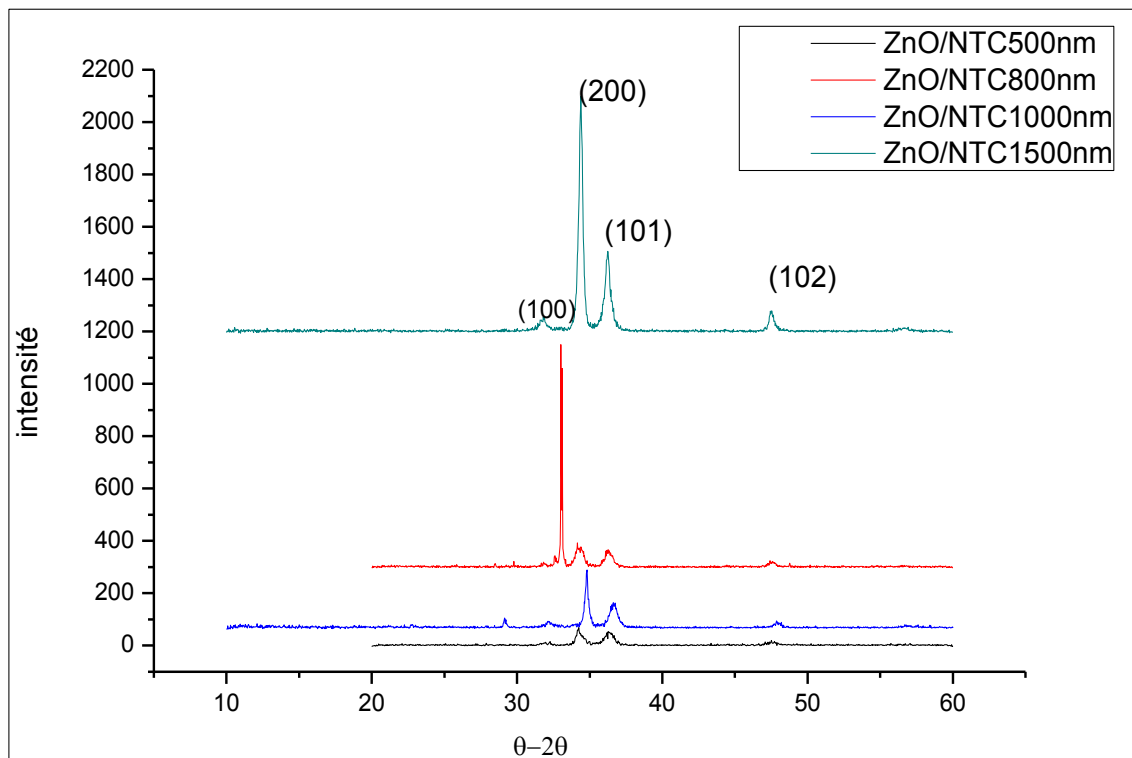


Figure III.5: Diagrammes DRX du ZnO déposé sur nanotube de carbone.

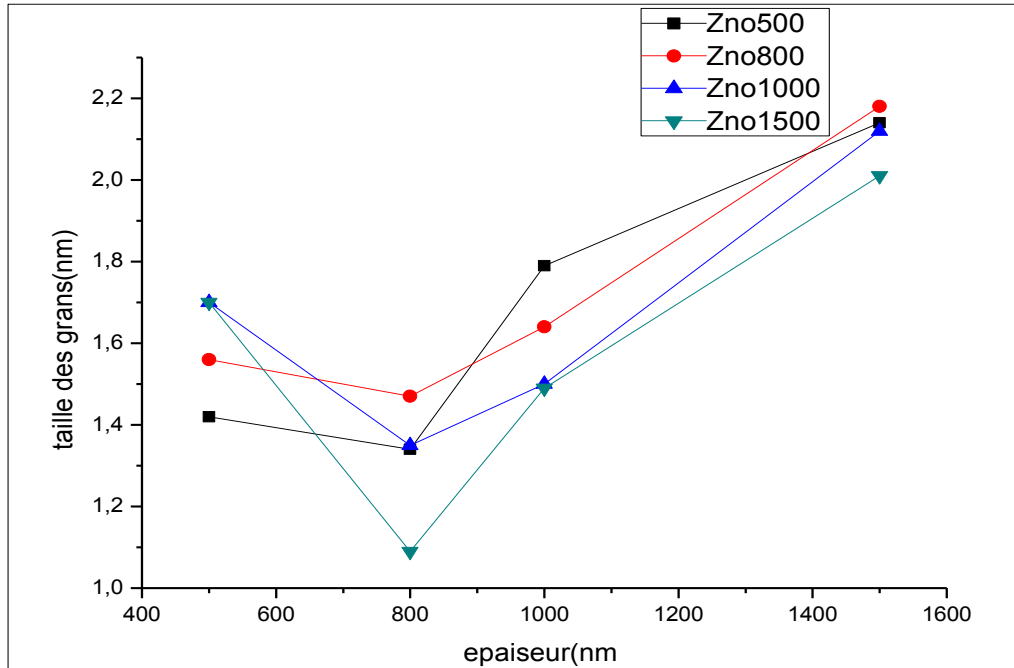


Figure III.6: Variation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur de ZnO déposés sur des nanotubes de carbone.

III.1.2 .2.2. Analyse structurale par MEB des structures hybrides ZnO/MWCNTs :

La morphologie de surface des films ZnO/MWCNTs a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Nous présentons ici les observations pour les films réalisés à température ambiante. La morphologie des films en surface apparaît similaire avec une surface granulaire et une taille de grains entre 20 et 50 nm.

La Figure III.7 montre les micrographies MEB en surface des quatre échantillons correspondants aux différentes épaisseurs des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation magnétron réactive Rf sur des tapis de multi feuillets de nanotube de carbone MWCNTs synthétisés à partir des nanoparticules de nickel. La morphologie des films apparaît différente avec une surface qui varie avec l'épaisseur du ZnO déposée sur les nanotubes de carbone, on observe une densification de la surface entre 800nm et 1500nm de ZnO déposées sur les multi-feuillets avec des formes coniques(cônes) qui apparaît pointu vers le haut. En effet, les connes paraissent plus visibles et la surface moins lisse. De plus, les espaces entre les nanotubes sont plus grands quand l'épaisseur du ZnO déposée sur les nanotubes est de 500nm.

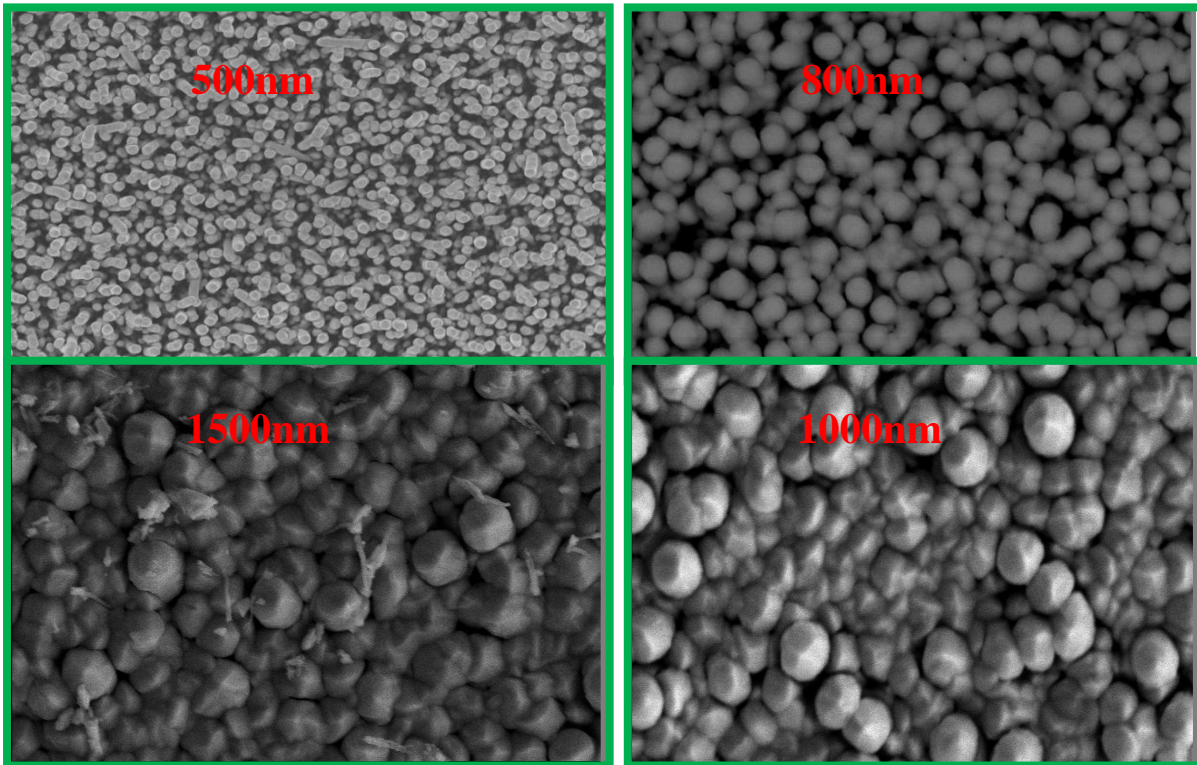


Figure III.7: Image MEB de la surface des différentes épaisseurs du ZnO déposés sur du carbone nanotube.

Nous voyons bien sur la figure III.8, qui présente une vue en tranche que l'aspect du tapis des MWCNTs n'est pas du tout modifié en déposant les différentes épaisseurs de ZnO, nous observons sur les sommets des MWCNTs des structure de forme convexe (nano cônes bien pointu vert le haut) qui augmente avec l'épaisseur de la couche déposée sur le nanotube. Par ailleurs l'aspect vertical de MWCNTs n'est pas trop modifié, on a pas endommagé les nanotubes de carbone ce qui signifie que les nanotubes ne sont pas détruit mais qu'ils sont plutôt bien enrobés dans la matrice de ZnO.

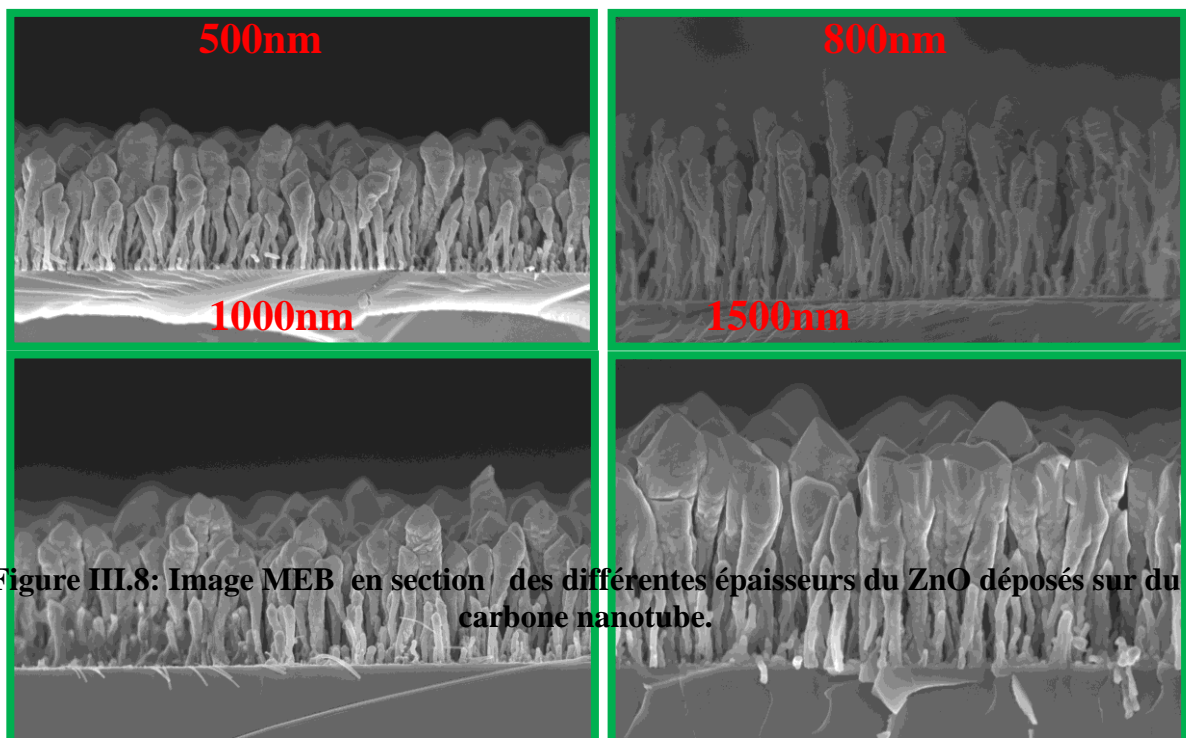


Figure III.8: Image MEB en section des différentes épaisseurs du ZnO déposés sur du carbone nanotube.

III.2. Analyse des propriétés optiques des structures hybrides par photoluminescence :

III.2.1. Mesure de photoluminescence ZnO/ALN :

Les spectres PL du film mince d'oxyde de zinc sur un substrat silicium sans couche tampon ont tout d'abord été enregistrés. On constate sur la figure III.9 un pic important qui apparaît à 391 nm, correspondant à l'émission attribuée à la bande interdite d'émission du ZnO qui correspond au pic d'émission de la recombinaison des excitons [2]. Les autres pics d'émission à 431, 500, 545 nm sont associés à des défauts intrinsèques tels que les lacunes de zinc, les interstitiels de zinc, les lacunes et interstitiels d'oxygène, et anti sites zinc [2,3].

Pour évaluer la qualité cristalline d'oxyde de zinc déposé sur un substrat de silicium (Si) sans et avec une couche tampon, des mesures photoluminescence (PL) ont été faites à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 267 nm d'un laser (100fs, 1KHz). Les spectres de PL d'oxyde de zinc sur un substrat de silicium est présenté sur la figure III.9. Un large pic à 389 nm est observé, qui correspond à l'émission de la bande interdite due aux excitons libres [4]. Les pics situés à 411, 431, 500, 545 nm sont tous attribués aux défauts intrinsèques tels que, les vacances du zinc, les interstitiels du zinc, les vacances d'oxygènes, les interstitiels d'oxygènes et les anti sites du zinc [5,6]

. Il est à noter aussi que les émissions dues aux défauts dépendent du processus de fabrication d'oxyde de zinc. Les spectres de photoluminescence (PL) d'oxyde de zinc déposés sur un substrat de silicium avec différentes épaisseurs de couches tampons de nitrure d'aluminium (AlN) de 600 et 1400 nm sont présentés sur la figure III.10 et III.11. On constate sur la figure 2 (a) un large pic d'émission (UV) à 391 nm et des émissions moindres à 431 et 512 nm, qui sont dus aux défauts intrinsèques, telles que les interstitiels du zinc et les vacances d'oxygènes respectivement. Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon et l'amélioration de la qualité cristalline du ALN, la structure des films d'oxyde de zinc est améliorée et les émissions dues aux défauts intrinsèques sont réduites et celles associées aux UV situés à 395 nm est beaucoup bien augmentées comme montré sur la figure III.11. Des résultats qui concordent avec ceux obtenus par TEM qui montrent la bonne qualité des couches minces (ZnO/AlN/ Si).

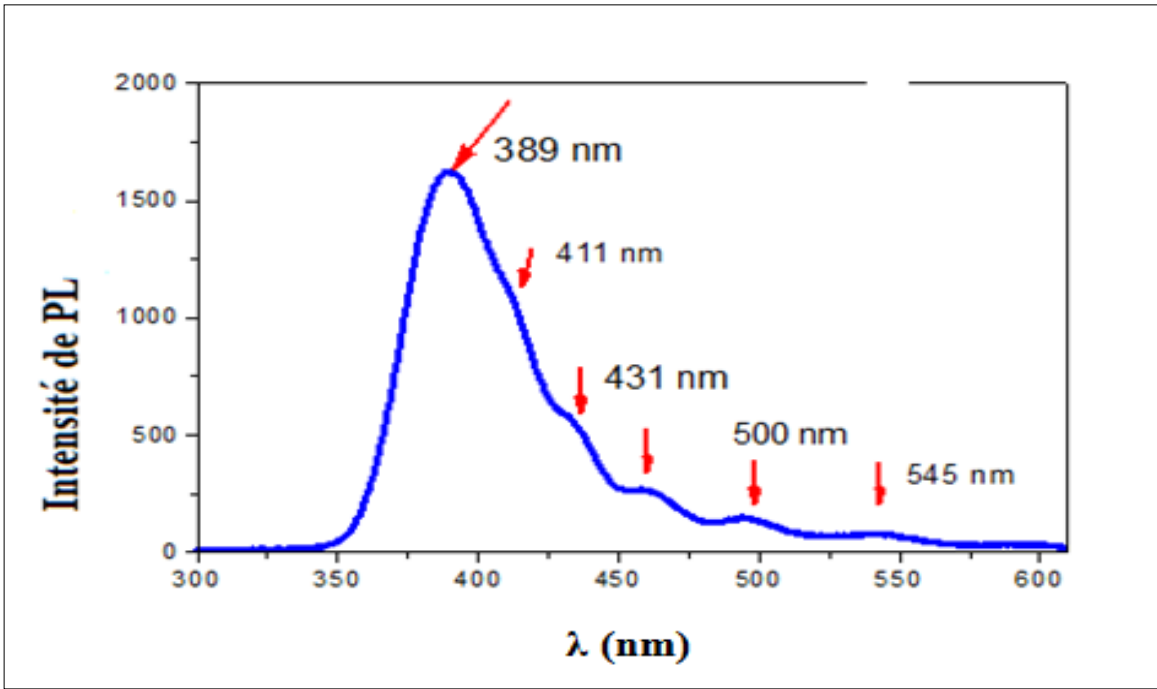


Figure III.9: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/Si.

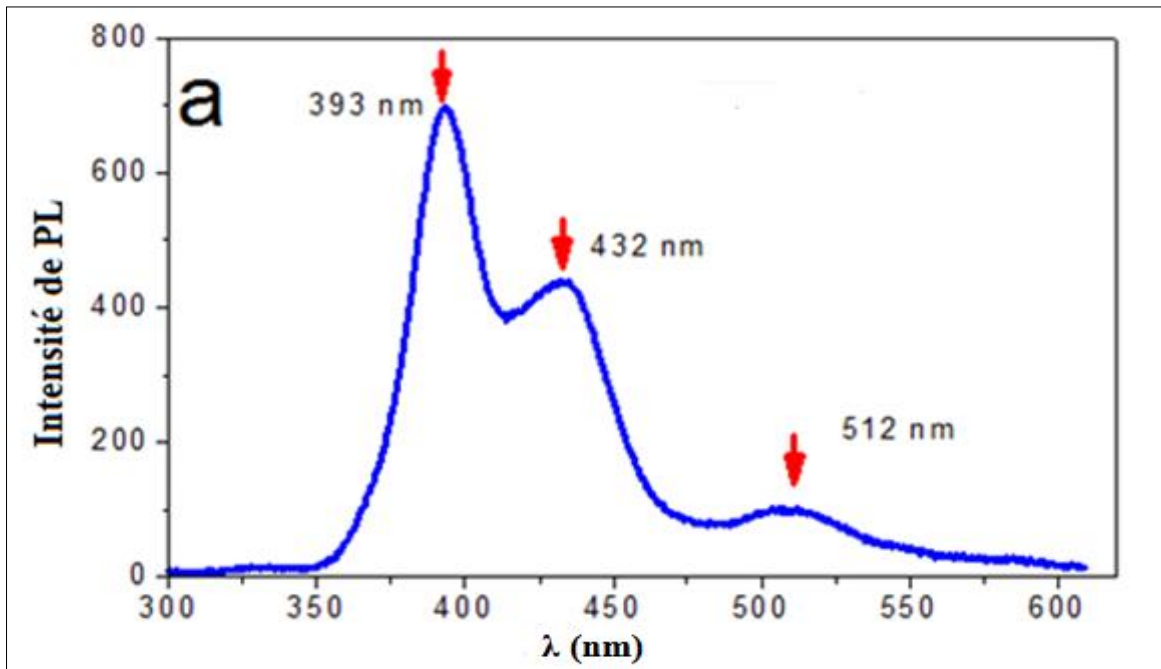


Figure III.10: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/ALN.

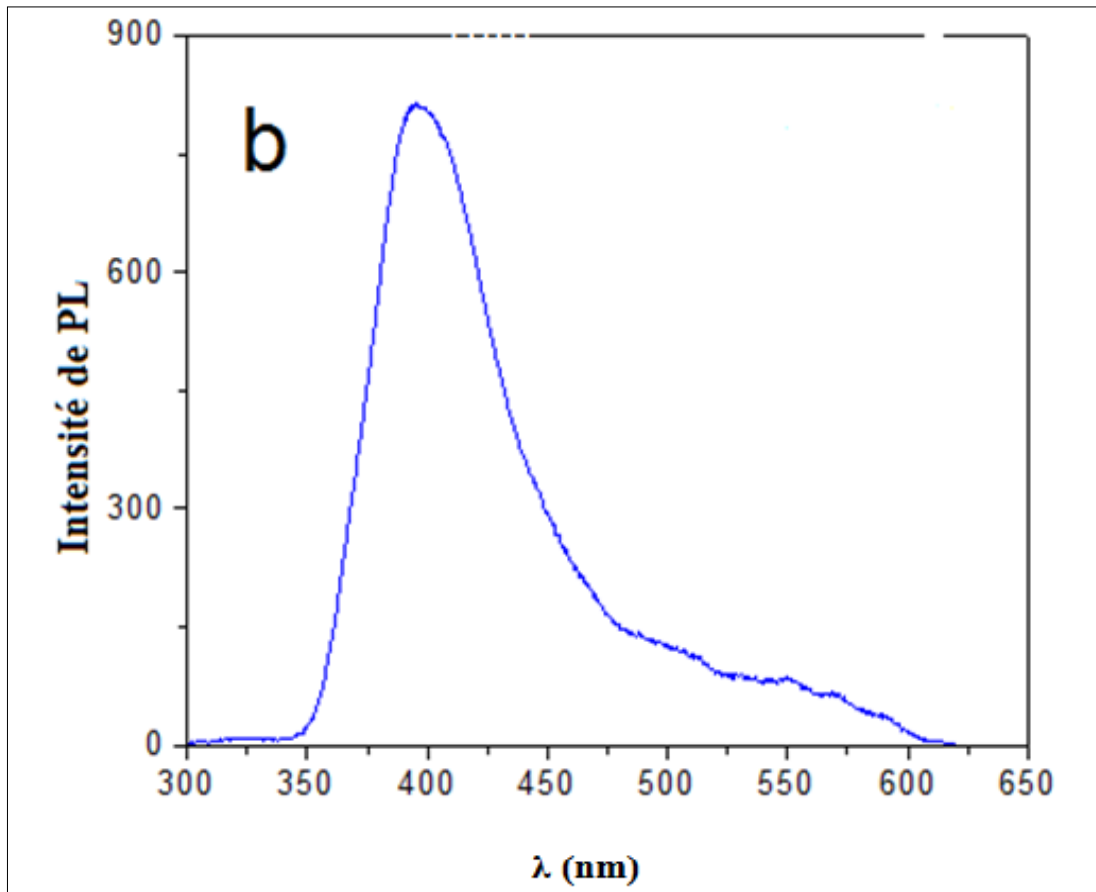


Figure III.11: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/ALN

III.2.2. Mesure de photoluminescence ZnO/MWCNTs

Dans cette partie, nous observons que des structures hybrides obtenues en recouvrant des nanotubes de carbone multi-parois alignés verticalement (MWNTC) par du ZnO émettent une forte luminescence UV. Nous présentons les spectres transitoires

PL de ces structures élaborées en déposant différentes épaisseurs de ZnO (de 500 à 1500 nm) sur des MWCNT eux-mêmes obtenus par croissance perpendiculaire sur substrat Si (100) sur la figure III.12. Une émission forte est observée à 395 nm correspondant à l'émission NBE de ZnO. Ceci est cohérent avec les spectres de PL de nano tiges de ZnO obtenues par des méthodes hydrothermales. L'émission UV diminue quand l'épaisseur du dépôt ZnO augmente. Par ailleurs, l'intensité de l'émission visible résultant de défauts est beaucoup moins intense que l'émission UV.

Dans les spectres PL de ces composites ZnO / MWCNT, on peut remarquer que le pic UV à 390 nm a une intensité maximum pour une épaisseur de ZnO de 800 nm. Son intensité est 3 fois plus grande que le signal obtenu pour un échantillon de ZnO sur Si. Toutefois, cette intensité diminue avec une augmentation supplémentaire de l'épaisseur (jusqu'à 1500 nm) de ZnO mais reste encore plus intense que celle obtenue pour le ZnO / Si (Figure III.13).

Le pic d'émission UV relativement forte pour ces épaisseurs indique que dans ces cas, le film de ZnO est très cristallin et de bonne qualité structurale.

L'augmentation de l'intensité des l'émission NBE peut être expliquée par la morphologie en nano tiges des nanostructures de ZnO / NTC obtenues qui ont une extrémité de forme convexe (nano cônes vers le haut).

D'autres phénomènes peuvent participer à cette amélioration d'intensité de l'émission NBE, tel que l'effet des plasmons de surface. En fait, l'influence d'un possible transfert de charge entre les deux matériaux ne peut pas être exclue.

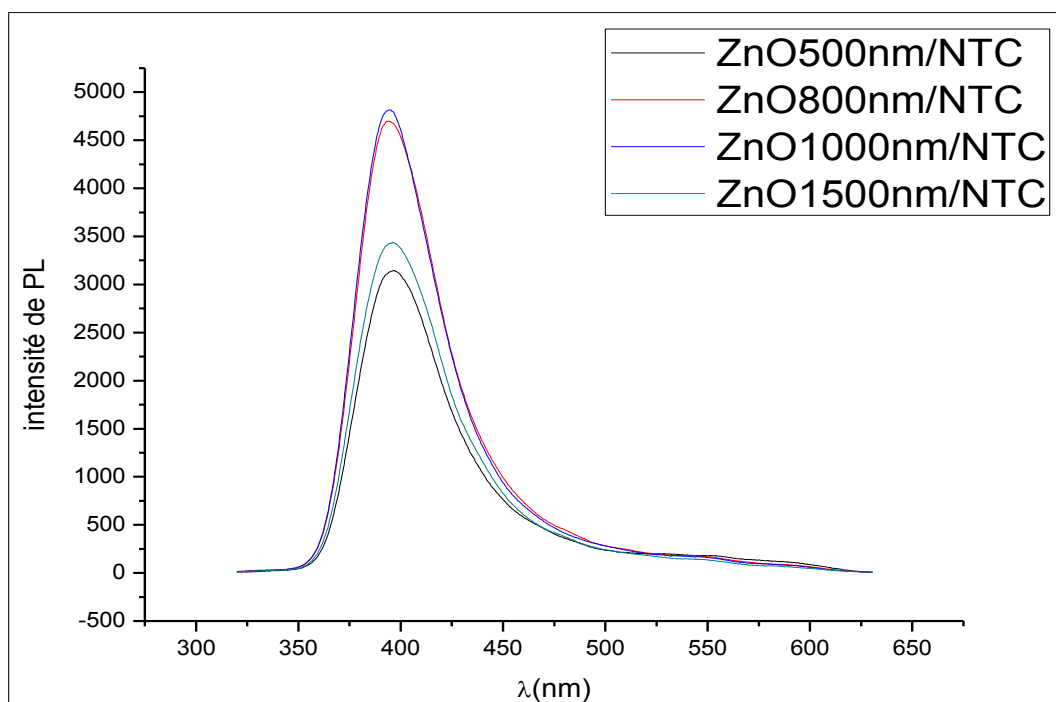


Figure III.12: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/MWCNTs, ZnO/Si et ZnO/Ni.

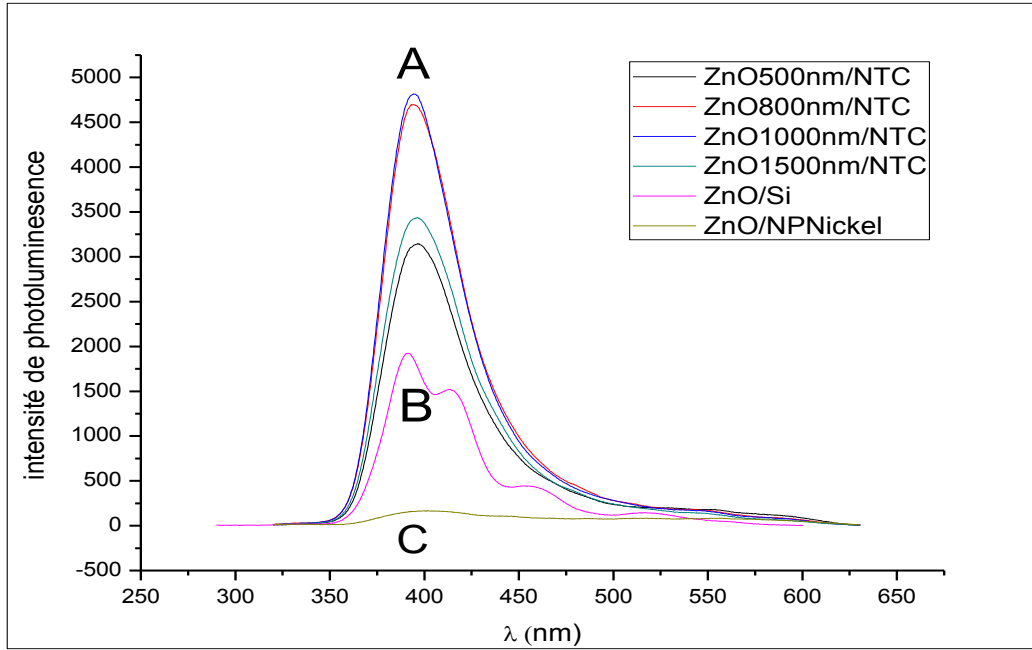


Figure III.13: Spectre de la photoluminescence PL du ZNO/MWCNTs, ZnO/Si et ZnO/Ni.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la photoluminescence de nanomatériaux à base de ZnO sous forme de films minces sur couche tampon et sur nanotubes de carbone. Les résultats ont montré que l'intensité relative de PL des bandes UV et visible dépend de la réduction de l'épaisseur de la couche de ZnO.

La luminescence verte est réduite quand l'épaisseur de la couche ZnO augmente.

De plus, un film d'oxyde de zinc PL obtenu par croissance sur substrat Si avec une couche tampon (AlN) d'épaisseur variable montre une forte émission de rayons UV à 395 nm et des émissions faibles à 432 et 512 nm.

En augmentant l'épaisseur et en améliorant la qualité cristalline de la couche tampon d'AlN, la structure du film de ZnO est améliorée ce qui entraîne une réduction de PL des défauts et une amélioration de l'émission UV à 395 nm.

Références bibliographiques

- [1] H.X. Wei, W.J. Jie, W. Huang, J. Zhu, Y.R. Li, J. Cryst. Growth 311 (2009) 2391.
- [02] Q. Ou, K. Shinji, A. Ogino, M. Nagatsu, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 205104.
- [03] R. Maity, S. Das, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 25 (2005) 605–612.
- [04] Atsushi Sasaki, Wakana Hara, Akifumi Matsuda, Norihiro Tateda, Sei Otaka, and usaku Akiba, Appl. Phys. Lett.86, 231911 (2005)]
- [05] B. Lin et al., Appl.Phys. Lett. 79, (2001) 943.
- [06] Q.X.Zhao et al., Appl.Phys. Lett. 87, (2005) 211912. N.O. Korsunskaya et al., J.Lumin. 102-103, (2003) 733]

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré et caractérisé des structures hybrides basées sur des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par PVD(RF) sur des Templates de nitrure d'aluminium en premier lieu ensuite sur des Template de carbone nanotubes alignés verticalement(MWCNTs).

L'objectif de ce travail est de développer des structures hybrides basées sur le ZnO, un oxyde connu par ces propriétés optiques très prometteuse et étudier les propriétés physico chimiques des structures hybrides réalisées afin d'une éventuelle utilisation comme un composant intégrés dans des dispositifs en optoélectronique(Dispositifs à émissions de lumières dans UV).

Nous avons étudié l'effet des épaisseur de ZnO(500,800,1000et 1500nm)sur les nanotubes de carbone ainsi l'effet de l'épaisseur de la couche tampon de ALN sur leurs propriétés optiques. En premier lieu, l'analyse des structures obtenus par l'encapsulation des nanotubes de carbone multi feuillet (MWCNTs) par du ZnO a été faite par plusieurs techniques de caractérisation : MEB, DRX et par photoluminescence.

Les mesure structurales faite par diffraction des RX ont montré et confirmé la structure hexagonale. EN fait la présence des plans (100),(002), (101) et (102) de ZnO correspondent à une Structure Würtzite hexagonale. Les mesures morphologiques faites par MEB ont montré des structures compacte et dense au fur et à mesure que l'épaisseur du ZnO augmente et une présence permanente des nanotubes de carbone qui ne sont pas altéré par cette encapsulation qui n'est pas complètes dans tous les cas de figure.

Les spectres PL montrent une amélioration significative de l'intensité dans ces structures hybrides par rapport au film déposé sur un substrat de Silicium. On a montré une amélioration de l'intensité de la bande interdite d'émission du ZnO. L'intensité du pic dans ce cas est trois fois plus importants que celui obtenu par les films du ZnO /Si.

Une telle observation est particulièrement intéressante car elle peut permettre de retrouver une application industrielle surtout dans le domaine des émissions de lumière en UV malgré que l'étude est fondamentale et elle peut être prise en considération pour savoir d'amples informations concernant ces structures hybrides à base d'oxyde de Zinc.