

Université PARIS 13
Institut Galilée

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII
SORBONNE PARIS CITÉ

Discipline : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

Kamal BABA

le 4 décembre 2013

**Développement et optimisation du procédé Spray Plasma
de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc
- Application aux cellules photovoltaïques -**

Directeur de thèse : Mehrdad NIKRAVECH

JURY

M. Andrei KANAEV – <i>Directeur de Recherche</i> , LSPM-CNRS, Villetaneuse	Président
Mme. Farzaneh AREFI-KHONSARI – <i>Professeur</i> , Université Pierre et Marie Curie, Paris	Rapporteur
M. Khaled HASSOUNI – <i>Professeur</i> , Université Paris 13, LSPM-CNRS, Villetaneuse	Examineur
M. Ahmed KHACEF – <i>Ingénieur de Recherche-HDR</i> , GREMI-CNRS, Orléans	Rapporteur
Mme Claudia LAZZARONI – <i>Maitre de conférences</i> , Université Paris 13, Villetaneuse	Invité
M. Mehrdad NIKRAVECH – <i>Professeur</i> , Université Paris 13, LSPM-CNRS, Villetaneuse	Examineur
M. Vincent SALLET – <i>Chargé de Recherche</i> , GEMaC-UVSQ, Versailles	Examineur
M. Brahim SARH – <i>Professeur</i> , Université d'Orléans, ICARE-CNRS, Orléans	Examineur
M. Dominique VREL – <i>Directeur de Recherche</i> , LSPM-CNRS, Villetaneuse	Examineur

Thèse préparée au sein du **Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux**
LSPM-CNRS, UPR 3407, Villetaneuse

Université PARIS 13
Institut Galilée

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII
SORBONNE PARIS CITÉ

Discipline : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

Kamal BABA

le 4 décembre 2013

**Développement et optimisation du procédé Spray Plasma
de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc
- Application aux cellules photovoltaïques -**

Directeur de thèse : Mehrdad NIKRAVECH

JURY

M. Andrei KANAEV – <i>Directeur de Recherche</i> , LSPM-CNRS, Villetaneuse	Président
Mme. Farzaneh AREFI-KHONSARI – <i>Professeur</i> , Université Pierre et Marie Curie, Paris	Rapporteur
M. Khaled HASSOUNI – <i>Professeur</i> , Université Paris 13, LSPM-CNRS, Villetaneuse	Examineur
M. Ahmed KHACEF – <i>Ingénieur de Recherche-HDR</i> , GREMI-CNRS, Orléans	Rapporteur
Mme Claudia LAZZARONI – <i>Maitre de conférences</i> , Université Paris 13, Villetaneuse	Invité
M. Mehrdad NIKRAVECH – <i>Professeur</i> , Université Paris 13, LSPM-CNRS, Villetaneuse	Examineur
M. Vincent SALLET – <i>Chargé de Recherche</i> , GEMaC-UVSQ, Versailles	Examineur
M. Brahim SARH – <i>Professeur</i> , Université d'Orléans, ICARE-CNRS, Orléans	Examineur
M. Dominique VREL – <i>Directeur de Recherche</i> , LSPM-CNRS, Villetaneuse	Examineur

Thèse préparée au sein du **Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux**
LSPM-CNRS, UPR 3407, Villetaneuse

*à la mémoire de ma grand-mère
à la mémoire de Youcef qui nous a quitté trop tôt
à mes parents et toute ma famille*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe **Milieux PolyPhasiques et Procédés Plasma (MP4)** du **Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM-CNRS UPR3407)** à Villetaneuse.

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur Khaled Hassouni, Professeur à l'université Paris 13 et directeur du LSPM de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de m'avoir soutenu ainsi que ce projet de recherche dès le début et d'avoir été toujours présent. Je le remercie pour ses encouragements, ses discussions sympathiques et encourageantes et aussi pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je remercie Monsieur Mehrdad Nikravech, Professeur à l'université Paris 13, de m'avoir donné l'occasion d'accéder à la recherche scientifique à travers un stage de master, et de m'avoir donné l'opportunité de continuer en thèse. Je le remercie pour le temps qu'il a consacré à la direction de cette thèse malgré son emploi du temps chargé, et pour la confiance qu'il m'a accordé pour bien mener ce travail de longue haleine.

Je remercie également Claudia Lazzaroni, Maître de conférences à l'université Paris 13, grâce à qui ce travail a connu une nouvelle dimension depuis son arrivée au sein de l'équipe avec la modélisation plasma. Merci pour sa précieuse aide au cours des dernières années de ce travail, ses discussions enrichissantes et ses encouragements constants. Je la remercie aussi pour sa serviabilité, sa bonne humeur et sa gentillesse.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Farzaneh Aréfi-Khonsari, Professeur à l'université Pierre et Marie Curie et à Monsieur Ahmed Khacef, Ingénieur de recherche HDR au CNRS-GREMI à Orléans, d'avoir accepté de rapporter ce travail. Merci également à Monsieur Vincent Sallet, Chargé de recherche CNRS au GEMaC à Versailles, à Monsieur Brahim Sarh, Professeur à l'université d'Orléans, à Monsieur Dominique Vrel et Monsieur Andrei Kanaev, Directeurs de recherche CNRS au LSPM, ainsi que Monsieur Khaled Hassouni, d'avoir pris part au jury. Merci à eux pour leur lecture attentive et leurs remarques pertinentes.

Je remercie aussi les collègues avec qui nous avons collaboré au cours de ce travail. Merci à Andrei Kanaev une deuxième fois pour toutes les expériences de photoluminescence effectuées en Allemagne et toutes les discussions scientifiques autour du ZnO et de la recherche en général. Je remercie aussi Monsieur Luc Museur du laboratoire LPL pour sa collaboration et participation à ces expériences. Merci encore à Dominique Vrel qui m'a initié à la diffraction par rayons X dès mon arrivée au laboratoire en tant que stagiaire. Je le remercie pour son aide, ses conseils et sa collaboration. Je remercie également Brahim Sarh, qui m'a chaleureusement accueilli au sein du laboratoire ICARE à Orléans. Je le remercie pour sa gentillesse, son aide précieuse et sa collaboration sur la partie simulation. Je remercie également Emmanuel Bodèle pour sa participation à ce travail, sa disponibilité et son aide. Je remercie aussi Monsieur Mohamed Chehimi du laboratoire ITODYS pour m'avoir permis de caractériser quelques échantillons par XPS. Je le remercie pour son accueil et son aide sur ces expériences.

Un grand merci à Gérard Lenoir et Frédéric Lombardini, que j'ai beaucoup embêté au cours de ces années dans leur fameux atelier mécanique. Merci pour leur grande aide dans l'usinage et le découpage de toutes les pièces qui ont servi à monter les différents réacteurs et manips. Merci pour m'avoir formé sur certaines machines et m'avoir laissé la liberté de les utiliser. Merci pour leurs

Remerciements

conseils et leur disponibilité. Merci également à François Silva pour tous les conseils et recommandations qu'il a pu me donner pour monter les manips. Merci aussi pour tout l'appareillage qu'il a pu me prêter au cours de ce travail (j'espère que j'ai tout rendu !). Merci aussi à Patrick Boisinot, Nicola Fagnon et Noël Girodon-Boulandet qui m'ont parfois aidé en l'absence de Gérard et Frédéric dans l'atelier.

Je tiens à remercier les collègues qui m'ont formé ou aidé sur les différentes techniques de caractérisation du laboratoire. Merci à Ovidiu Brinza et Patrick Portes pour toutes les images MEB et MET qu'ils ont pu réaliser au cours de ce travail. Merci à Éric Aït qui m'a formé sur la caractérisation par AFM. Merci à Alexandre Tallaire pour m'avoir initié et aidé sur la spectroscopie Raman. Je remercie aussi Thierry Chauveau pour son aide dans l'utilisation de la DRX et ses discussions très enrichissantes sur la diffraction. Un grand merci à Farah Karmous, non seulement pour toute la verrerie et produits chimiques qu'elle a pu me prêter ou donner, mais aussi pour son aide à l'utilisation de la DRX en fin de thèse. Merci à Mohamed Belmeguenai pour les mesures quatre pointes et à Vianey Mille pour l'utilisation de la profilométrie en salle blanche.

Je tiens à remercier également, Monsieur Xavier Bonnin, Directeur de recherche CNRS et responsable de l'équipe MP4, qui ne m'a jamais refusé de signer un ordre de mission et m'a donné la possibilité de participer à une dizaine de conférences. Je le remercie aussi pour ses encouragements et ses recommandations. Merci aux autres membres de l'équipe MP4 pour leur aide et soutien. Je remercie Xavier Duten, qui nous a gentiment prêté un spectrophotomètre. Merci également à Guillaume Lombardi qui nous a prêté la sonde Langmuir (désolé de l'avoir cassée!). Merci à Arlette Vega et à Siteng Tieng pour leur aide sur les quelques expériences de caractérisation par FTIR. Merci à Patrick Jestin pour ses précieux conseils dans la préparation de ma soutenance.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe administrative du laboratoire, Amélie, Chrystel, Nathalie, Carole, Naouel et Mohamed. Merci également à Nadine Berger partie en retraite au début de ma thèse. Merci aussi aux personnes passées par le service informatique du LSPM, Elie Mabo, Nadjib Rakib et Greg Chalvignac.

Un grand merci à tous les stagiaires avec qui j'ai pu travailler pendant ma thèse, je pense à Valérie, Mounir, Karim et Antoine. Merci aussi aux stagiaires de l'autre opération de recherche, que j'ai eu l'occasion de co-encadrer et de superviser leur travaux. Merci à Moèz, Sana, Edens, Aboubakrine, Chahrazed, Jean-Michel, Cissé, Assya, Manuel, Farida et Chifâa. Grâce à eux j'ai pu m'investir un peu dans le reformage et plasma-catalyse par DBD. Merci pour tous ces bons moments qu'on a pu passer ensemble dans cette fameuse salle de manip portant le numéro 47.

Merci aussi aux collègues enseignants avec qui j'ai travaillé pendant trois ans à l'institut Galilée, Amélie Labée-Barère, Virginie Gueguen, Guillaume Lombardi, Mehrdad Nikravech, Mohamed Amamra et Christel Barbaud.

Sans eux, la vie au sein de mon deuxième chez moi n'aurait jamais été agréable. Je pense à mes compagnons de galère les doctorants et anciens doctorants, qui ont partagé mon quotidien dans les charmants locaux du LSPM. Je commencerai par remercier Riadh, Ligia et Nadira de m'avoir bien accueilli au laboratoire quand je suis arrivé et de m'avoir encouragé et soutenu jusqu'à la fin. Un encouragement sud tunisien, un sourire latino et un cou de main compatriotique fut toujours agréable à recevoir. Je remercie ensuite mon voisin de bureau Amine M, avec qui j'ai fait

Remerciements

mon master puis nous avons commencé nos thèses en même temps. Ce fut un plaisir de partager mon bureau avec toi. Merci pour ta camaraderie et pour ton aide sur la simulation Fluent vers la fin de ma thèse. Je pense aussi à Nassima, ma deuxième voisine de bureau. Merci pour ta gentillesse, ta bonne humeur et surtout pour ton amitié. Merci à toi Éric et tes progrès en langue Arabe. Merci pour ta simplicité et ta joie de vivre. Mes pensées vont également à Mehdi mon voisin de salle de manip. Merci pour ton soutien et ton amitié. Un grand merci à l'adorable Sonia pour sa grande gentillesse et sa générosité. Merci pour tes encouragements et pour ton aide, j'espère que tu garderas un bon souvenir de mes répétitions. Je remercie également Amine B (ou Amine dopé au Bhor) pour sa camaraderie et sa gentillesse. Merci au grand Karim et ses discussions sympathiques et aussi pour son aide pour installer la sonde de Langmuir qu'on a bien exploitée! Merci à Zixian pour sa serviabilité et sa bonne humeur. Un grand merci à tous les autres doctorants et anciens doctorants, qui m'ont aidé et encouragé pendant ces années de thèse ne serait-ce que par un sourire. Je pense à Romain, Kevin, Noémie, Sana, Sarah, Wiem, Rania, Mongia, Wafa, Nadim, Hanifeh, Judith, Siteng, Charles, Rabah, Mohamed.....et la liste est longue!

Merci aussi aux jeunes permanents que j'ai côtoyés pendant ces années de thèse, je pense à Farah, Mickaël, Alex, Claudia, Corine, Cathy, Mamadou, Xavier, Nicolas, Ovidiu et tonton Rachid. Merci pour toute l'aide que vous m'avez apportée et pour toutes les discussions amicales qu'on a pu partager. Merci aussi aux post doctorants et contractuels passé par le labo. Je pense à Rémy, Maxim, Ludovic, Mehdi A, Othmane, William, Camill et Jordan.

Un grand merci à mes chers amis, qui m'ont beaucoup soutenu et encouragé tout au long de cette expérience, qui leur paraissait longue et interminable. Je pense particulièrement à Mohamed, Souhila, Brahim, Amel, Souad, Nassima, Farida, Soria et Nadia.

Enfin, les mots les plus forts étant les plus simples, j'adresse ici toute mon affection à mes proches. Leur confiance, leur soutien et leur amour n'ont cessé de me porter et de me guider.

Kamel Baba

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I. Etude bibliographique	
I.1. Introduction	5
I.2. Les TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium	6
I.2.1. Propriétés électriques et optiques des TCO	7
I.2.2. Conditions nécessaires à l'obtention d'un TCO	9
I.3. Le choix de ZnO comme TCO et ses applications potentielles	9
I.4. Caractéristiques de ZnO et des couches minces de ZnO	11
I.4.1. Propriétés structurales	11
I.4.2. Structures de Bandes de ZnO Würtzite	12
I.4.3. Propriétés optique, vibrationnelles et luminescence	13
I.4.3.1. Les excitons	14
I.4.3.2. Les phonons	14
I.4.3.3. Propriétés de luminescence	15
I.4.4. Propriétés électriques	15
I.4.4.1. Dopage de type n	16
I.4.4.2. Dopage de type p	17
I.4.4.3. Mobilité	18
I.5. Méthodes de dépôts de couches minces de ZnO et influences de paramètres opératoires	19
I.5.1. Les procédés Pulvérisation	19
I.5.2. Les procédés PLD (Pulsed Laser Deposition)	20
I.5.3. Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD et PECVD)	22
I.5.4. L'épitaxie par Jets Moléculaires	27
I.5.5. Les procédés Spray Pyrolysis	27
a. L'atomisation par jet pneumatique :	28
b. L'atomisation ultrasonique :	28
I.5.6. Résumé des techniques d'élaboration de ZnO en couches minces	33
I.6. Post traitement des films de ZnO	34
I.7. L'association spray et plasma	35
I.8. Objectif de ce travail de thèse	36
Annexes chapitre I	38
A.I.1. L'atomisation par ultrasons dans les procédés Spray	38
a. Principe	38
b. Régime de déformation de cassure d'une goutte	40
Références chapitre I	43
CHAPITRE II. Procédé Spray Plasma et dispositifs expérimentaux	
II.1. Introduction	51
II.2. Description du dispositif Spray Plasma	51

Table des matières

II.2.1. Description du réacteur Spray Plasma	51
II.2.2. Le système de production et d'injection d'aérosol	54
II.2.3. Le générateur RF et le couplage inductif (ICP, Inductively Coupled Plasma)	56
II.2.4. Les systèmes de régulation et de mesure	56
II.3. Choix des précurseurs	57
II.4. Paramètres de fonctionnement et modes opératoires	58
II.4.1. Choix et préparation des substrats	58
II.4.2. Mode opératoire	59
II.5. Optimisation du système d'injection d'aérosol	60
II.6. Simulation du comportement des gouttelettes d'aérosol dans le réacteur basse pression	63
II.6.1. Hypothèses	63
II.6.1.1. Géométrie	64
II.6.1.2. Conditions de fonctionnement	64
II.6.1.3. Les espèces	64
II.6.1.4. Le maillage du réacteur	65
II.6.2. Aspect théorique et équations intervenant dans le model	66
a) Les équations de Navier-Stocks	66
b) Les interactions particule-gaz	67
II.6.3. Validation du rôle du tube intermédiaire sur l'hydrodynamique de l'aérosol après injection.	70
II.7. Méthodes de caractérisation de couches minces de ZnO	73
II.7.1. La diffraction des rayon-X (DRX)	73
II.7.2. Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)	74
II.7.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	75
II.7.4. Microscopie électronique en transmission (MET)	76
II.7.5. Spectroscopie Raman	76
II.7.6. Spectroscopie photoélectronique par rayon-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	76
II.7.7. Profilometrie	77
II.7.8. Spectroscopie UV-Visible	77
II.7.9. Photoluminescence	77
II.7.10. Mesures quatre pointes	78
II.8. Conclusion	79
ANNEXES	80
A.II.1. Principe de la DRX et le calcul de la taille des grains et le taux de microcontrainte	80
Estimation de la taille des cristallites et de la contrainte à partir des diffractogrammes RX.	80
Estimation du degré d'orientation préférentielle à partir des diffractogrammes RX (Facteur Lotgering et coefficient de texturation)	82
A.II.2. Principe de la microscopie électronique à balayage	83
A.II.3. Principe de la spectroscopie Raman	84
A.II.4. Principe de la Spectroscopie photoélectronique par rayon-X (XPS)	84
A.II.5. Détermination du gap à partir des spectres de transmission optique	83
Références chapitre II	86

Table des matières

CHAPITRE III. Modélisation et caractérisation expérimentale de la décharge RF à couplage inductif	
III.1. Introduction	87
III.2. Généralités sur les plasmas basse pression d'Ar/O₂ et Ar/O₂/H₂O	88
III.3. Modélisation plasma	91
III.3.1. Hypothèses de travail	91
III.3.2. Description du modèle	92
III.3.2.1. La géométrie du système	92
III.3.2.2. Bilan de particules	92
III.3.2.3. Bilan de puissance	95
III.3.3. Décharge continue	96
III.3.3.1. Paramètres plasma	97
III.3.3.2. Flux des espèces	99
III.3.4. Décharge pulsée	101
III.3.5. Conclusion	104
III.4. Etude par spectroscopie d'émission optique de la décharge plasma.	105
III.4.1. Température électronique par la méthode Ricard	105
III.4.1.1. Descriptif de la méthode	105
III.4.1.2. Conditions opératoires	106
III.4.1.3. Résultats et interprétations	109
III.4.2. Evolution des espèces réactives (Ar et O)	110
III.4.2.1. Effet de la distance spire-substrat	112
III.4.2.2. Evolution de l'oxygène atomique par rapport à l'argon	114
III.4.2.3. Discussions	115
III.4.3. Température rotationnelle à partir des bandes rotationnelles de OH°	115
III.4.3.1. Descriptif de la méthode	115
III.4.3.2. Evolution de la température du gaz dans le réacteur	118
III.4.3.3. Evolution de la température du gaz au cours de l'injection des précurseurs	119
III.5. Etude par Sonde Langmuir de la décharge plasma	120
III.5.1. Théorie et principe de fonctionnement d'une sonde électrostatique	120
III.5.2. Méthodes de détermination des paramètres plasma	121
III.5.3. Dispositif expérimental	123
III.5.4. Difficultés liées à nos conditions opératoires	123
III.5.5. Résultats et interprétations	125
III.5.5.1. Profil des paramètres plasma dans l'argon pur	125
III.5.5.2. Effet de la puissance de la décharge:	127
III.5.5.3. Effet de l'oxygène:	127
III.5.5.4. Effet de la pression:	127
III.6. Comparaison modèle/expériences et conclusions	128
ANNEXES	130
A.III.1. Théorie d'une sonde électrostatique	130
A.III.2. Exemple de courbe I-V et calcul du courant de saturation électronique	133

Table des matières

A.III.3. Evolution de la pression avec le débit de gaz plasma	134
A.III.4. Evolution de la température électronique avec la puissance de la décharge et la fraction d'oxygène par modélisation à 20 Pa	134
Références chapitre III	135
CHAPITRE IV. Caractérisation de films de ZnO et Al-ZnO et optimisation des paramètres de dépôt	
IV.1. Introduction	137
IV.2. Elaboration	137
IV.2.1. Choix des précurseurs et solvants	137
IV.2.2. Effet du substrat sur l'orientation cristalline des films	141
IV.3. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés structurales et optiques	142
IV.3.1. Effet de la distance injecteur-substrat	143
IV.3.2. Effet de la concentration du précurseur	146
IV.3.3. Effet de la température du substrat	149
IV.3.4. Effet de la durée du dépôt	151
IV.3.5. Conclusion	153
IV.4. Influence du plasma et rôle de l'oxygène atomique sur les propriétés structurales et optiques des films	153
IV.4.1. Effet de la composition du gaz plasma et rôle de l'oxygène	154
IV.4.2. Effet de la distance spires-substrat	163
IV.4.3. Choix de la puissance de la décharge	164
IV.4.4. Conclusion	165
IV.5. Dopage de ZnO à l'aluminium	165
IV.5.1. Propriétés de structure	166
IV.5.2. Analyse XPS de film de Al-ZnO	168
IV.5.3. Propriétés optique et électrique	170
IV.6. Discussion et conclusion	172
ANNEXES	173
A.IV.1. Fichier JCPDS 36-1451 de ZnO pour une anode CuK α	173
A.IV.2. Image MEB d'un film Al-ZnO sur substrat de verre	173
Références chapitre IV	174
Conclusion générale	
	175
Liste des Travaux	
	183

Introduction

Introduction

L'oxyde de zinc est un matériau multifonctionnel objet de nombreuses recherches depuis les années 30. A la fin des années 90, une nouvelle vague d'intérêt est apparue pour le ZnO hexagonal wurtzite comme semiconducteur II-VI "large gap". De nos jours, une grande variété de morphologies du ZnO a été mise en évidence (nano- particules, -fils, -tubes, -boucles, -hélices, etc). Cependant les liens entre ces morphologies et les propriétés électroniques ne sont pas encore élucidés. La connaissance de ses liens permettra de développer des dispositifs tels que les nano-capteurs, -actionneurs, -résonateurs, ou -transistors, ou de dispositifs nanostructurés : diodes électroluminescentes, cellules solaires photovoltaïques, traceurs biomédicaux, etc. Des études viennent de confirmer la résistance du ZnO aux radiations de haute énergie ouvrant la voie à des applications spatiales.

Il est largement admis que les méthodes d'élaboration conditionnent la morphologie, qui par conséquent déterminent les propriétés fonctionnelles. La sélectivité des produits est influencée par les processus de nucléation et croissance qui dépendent du procédé et des cinétiques engendrées.

De nombreuses voies d'élaboration ont permis de mettre à jour les différentes fonctionnalités du ZnO. Les procédés spray pyrolysis emploient un aérosol de précurseurs dont la transformation est réalisée par excitation thermique. Dans le procédé développé au cours de cette thèse, nous avons choisi d'associer l'injection du précurseur sous forme d'un spray à un plasma basse pression. Pour ce travail nous nous sommes inspirés des travaux de Miralai¹ et de Rousseau². Cette association permet de réaliser la transformation à basse température sous l'effet des espèces réactives du plasma. Un tel procédé, jamais testé à notre connaissance pour l'élaboration de couches minces de ZnO, permet de déposer des films structurés à basse température. La transformation chimique fait intervenir des radicaux d'oxygène, des radicaux OH, des électrons, et des espèces excitées d'argon ou d'oxygène évitant ainsi la formation de phases indésirables. Le choix d'un gaz vecteur permet d'agir sur la réactivité du plasma de manière à disposer d'un milieu plus ou moins oxydant conférant au procédé un degré de liberté de plus.

¹ S.F. Miralai, Avni, R., Franke, E., Morvan, D., Amouroux, J., Nickel, H., European Patent Office, Munich, Germany, 1995.

² F. ROUSSEAU, Etude des mécanismes de formation des couches d'oxyde Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode des pile à combustible SOFC. Modélisation et caractérisation expérimentale, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2005.

L'introduction de précurseurs sous forme d'aérosol a l'avantage de disposer de gouttelettes de diamètre et de concentration contrôlés permettant de contrôler la taille des particules solides déposées. Cette technique permet aussi l'utilisation de précurseurs salins solubles dans l'eau, évitant ainsi le recours à des solvants organiques, sources de pollution. Nous avons choisi de travailler avec des solutions nitrées et chlorées en raison de leurs faibles coûts et de leur non-toxicité.

L'une des applications majeures visées par ce travail est l'élaboration des films minces d'oxydes conducteurs transparents (TCO, Transparent Conducting Oxides) pour les cellules photovoltaïques ou les diodes électroluminescentes. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) reste le matériau le plus utilisé en tant que TCO dans la plupart des dispositifs optoélectroniques. Mais la rareté de l'indium, contribue à l'augmentation de son prix. L'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) quant à lui, est instable sous plasma d'hydrogène, qui l'érode considérablement et dégrade ses propriétés optiques lors de l'élaboration de cellules photovoltaïques.

L'oxyde de zinc, en tant que semi-conducteur à large gap et grâce à son abondance sur Terre, sa non toxicité et sa stabilité dans les plasmas d'hydrogène, devient alors un candidat prometteur pour réduire l'utilisation de l'indium ou pour remplacer le SnO_2 dans les cellules photovoltaïques en couches minces de silicium dont l'élaboration se fait sous plasma d'hydrogène.

Il sera donc intéressant de développer un procédé plasma de dépôt de couches minces de ZnO, pouvant s'intégrer dans une chaîne « tout plasma » pour l'élaboration de cellules photovoltaïques, tout en utilisant des précurseurs peu coûteux et plus respectueux de l'environnement.

C'est dans cette optique, que s'inscrit ce travail de recherche, visant à développer une nouvelle technique de dépôt de couches minces, associant la technique Spray, peu coûteuse et utilisant des précurseurs non organiques tels que les nitrates ou les chlorures, et la réactivité d'un plasma basse pression pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction de transformation du précurseur et à la croissance des films.

Le but de ce travail est donc de développer et d'optimiser le procédé Spray Plasma, dans le but d'obtenir des films de ZnO de bonne qualité, aussi bien optique qu'électrique.

Les principales étapes de ce travail sont : (i) l'optimisation du système d'injection d'aérosol, expérimentalement et théoriquement par simulation, (ii) l'identification des paramètres opératoires clefs du procédé de dépôt, (iii) l'étude du rôle du plasma et plus particulièrement l'influence de ses paramètres (densité, température,..) sur la qualité des films déposés et (iv) la caractérisation des films déposés dans le but d'étudier l'influence des différents paramètres opératoires sur leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Ce travail de recherche est présenté dans ce manuscrit en quatre parties :

- Le premier chapitre comprend une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc en couches minces, ses propriétés structurales, optiques et électriques en fonction des différentes techniques d'élaboration. Nous parlerons aussi de ses principales applications et son choix comme TCO dans les cellules photovoltaïques. Nous nous attarderons plus particulièrement sur l'atomisation par ultrasons dans le procédé spray et la combinaison de cette dernière avec un plasma.

- Nous présentons dans le deuxième chapitre la technique Spray Plasma développée au cours de ce travail pour déposer les couches minces de ZnO, l'optimisation de cette technique ainsi que les techniques utilisées pour caractériser les films déposés.

- Le troisième chapitre est quant à lui consacré à l'étude du plasma radiofréquence d'argon/oxygène à couplage inductif utilisé dans la technique Spray Plasma. En premier lieu, une étude par modélisation numérique de la décharge est présentée dans le but d'étudier l'influence des paramètres opératoires (pression, puissance et fraction d'oxygène) sur les paramètres du plasma tels que la température et la densité électroniques. En deuxième lieu, une caractérisation expérimentale par spectroscopie d'émission optique et par sonde de Langmuir est présentée. Les résultats expérimentaux sont discutés et comparés aux résultats théoriques.

- Dans le quatrième chapitre, nous présentons les caractéristiques structurales, optiques et électriques des films de ZnO et Al-ZnO déposés par la technique Spray Plasma. L'influence des principaux paramètres opératoires, tels que la nature du précurseur et sa concentration ou bien la température du substrat, est étudiée. Nous démontrons le rôle de l'oxygène dans le plasma d'argon sur l'amélioration de la qualité des films déposés et nous corrélons les résultats avec la caractérisation du plasma du chapitre précédent.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion et les perspectives de ce travail de recherche.

Chapitre I

Étude bibliographique

Contenu

I.1. Introduction	5
I.2. Les TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium	5
I.2.1. Propriétés électriques et optiques des TCO.....	6
I.2.2. Conditions nécessaires à l'obtention d'un TCO.....	8
I.3. Le choix de ZnO comme TCO et ses applications potentielles	9
I.4. Caractéristiques de ZnO et des couches minces de ZnO.....	11
I.4.1. Propriétés structurales.....	11
I.4.2. Structures de Bandes de ZnO Würtzite.....	12
I.4.3. Propriétés optique, vibrationnelles et luminescence	13
I.4.3.1. Les excitons	13
I.4.3.2. Les phonons	14
I.4.3.3. Propriétés de luminescence	14
I.4.4. Propriétés électriques.....	15
I.4.4.1. Dopage de type n	16
I.4.4.2. Dopage de type p	16
I.4.4.3. Mobilité.....	17
I.5. Méthodes de dépôts de couches minces de ZnO et influences de paramètres opératoires	19
I.5.1. Les procédés Pulvérisation	19
I.5.2. Les procédés PLD (Pulsed Laser Deposition).....	20
I.5.3. Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD et PECVD).....	22
I.5.4. L'épitanie par Jets Moléculaires.....	26
I.5.5. Les procédés Spray Pyrolysis	27
a. L'atomisation par jet pneumatique :	27
b. L'atomisation ultrasonique :.....	27
I.5.6. Résumé des techniques d'élaboration de ZnO en couches minces.....	32
I.6. Post traitement des films de ZnO.....	33
I.7. L'association spray et plasma.....	35
I.8. Objectif de ce travail de thèse.....	36
Annexes chapitre I.....	37
A.I.1. L'atomisation par ultrasons dans les procédés Spray.....	37
a. Principe	37
b. Régime de déformation de cassure d'une goutte.....	39
Références chapitre I.....	42

I.1. Introduction

Grâce à ses excellentes propriétés physiques et ses applications technologiques potentielles [1], l'oxyde de zinc attire beaucoup d'attention. Plusieurs techniques, telles que la pulvérisation, l'ablation laser, le dépôt chimique en phase vapeur de composés organométallique et la pyrolyse d'aérosol ont été largement utilisés pour obtenir des films minces de ZnO de bonne qualité [2-5]. Parmi ces méthodes, les techniques spray, comme le spray pyrolysis ou spray-CVD [6-8] ont plusieurs avantages, tels que la simplicité, la sécurité et le faible coût. Il a été rapporté que la combinaison des techniques CVD et la réactivité du plasma permet la croissance de couches minces de ZnO de bonnes qualités morphologiques à faibles températures. L'énergie des ions et des électrons, ainsi que les radicaux générés dans le plasma jouent un rôle important dans l'amélioration de la morphologie des films [9-12].

Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés de l'oxyde de zinc et les enjeux de son utilisation comme oxyde conducteur transparent dans les cellules solaires. Nous présenterons aussi les différentes techniques d'élaboration des couches minces de ZnO et l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés des films. Nous détaillerons un peu plus les procédés spray par ultrasons et les phénomènes d'atomisation et d'évaporation des gouttelettes. Enfin un bref paragraphe sur l'association de la technique spray et la réactivité du plasma dans l'élaboration de matériaux.

I.2. Les TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium

Les cellules solaires en silicium mono et multi-cristallin représentent plus de 90% du marché photovoltaïque actuel. Le rendement de ces cellules est de 19% et atteint les 24% en laboratoire par des simples jonctions p-n¹ [13-15]. Afin de réduire le coût de production, d'autres types de silicium ont été explorés, notamment le microcristallin et l'amorphe, qui peuvent être déposés en couches minces et ainsi réduire l'épaisseur des cellules photovoltaïques. L'utilisation du silicium en couches minces dans les modules photovoltaïques réduit d'un facteur 100 la consommation des matières premières par rapport aux traditionnels modules utilisant des wafers de silicium de 200 μm d'épaisseur [16]. Les cellules solaires photovoltaïques en couches minces de silicium amorphe (a-Si) ou microcristallin ($\mu\text{c-Si}$) représentent plus de 5% de la production photovoltaïque avec des rendements atteignant les 13%. Ces cellules sont constituées généralement de jonctions p-i-n, c'est-à-dire une couche de silicium dopée p, une couche de silicium non dopée ou intrinsèque et une couche de silicium dopée n. Cet empilement de

¹ (n) : Dopage de type n, consiste à avoir un excès d'électrons dans le matériau. (p) : Dopage de type p, consiste à avoir un excès de trous dans le matériau.

couches constitue la partie active de la cellule où le courant électrique est généré après absorption de photons de lumière. Deux autres couches conductrices servant d'électrodes pour collecter le courant généré sont placées aux bornes de la cellule. Il est donc nécessaire que ces dernières soient déposées sur toute la surface de la cellule solaire. La couche supérieure doit être donc à la fois conductrice et transparente pour permettre le passage des photons jusqu'au silicium intrinsèque.

Les métaux conducteurs ne sont pas transparents à cause de leur haute concentration en porteurs de charge. D'autre part, tous les matériaux standards à haute transparence dans le visible (verre) ne sont pas bons conducteurs. Il existe néanmoins une famille d'oxydes métalliques, qui en plus d'être transparent, sont aussi conducteurs en raison d'un excès d'électrons dans leurs structures dû à un défaut de structure (lacunes, atomes interstitiels) ou un dopage approprié. On appelle cette famille d'oxydes, les Oxydes Conducteurs Transparent (ou TCO pour *Transparent Conductive Oxide*).

Grâce à leurs propriétés optiques et électriques, ces oxydes conducteurs transparents sont des matériaux très utilisés, notamment comme diode électroluminescente (LED) dans les écrans plats et aussi comme électrodes dans les cellules solaires.

La coexistence d'une conductivité électrique et une transparence dans le visible a été observée pour la première fois en 1907 sur des couches minces d'oxyde de cadmium CdO [17]. Cette bivalence a été démontrée ensuite dans les années 1930-1940 dans les couches minces d'oxyde d'étain (SnO₂) [18-20]. La décennie suivante a vu le développement d'oxydes conducteurs transparents à base d'oxyde d'indium (In₂O₃) [21; 22], et après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis de le rendre parmi les TCOs les plus performants et les plus utilisés aujourd'hui, connus sous le nom de ITO (*Indium Tin Oxide*) [23]. D'autres oxydes ont suscité un grand intérêt ces trente dernières années notamment l'oxyde de zinc dopé (ZnO :Al, ZnO :Ga, ZnO :B...) [24-27].

I.2.1. Propriétés électriques et optiques des TCO

Dans les semi-conducteurs, la conductivité σ , s'exprimant en S.cm⁻¹, est le produit de la densité de porteurs de charge N (cm⁻³), de la mobilité de porteurs de charge μ (cm².V⁻¹.s⁻¹), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C) et elle égale l'inverse de la résistivité (ρ)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = Nq\mu \quad (\text{I. 1})$$

La résistance carrée R_{\square} exprimée en Ω , propriété de surface importante dans les TCO, est définie comme le rapport entre la résistivité et l'épaisseur e du film ;

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{I. 2})$$

La conductivité des TCO est due à la présence de défauts de structure résultant soit d'une nonstoechiométrie de l'oxyde, soit d'un dopage permettant d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction.

La transmission optique quant à elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente. Dans les TCO, cette transmission couvre tous le domaine du visible et constitue une caractéristique importante. La Figure I. 1 représente un spectre de transmission typique d'un TCO. La fenêtre de transmission est limitée par deux domaines. Dans le domaine du proche ultra-violet (UV) ($\lambda < \lambda_{\text{gap}}$), l'absorption est dominée par les transitions de bande à bande. Les photons incidents ayant une énergie égale ou supérieure à celle du gap seront absorbés par des électrons de la bande de valence, ce qui leur permet de passer dans la bande de conduction. Dans le domaine du proche infra-rouge (IR) ($\lambda > \lambda_p$, λ_p étant la longueur d'onde plasma définie ci-dessous), la lumière est réfléchi. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [28]. Dans ce modèle des électrons libres, les électrons peuvent être considérés comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence plasma ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon l'équation :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (\text{I. 3})$$

où c représente la vitesse de la lumière.

La fréquence plasma peut varier en fonction de la concentration de porteur selon l'équation (I.4). Ce qui signifie que les propriétés électriques des TCO affectent les propriétés optiques.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (\text{I. 4})$$

avec, N : densité de porteurs de charge
 q : charge électrique de l'électron
 ϵ_0 : permittivité du vide
 ϵ_r : permittivité relative du matériau
 m^* : masse effective de l'électron dans le matériau

La longueur d'onde λ_p correspondante peut être ajustée et ainsi contrôler la transparence du matériau dans les domaines du visible et de l'infrarouge.

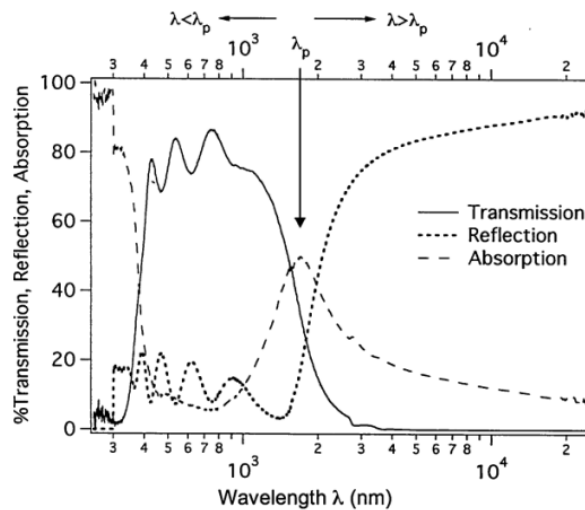


Figure I. 1. Spectre de transmission typique d'un TCO [29]

I.2.2. Conditions nécessaires à l'obtention d'un TCO

La coloration des oxydes est le premier phénomène à éviter dans les TCO. Cette dernière est principalement due aux cations des métaux de transition du fait de l'excitation des électrons entre les niveaux non dégénérés des orbitales atomiques d . Afin d'éviter toute coloration du matériau, le niveau d de ces métaux doit être complètement rempli. Les TCO sont donc principalement des oxydes à base de cations présentant une configuration électronique de type d^{10} comme In^{3+} , Sn^{4+} et Zn^{2+} [30].

Pour une grande mobilité des porteurs de charge, notamment dans le cas des TCO de type p (tels que ZnO:N , ZnO:Ag , $(\text{Zn,Mg})\text{O}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ag}$, NiO:Li , $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$ [23]), la bande de valence doit être large. De manière générale, la forte localisation des porteurs de charge dans les oxydes métalliques vient de la forte ionicité des liaisons métal-oxygène. Afin de réduire cette localisation des porteurs de charge, il est nécessaire d'augmenter la covalence de ce type de liaison en choisissant un cation métallique dont les orbitales d occupées ont une énergie proche de celle des orbitales $2p$ de l'oxygène, comme les cations Cu^{++} et Ag^+ , par exemple. Ainsi, la force attractive des ions oxygène diminue et les trous sont délocalisés. En respectant ces conditions, les deux propriétés de conduction électrique et de transparence dans le visible sont obtenues simultanément.

Trois conditions sont donc nécessaires pour l'obtention d'un bon TCO (i) une bonne conductivité électrique (ou une grande mobilité) (ii) une bonne transparence (iii) une limitation de la coloration.

Pour qu'un TCO soit utilisé dans des dispositifs optoélectroniques, il est convenu qu'il doit présenter une conductivité supérieure à 10^{-3} S.cm⁻¹ et une transmission moyenne dépassant les 80 % dans le domaine du visible [2].

I.3. Le choix de ZnO comme TCO et ses applications potentielles

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) reste le matériau le plus utilisé en tant que TCO. Mais en raison de la rareté de l'indium sur terre, son prix ne cesse d'augmenter. Le deuxième matériau largement utilisé comme TCO, est l'oxyde d'étain dopé au fluore (SnO₂:F). L'inconvénient de ce dernier est qu'il est instable sous plasma d'hydrogène et voit ses propriétés optiques se dégrader [31; 32]. Cela pose un problème majeur dans le cas des cellules photovoltaïques en couches minces où la couche de silicium est déposée sur le TCO par des procédés plasma d'hydrogène. J. Löffler et al [33] ont démontré expérimentalement la diminution de la transmittance dans le domaine du visible de 80 à 50% dans le cas de couches minces de SnO₂:F commerciales (Asahi type U) traitées durant 10 minutes par plasma d'hydrogène (Figure I. 2). Parallèlement, la transmittance de couches minces de ZnO n'a pas été affectée par le même traitement.

L'oxyde de zinc par ses propriétés optiques et électriques, son abondance sur Terre, sa non toxicité et sa stabilité dans les plasmas d'hydrogène [34], devient donc un candidat prometteur pour pallier la rareté de l'indium et remplacer le SnO₂.

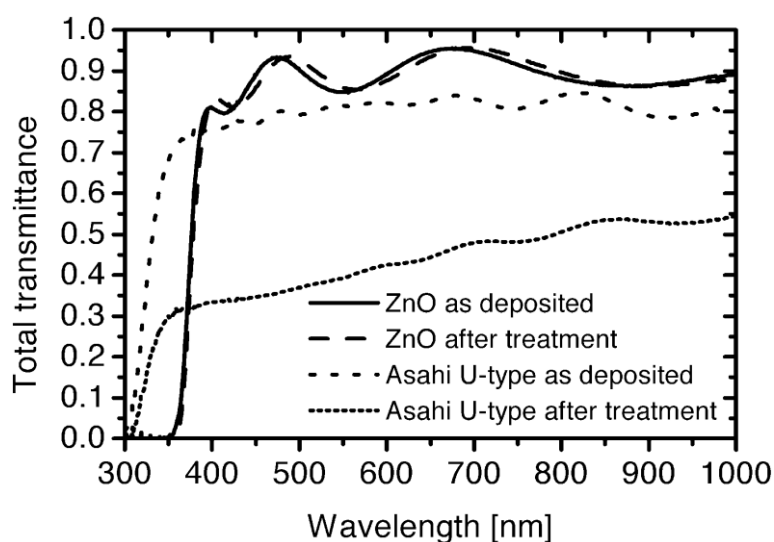


Figure I. 2. Transmission optique de couches minces de ZnO et SnO₂:F (Asahi type U) avant et après 10 minutes de traitement sous plasma H₂ [33].

Les oxydes conducteurs transparents sont particulièrement efficaces dans les applications de cellules solaires en raison des avantages suivants: (i) le film conducteur transparent permet la transmission du rayonnement solaire direct à la région active, avec peu ou pas d'atténuation, de sorte que les cellules solaires à base de ces matériaux conduisent à une meilleure sensibilité dans la partie de photons à haute énergie du spectre solaire (ii) la facilité de fabrication de la jonction en raison de la faible température de formation de la jonction (iii) ces films peuvent servir simultanément de contacts de faible résistance à la jonction et revêtement anti-réflexion pour la région active.

O. Kluth et al. [35] ont rapporté une bonne aptitude à diffuser la lumière sur des surfaces verre/ZnO de différentes textures et un piégeage efficace de la lumière dans les cellules solaires en couches minces de silicium. Les substrats de AZO possèdent une texture de surface adaptée à différentes applications, ce qui a permis de réduire les pertes d'absorption et a contribué à l'amélioration des cellules $\mu\text{C-Si:H}$ et $\text{a-Si:H}/\mu\text{C-Si:H}$ avec des rendements de 9% et 12,1% respectivement. M. C. Kao et al. [36] ont déposé des films de ZnO nanocristallins sur des substrats FTO élaborés par spin coating pour des cellules solaires à colorants. Un rendement de 2,5% a été atteint.

Une autre application des films de ZnO est les diodes électroluminescentes ou LEDs, qui sont réalisées avec des jonctions p-n, c'est-à-dire deux couches de TCO, une dopée p (GaN) et l'autre dopée n (comme ZnO). Le marché des LEDs est en plein développement, et beaucoup de travaux ont été publiés sur les jonction p-n réalisées avec des TCO de type n tels que la jonction $\text{p-SrCu}_2\text{O}_2/\text{nZnO}$ pour construire une LED [37]. Le ZnO a été aussi utilisé dans les LED classiques à base de GaN comme substrat afin de réduire les dislocations de ce dernier [38]. La possibilité de stabiliser le dopage p du ZnO ouvre de nouvelles voies de LEDs 100% ZnO.

ZnO a aussi été largement utilisé pour détecter les gaz en raison d'une forte sensibilité à l'environnement chimique. En effet, la détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction solide-gaz et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant). Suite à cette interaction, des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur.

Dans le ZnO, le processus de détection est régi par des lacunes d'oxygène sur la surface qui influencent les propriétés électroniques de ZnO. Lors de l'oxydation, par l'intermédiaire de l'adsorption de molécules telles que le NO_2 dans les sites vacants acceptant les électrons, ces derniers sont retirés et efficacement épuisés de la bande de conduction, ce qui conduit à une diminution de la conductivité. D'autre part, la réduction des molécules telles que H_2 peut réagir

avec l'oxygène adsorbé en surface, laissant par conséquent, un électron et une conductivité plus élevée.

Beaucoup de travaux ont montré le potentiel de ZnO pour détecter le NO₂, NH₃, NH₄, CO, H₂, H₂O, O₃, H₂S et C₂H₅OH [39-49].

De nombreuses autres applications des films minces de ZnO s'ajoutent à celles citées précédemment, telles que la photodétection [50], la photocatalyse [51], les transistors en couches minces transparentes (TTFT) [52], les capteurs piézoélectriques [53],

I.4. Caractéristiques de ZnO et des couches minces de ZnO

I.4.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc connu aussi sous le nom de Zincite, cristallise généralement à pression et température ambiantes selon la structure hexagonale Würtzite (B4), comme le montre la Figure I.3. La structure wurtzite possède une maille élémentaire avec deux paramètres de maille a et c , avec $a=3.2495\text{Å}$ et $c=5.2069\text{Å}$ et une densité de $5,605\text{ g.cm}^{-3}$ [54] et appartient au groupe de symétrie C_{6v}^4 dans la notation de Schoenfiles ou $P6_3mc$ dans la notation de Hermann-Mauguin.

Dans un cristal würtzite idéal, le rapport c/a et le paramètre u (défini ci-dessous) sont corrélés par la relation $uc/a = \sqrt{3/8}$, où $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ et $u=3/8$ dans le cas d'une structure hexagonale parfaite. u est la mesure de la quantité de décalage d'un atome par rapport à un autre atome le long de l'axe- c [55]. Expérimentalement, pour le ZnO würtzite, les valeurs mesurées de u et c/a ont été déterminées dans la plage de 0,3817 à 0,3856 et 1,593 à 1,6035 respectivement [56-59].

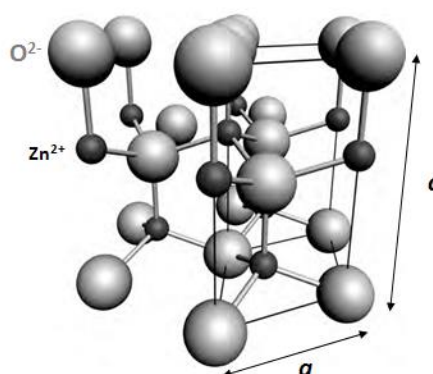


Figure I.3. Structure hexagonale de ZnO. Les atomes de zinc sont en noir et les atomes d'oxygène sont en gris.

En plus de la structure würtzite, le ZnO cristallise aussi selon la structure cubique (zinc blende) (B3) et la structure NaCl (Rocksalt) (B1) présentées sur la Figure I. 4. La structure zinc blende ne peut être stable que par croissance sur un substrat cubique [60], tandis que la structure rocksalt est obtenue à des hautes pressions (~ 10 GPa) [61].

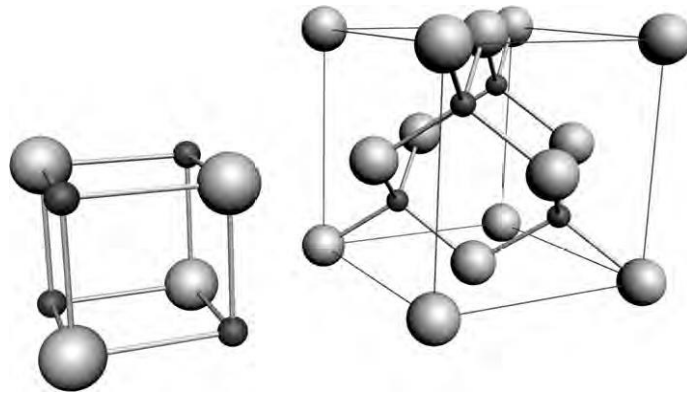


Figure I. 4. Les structures rocksalt (gauche) et zinc blende (droite) de ZnO.

I.4.2. Structures de Bandes de ZnO Würtzite

La structure de la bande de ZnO a été calculée en 1969 en utilisant la fonction de Greens et suivi peu de temps après avec les résultats expérimentaux de spectroscopie induite par photoémission de rayons X et les mesures de photoémission UV. Les résultats sont restés controversés et contradictoires pendant de nombreuses années [62-64]. Plus récemment, les progrès dans les méthodes de calcul ont permis un calcul plus détaillé de la structure de bande ZnO, selon la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées [65]. La structure de la bande de ZnO est schématisée sur la Figure I. 5. La bande de conduction (CB) avec une symétrie Γ_7 contient les niveaux vides $4s$ de Zn^{++} . La bande de valence (VB) contient des niveaux occupés $2p$ de O^- . La bande de valence VB est divisée par le champ cristallin hexagonal et par couplage spin-orbite en trois types d'exciton, et deux bandes de dégénérescence sub-VBs, qui sont appelés de haut en bas A, B et C VB dans tous les semi-conducteurs de type wurtzite. L'ordre des transitions est $A\Gamma_7$, $B\Gamma_9$ et $C\Gamma_7$.

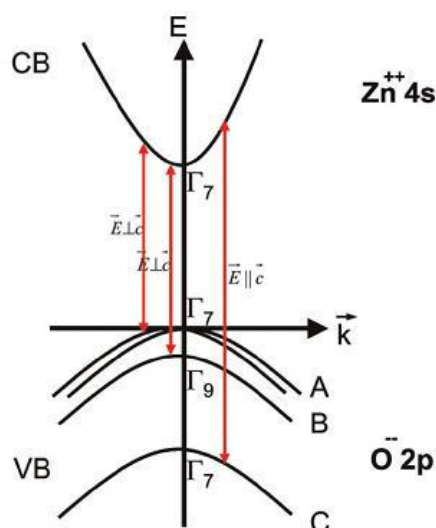


Figure I. 5. Schéma de structure de bande de ZnO [29]

I.4.3. Propriétés optiques, vibrationnelles et luminescence

Grace à son large gap optique de 3,6 eV, l'oxyde de zinc est un matériau possédant une grande transmission optique dans le domaine du visible. Cette transmission ainsi que les nombreuses transitions excitoniques dans le ZnO ont été expliquées sur la base des interactions entre phonons et porteurs de charges libres, entre phonons et excitons et entre les différents excitons dans le matériau [55].

I.4.3.1. Les excitons

Dans les semi-conducteurs, un exciton est une quasi ou pseudo-particule composée d'une paire électron-trou liée par des forces coulombiennes. Dans les semi-conducteurs II-VI, et particulièrement dans le cas de ZnO, le rayon de l'exciton (analogue au rayon de Bohr dans l'atome d'hydrogène $\sim 5,2918 \cdot 10^{-11}$ m) est plus grand que le paramètre de maille du matériau. Les énergies de transitions intrinsèque de ces excitons ainsi que leurs énergies de liaisons et le rayon de Bohr peuvent être mesurées par absorption optique à basse température [66] et par photoluminescence [67-70]. La Table I. 1 présente les énergies de liaison des excitons, la masse effective équivalente, le rayon de Bohr et l'énergie des phonons calculées une première fois par D.G. Thoma [71] puis confirmées par Teke et al [72] et Reynolds et al [73].

Table I. 1. Énergies de liaison des excitons (A, B et C dans la Figure I.5), masse effective (m), rayon de Bohr (R_{Bohr}) et les énergies des phonons dans ZnO [71-73]

A	B	C	m	R_{Bohr}	E(LO)	E(TO)
60 meV	59 meV	56 meV	$0.31 m_e$	1,4 – 2,2 nm	72 meV	54 eV

I.4.3.2. Les phonons

Les phonons résultent d'un déplacement d'un ou plusieurs atomes du réseau cristallin autour de leur position d'équilibre entraînant une série d'onde de vibrations se propageant dans le réseau. Dans les solides, il existe deux types de phonons. Les *phonons acoustiques*, qui correspondent aux ondes sonores dans le réseau cristallin et les *phonons optiques*, qui sont facilement excités par des ondes lumineuses dans les cristaux ioniques tels que NaCl et ZnO. Ils sont dus à un moment électrique dipolaire créé par le rapprochement et l'éloignement des ions positifs et négatifs des sites adjacents du réseau et créant des phonons optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO).

Dans le ZnO, il y a quatre atomes dans la maille primitive, il existe 12 modes de vibrations (phonons). Trois acoustiques, dont un est longitudinal, les autres étant transversaux. Neuf modes optiques, dont trois sont longitudinaux (LO), les six autres sont transversaux (TO) [55]. La spectroscopie Raman et infrarouge ont été largement utilisées pour identifier ces phonons [74-77]. Dans la structure hexagonale de symétrie C_{6v}^4 et selon la règle de sélection des phonons optiques au centre de la zone de Brillouin (Γ), la théorie prédit huit groupes de modes, $2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$. Les phonons A_1 et E_1 sont Raman et infrarouge actifs. Les phonons E_2 (low et high) sont Raman actifs et les phonons B_1 et B_2 sont inactifs. Dans la Table I.2, H. Morkoç, résume les fréquences mesurées des différents phonons dans la structure ZnO würtzite, ainsi que les valeurs de ces fréquences calculées théoriquement. Les deux modes de vibration A_1 et E_1 , sont les modes où les atomes se déplacent parallèlement et perpendiculairement à l'axe-c, respectivement. Le mode E_2 (low) est associé à la vibration du réseau d'atomes de zinc, cependant, le mode E_2 (high) est associé aux vibrations du réseau contenant uniquement des atomes d'oxygène [55].

I.4.3.3. Propriétés de luminescence

Le ZnO a aussi la particularité d'émettre des photons lorsqu'il est soumis à un faisceau lumineux ou un bombardement électronique supérieur à son gap. Ce phénomène correspond à la luminescence. Différentes bandes de photoluminescence ont été observées dans les couches minces de ZnO, elles vont du proche UV (~350nm) au visible (~550nm). Cette luminescence visible est attribuée aux défauts tels que les interstices de zinc (Zn_i) et les lacunes d'oxygène (V_O) [78], tandis que la luminescence UV est attribuée à la recombinaison des excitons [79-81]. La luminescence verte (LV ~510nm) quant à elle, est attribuée par certains auteurs aux lacunes d'oxygène (V_O) [82-87], et aux lacunes de zinc par d'autres auteurs (V_{Zn}) [88-90]. Une bande jaune-orange (610 nm) peut être aussi observée dans certain cas [91].

Table I.2. Les fréquences des phonon en cm^{-1} de ZnO würtzite obtenues par ellipsométrie spectroscopique infrarouge (IRSE) et spectroscopie Raman en comparaison avec les prédictions théoriques [55].

Phonons	Spectroscopie Raman	Spectroscopie IR	Calcul Théorique
A₁-TO	380 ^a , 379 ^b , 380 ^c , 380 ^d , 378 ^e , 380 ^f	380 ^g , 376.5 ^j	382 ^h , 386 ⁱ
E₁-TO	409 ^a , 410 ^b , 407 ^c , 413 ^d , 409.5 ^e	409.1 ^a , 408.2 ^b , 412 ^g , 410.7 ^j	316 ^h , 407 ⁱ
A₁-LO	574 ^c , 576 ^e , 579 ^d , 579 ^f	574.5 ^a , 577.1 ^b , 570 ^g , 574.1 ^j	548 ^h
E₁-LO	587 ^a , 591 ^b , 583 ^c , 588 ^e , 591 ^d	588.3 ^a , 592.1 ^b , 591 ^g , 590.4 ^j	628 ^h
E₂-low	102 ^a , 102 ^b , 101 ^c , 101 ^d , 98 ^e , 99 ^f		126 ^h , 98 ⁱ
E₂-hight	438 ^a , 437 ^b , 437 ^c , 444 ^d , 437.5 ^e , 438 ^f		335 ^h , 433 ⁱ
B₁-low			261 ^k
B₁-hight			552 ^k

^a Couches épitaxiées de ZnO sur substrat de saphir [92], ^b ZnO massif [92], ^c Monocristaux de ZnO [93], ^d Couches minces de ZnO [94], ^e spectre Raman [95], ^f Couche minces de ZnO [96], ^g Réflexion IR [97], ^h Calcul atomistique basé sur un potentiel de pair interatomique dans un approche modèle de couches [98], ⁱ Calcul [99], ^j IRSE sur des couches a-plane ZnO sue r-plane saphir [100], ^k Calcul ab initio [101].

I.4.4. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc würtzite non dopé est naturellement un semi-conducteur de type n à cause de ces défauts intrinsèques attribués généralement au zinc interstitiel (Zn_i) (défauts de Frenkel²) [102; 103] et aux lacunes d'oxygène (V_O) (défauts de Schottky³) [104; 105]. Cependant, des calculs récents de Van de Walle ont montré que ce type de défauts forme des niveaux de donneurs assez profonds. Ils sont donc difficilement ionisables à température ambiante et il est peu probable qu'ils donnent des électrons à la bande de conduction [106]. Van de Walle a démontré que les électrons peuvent provenir des impuretés d'hydrogène dans le ZnO, et que ce dernier est un donneur de niveaux peu profonds [106]. Ce débat est encore incertain mais expérimentalement, il a été montré que l'exposition de ZnO à l'hydrogène augmente la concentration des électrons tandis qu'une exposition à l'oxygène la fait diminuer [107].

Les propriétés électriques de ZnO sont généralement décrites par sa conductivité σ . Cette dernière est assurée par les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence du cristal de ZnO. La conductivité dépend de la mobilité des porteurs de charges (μ), c'est-à-dire leur efficacité à assurer le courant électrique, et du nombre de ces porteurs disponibles pour participer au transport du courant, on parle donc de concentration de porteurs de

² Un atome peut migrer de sa position initiale en laissant une lacune pour se placer dans un interstice. C'est le défaut de Frenkel.

³ Si l'atome est éliminé du cristal, le défaut est dit de type Schottky, c'est l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique.

charges. Il est connu que la mobilité est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charges libres dans le cristal. En effet, cette diffusion est due à trois facteurs, et plus elle est importante, plus la mobilité diminuera [108]:

- La présence d'impuretés neutres ou ionisées dans le matériau.
- La présence de joints de grains, qui constituent des barrières de potentiel que les électrons doivent traverser et par le fait réduit la mobilité.
- La présence de phonons optiques ou acoustiques, qui peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Afin d'améliorer sa conductivité électrique, il est possible de doper le ZnO avec d'autres éléments du tableau périodique. Ce dopage peut être de type n ou de type p.

I.4.4.1. Dopage de type n

Le dopage n consiste à produire un excès d'électrons. Il peut être dans un cas substitutionnel où l'atome dopant vient remplacer un atome de zinc, c'est le cas des éléments du groupe III (B, Al, Ga et In). Dans ce cas, la liaison ionique avec les atomes d'oxygène est assurée par deux électrons de l'orbitale externe du dopant, et les autres électrons peuvent migrer dans la bande de conduction. Ou bien le dopant remplace l'atome d'oxygène, c'est le cas des éléments du groupe VII tel que le fluor [109; 110], le chlore et l'iode [111]. Ou dans d'autres cas interstitiels, où l'atome dopant vient se placer dans l'espace interstitiel de la maille de ZnO. Dans ce cas ils jouent le rôle de donneurs d'électrons [88; 112; 113]. Le dopage de type n permet d'augmenter la conductivité ou diminuer la résistivité des couches minces de ZnO à des valeurs de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

I.4.4.2. Dopage de type p

Le dopage p consiste à produire un déficit d'électrons ou un excès de trous. Les dopants accepteurs d'électrons pour le ZnO sont les éléments du groupe I, tel que Li, Na, K, Cu et Ag par substitution des sites de Zn [62], et les éléments du groupe V tel que N, P et As par substitution des sites de O [62; 114]. Le dopage p est beaucoup plus difficile à réaliser que le dopage n dans les semiconducteurs à large gap y compris le ZnO. En effet, les dopants accepteurs peuvent être compensés par le zinc interstitiel Zn_i et les lacunes d'oxygène V_O [115; 116] ou les impuretés (H) [62]. La faible solubilité du dopant dans la matrice de ZnO et les niveaux profonds des impuretés peuvent être aussi une autre source de problèmes du dopage p [117].

Il a été montré que les éléments du groupe I peuvent être meilleurs dopants p que les éléments du groupe V [118]. Cependant, les éléments du groupe I ont tendance à occuper des

sites interstitiels et non substitutionnels à cause de leur faible rayon atomique et par conséquent, ils agissent comme donneurs et non comme accepteurs [119].

Parmi tous ces dopants, l'azote est l'élément qui a été le plus utilisé pour le ZnO type p. Beaucoup d'auteurs ont réussi à obtenir des films de ZnO dopé p en utilisant des gaz tels que N₂, NO, N₂O ou NH₃, par MBE, MOCVD ou PECVD [114; 120; 121]. Comme précurseur liquide d'azote, l'acétate d'ammonium a souvent été utilisé dans les procédés spray pyrolysis ou sol gel [122-124]. Malgré les nombreuses réussites d'élaboration de ZnO dopé p à l'azote, d'autres auteurs ont souligné la non reproductibilité de ces expériences [125-127].

La Table I. 3. Présente des exemples de mesure de la résistivité de couches minces de ZnO non dopées, dopées n et dopées p, élaborées par différentes techniques.

Table I. 3. Exemples de la résistivité de couches minces de ZnO non dopées et dopées avec différents éléments, déposées par différentes techniques.

	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Technique de dépôt	références
ZnO	2×10^{-4}	Pulvérisation RF magnétron	[128]
	2.6×10^{-3}	Pulvérisation plasma ECR	[129]
	1×10^{-2}	Epitaxie par jet moléculaire (PE-MBE)	[130]
Al-ZnO	4.5×10^{-4} ; 8.5×10^{-5} ; 5.94×10^{-6}	Ablation laser (PLD)	[131-133]
	2.67×10^{-4}	Pulvérisation RF	[134]
	5.0×10^{-4}	Pulvérisation DC magnétron	[135]
	6.0×10^{-4}	Pulvérisation RF magnétron	[136]
	6.22×10^{-4}	Photo-MOCVD	[137]
Ga-ZnO	2.0×10^{-4}	Dépôt par couches atomique (ALD)	[138]
	5.0×10^{-4}	Implantation ionique par décharge arc-dc	[139]
	4.48×10^{-4}	Pulvérisation magnétron	[140]
	7.8×10^{-4}	Pulvérisation RF magnétron	[26]
F-ZnO	6.65×10^{-4}	Pulvérisation RF magnétron	[141]
V-ZnO	7.4×10^{-4}	Pulvérisation RF magnétron	[142]
B-ZnO	4.5×10^{-3}	Spray pyrolysis	[27]
Zr-ZnO	3.7×10^{-4}	Pulvérisation RF	[143]
N-ZnO	4×10^{-1}	Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	[114]
	6.5×10^{-1}	PE-MOCVD	[144]
P-ZnO	5.9×10^{-1}	Pulvérisation RF	[145]

I.4.4.3. Mobilité

Il est possible de diminuer la résistivité électrique des couches minces semi-conducteurs en diminuant la mobilité des porteurs de charge. Cependant cette dernière est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion du matériau et par conséquent ne peut être contrôlée.

Dans les TCO cristallisés y compris le ZnO, la diffusion d'impuretés ionisées ou neutres ainsi que la diffusion aux joints de grains jouent sur la mobilité des porteurs de charge [146].

- **Diffusion des impuretés ionisées**

La présence d'impuretés ionisées provoque la diffusion des porteurs de charge induisant une baisse de la mobilité.

- **Diffusion aux joints de grains**

Le joint de grains est une structure constituée de quelques couches d'atomes en désordre. Cette interface entre les atomes, induit un grand nombre de défauts qui sont des pièges pour les charges libres. Ces pièges deviennent électriquement chargés après la capture d'électrons libres et créent une barrière d'énergie potentielle. Cette barrière réduit la mobilité des charges libres passant d'une cristallite à un autre.

Du point de vue des électrons, les joints de grains peuvent être aperçus comme une barrière de potentiel. D'après le modèle de Seto [147], la mobilité est reliée à ce potentiel par la relation suivante :

$$\mu_{jg} = \frac{zD}{\sqrt{2\pi m^* k_B T}} \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (\text{I. 5})$$

où z : la charge du piège

k_B : la constante de Boltzmann

T : la température.

E_b : la barrière de potentiel

D : la taille des grains

m^* : masse effective de l'électron dans le matériau

$$E_b = \frac{z^2 Q_p^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r N_d} \quad \text{avec} \quad N_d = n + \frac{Q_p}{d} \quad (\text{I. 6})$$

où N_d (le nombre total de donneurs ionisés) et Q_p (le nombre de pièges par centimètre cube) sont des paramètres à déterminer expérimentalement. ϵ_0 , ϵ_r et d sont la permittivité du vide, la permittivité relative du matériau et la taille de la barrière respectivement. Pour ZnO dopé Al par exemple, S. Bandyopadhyay et al. [148] ont obtenu de leur mesures une valeur d'environ 0,06 eV d'énergie de barrière.

Il est à noter que la diffusion aux joints de grains influence la mobilité si et seulement si la tailles des grains est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des charges libres.

- **Diffusion des impuretés neutres**

La limite de la solubilité solide des dopants peut être grande dans les oxydes semiconducteurs. A forte concentration de dopage, une partie de la quantité des dopants peut

rester inactive et former des impuretés neutres. Dans ce cas, la diffusion des impuretés neutres est à prendre en considération.

I.5. Méthodes de dépôts de couches minces de ZnO et influence des paramètres opératoires

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques du fait de la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues par voie physique ou par voie chimique, en phase vapeur ou en phase liquide. Dans la famille de dépôt physique en phase vapeur (PVD), la pulvérisation cathodique, l'ablation laser et l'épitaxie par jet moléculaire sont les techniques les plus utilisées. Dans la famille des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), la MOCVD, le PECVD et le spray pyrolysis sont les plus utilisées. S'ajoutent à ces techniques, d'autres méthodes dites de chimie douce, telles que les procédés sol-gel et polyol. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux procédés PVD et CVD pour l'élaboration de couches minces de ZnO.

I.5.1. Les procédés Pulvérisation

Le dépôt de couches minces de ZnO par pulvérisation cathodique ou sputtering est l'une des techniques les plus utilisées. Cette technique de dépôt par voie physique en phase vapeur consiste à pulvériser une cible de ZnO très pure (cathode) à l'aide d'un plasma de gaz neutre (généralement d'argon) généré par une décharge RF, DC ou RF/DC magnétron. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode.

Il est connu que la pulvérisation donne lieu à des dépôts de qualité cristalline moyenne entraînant souvent des structure en colonne [113]. Il est souvent nécessaire de faire un traitement thermique pour améliorer les propriétés structurales et électriques, et un traitement de texturation par attaque chimique pour améliorer la rugosité des films dans certaines applications telles que le photovoltaïque. G. Fang et al [134] ont déposé des couches minces de Al-ZnO par pulvérisation magnétron d'une cible ZnO:Al₂O₃. La résistivité des couches a été réduite de 2.67×10^{-4} à $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ après recuit à 400°C pendant 2h sous vide. Ces films ont une structure composée de cristallites lamellaires d'une taille moyenne de 100nm.

La pression partielle des gaz réactifs et la température du substrat jouent un rôle important dans la qualité des dépôts de ZnO par pulvérisation. L. Li et al [149] ont élaboré des films de Al-ZnO par pulvérisation DC réactive en utilisant une cible de Zn contenant 3 % Al et un mélange Ar/O₂ comme gaz plasma réactif avec une fraction de O₂ allant de 0,2/27 à 0,5/27 à une pression totale de 5Pa. Les films obtenus ont une forte orientation selon l'axe-c. Avec l'augmentation de la fraction d'oxygène dans l'argon, la taille des grains diminue, tandis que la

contrainte augmente. La plus faible résistivité a été obtenue pour une fraction de 0,3/27 ($1.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$). La mobilité des porteurs de charges quant à elle, décroît avec l'augmentation de la fraction de O_2 .

Q-B. Ma et al [150] ont déposé du Ga-ZnO sur des substrats de verre par pulvérisation DC magnétron en modifiant la température du substrat de 150 à 400°C. Il a été montré qu'il existe une température optimale pour obtenir une meilleure qualité cristalline et une faible résistivité ($4.48 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$), cette température étant comprise entre 300 et 350°C dans le cas présent. Tous les films ont une transmittance de plus de 90% dans le domaine Uv-vis. Des résultats semblables ont été observés par E-G. Fu et al [151] sur des films de Al-ZnO élaborés par la même technique sur des substrats chauffés de 50 à 400°C. En effet les meilleurs résultats ont été observés à une température de 250°C.

Malgré son utilisation intensive dans l'élaboration de couches minces, la pulvérisation possède certains inconvénients [152] :

- Les vitesses de croissance sont faibles par rapport à celles obtenues par d'autres techniques telles que la pyrolyse d'aérosol ou l'évaporation thermique.
- Les cibles de pulvérisation sont souvent coûteuses et certaines sont facilement dégradées par bombardement ionique comme les solides organiques.
- Une grande partie de l'énergie incidente sur la cible est dissipée sous forme de chaleur.

I.5.2. Les procédés PLD (Pulsed Laser Deposition)

Le dépôt par ablation laser pulsée (ou Pulsed Laser Deposition, PLD) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible très pure du matériau dans le but de la vaporiser puis de condenser les particules sur un substrat chauffé ou non. C'est une technique de dépôt par voie physique en phase vapeur largement utilisée. Son principal avantage est la capacité à créer des hautes énergies de sources de particules, permettant la croissance de films de haute qualité cristalline à de faibles températures de substrat (200-800°C) [55]. La pression de travail est généralement comprise entre 13.10^{-4} et 13 Pa. Plusieurs lasers ont été utilisés pour élaborer des films de ZnO dans un environnement d'oxygène, tels que KrF ($\lambda=248 \text{ nm}$) [132; 153], ArF ($\lambda=193 \text{ nm}$) [154], HeCd ($\lambda=325 \text{ nm}$) [155] et Nd:YAG ($\lambda=355 \text{ nm}$) [156]. Comme dans la plupart des procédés PVD, la pression partielle de l'oxygène et la température du substrat jouent sur les propriétés des films élaborés par PLD. S'ajoute à ces deux paramètres l'intensité du laser.

Choopun et al. [157] ont étudié l'influence de la pression d'oxygène sur les propriétés morphologiques et optoélectroniques de films de ZnO élaborés sur substrat de saphir par PLD.

La température optimale du substrat est de 750°C. L'influence de la pression d'oxygène a été étudiée dans une gamme entre $13 \cdot 10^{-4}$ et 13 Pa. La morphologie des films élaborés à des pressions d'O₂ entre $13 \cdot 10^{-4}$ et $13 \cdot 10^{-3}$ Pa est dominée par des structures rugueuses en forme de nid d'abeille hexagonal. Une transition dans le mode de croissance a été observée à une pression de $13 \cdot 10^{-1}$ Pa où la surface devient plane avec une diminution de la rugosité à une dizaine d'angström. Une augmentation supplémentaire de la pression de O₂ jusqu'à 13 Pa a entraîné un effet négatif sur la morphologie des films avec une haute densité de nucléation, des grains de taille irrégulière et l'augmentation de la rugosité à 400 Å (Figure I. 6). La meilleure mobilité de l'ordre de $72 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et une concentration de porteurs de charges de l'ordre de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ont été obtenues pour une pression de O₂ de $\sim 13 \cdot 10^{-2}$ Pa. Pour des pressions plus élevées, les auteurs observent une décroissance de la mobilité des couches, probablement en raison de la diffusion des électrons par ionisation des défauts et/ou impuretés [157]. Des résultats semblables ont été obtenus par Singh et al par la même technique [158]. La pression optimale d'oxygène de $13 \cdot 10^{-2}$ Pa a permis d'obtenir une meilleure mobilité et une plus grande concentration de porteurs de charges. La température du substrat de 300 °C a permis d'atteindre la plus faible résistivité ($7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$).

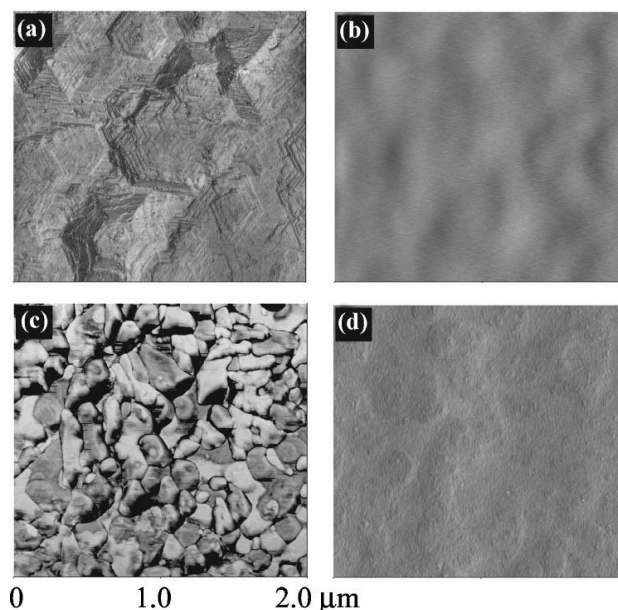


Figure I. 6. Images AFM de films de ZnO élaborés par pulvérisation sous différentes pressions partielles en oxygène. (a) $13 \cdot 10^{-3}$ Pa, (b) $13 \cdot 10^{-1}$ Pa, (c) 13 Pa et (d) 13 Pa avec une couche de nucléation de 100 Å élaborés à $13 \cdot 10^{-3}$ Pa [157].

Les effets de la température du substrat et la pression de O₂ ont été aussi étudiés par S-M. Park et al [153] qui ont élaboré des films de Al-ZnO par PLD sous différentes pressions de O₂ (0,13 et 13 Pa) et différentes températures de substrat (100-500°C). Une cible de ZnO contenant 2 at % de Al₂O₃ a été soumise à un laser KrF de longueur d'onde de 248nm. La taille des grains

des films obtenus croit de 10 à 34 nm avec l'augmentation de la pression de O₂ de 0,13 à 0,66 Pa, puis décroît jusqu'à 20nm avec une augmentation de la pression jusqu'à 13 Pa. Même constat pour la rugosité des films qui est maximale à une pression de 0,66 Pa (Rms=7,97nm). Il a été conclu qu'un excès en oxygène a pu provoquer des défauts dans les films et influencer les phénomènes de nucléation et de croissance, dans le sens de la dégradation de la qualité cristalline de ces films. La résistivité des films décroît de 5.14×10^{-3} à 3.92×10^{-3} Ωcm avec l'augmentation de la pression de O₂ de 0,13 à 0,66 Pa. Cela a été attribué à la diminution du phénomène de diffusion dans les joints de grains avec l'augmentation de la taille des grains. Une augmentation rapide de la résistivité a été observée pour des pressions au-delà de 0,66 Pa. Quant à la température du substrat, son augmentation de 100 à 500°C conduit à une augmentation des tailles des grains, de la rugosité et de l'intensité du pic (002). La plus faible résistivité et les meilleurs mobilités et concentrations de porteurs de charges ont été observées à une température optimale de 300°C. Tous les films déposés ont une transmittance supérieur à 88%.

I.5.3. Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD et PECVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, ou "Chemical Vapour Deposition" (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat généralement chauffé. C'est une technique qui permet d'obtenir des films de haute qualité et elle peut être applicable à des productions de grandes échelles [55]. Dans la plupart des procédés CVD, on utilise des précurseurs organo-métalliques, qui se décomposent en général à des températures assez faibles par rapport aux précurseurs classiques. On parle donc de dépôt par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). Elle peut être à la pression atmosphérique ou bien à basse pression (on parle alors de Low-Pressure Chemical Vapour Deposition, LPCVD). Il est possible aussi d'utiliser un plasma comme milieu réactionnel (on parle alors de CVD assisté par plasma "Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition" PECVD).

Parmi les précurseurs les plus utilisés dans les procédés CVD, le diéthyl zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, DEZ) est le précurseur de zinc le plus utilisé en raison de sa haute réactivité homogène avec les oxydants gazeux [159]. D'autres précurseurs moins réactifs ont aussi été utilisés tels que le diméthyle zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, DMZ) [160], l'acétylacetonate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) [159], et l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) [161]. Ces deux derniers sont parmi les moins chers et les plus faciles à manipuler contrairement aux DEZ ou DMZ, qui sont des gaz qui réagissent violemment avec l'air ou l'eau, de plus leur utilisation comporte des risques pour l'environnement.

Comme oxydant, en plus de O_2 qui est largement utilisé [144], d'autres gaz moins réactifs ont été utilisés, tels que CO_2 [159], H_2O [162], D_2O [163], N_2O [159] et NO_2 [159], ou les alcools tels que le tert-butanol (t-BuOH) [164] ou le i-PrOH [165]. Les faibles vitesses de croissance obtenues avec des précurseurs moins réactifs avec des oxydants sous forme de CO_2 , N_2O , NO_2 ou H_2O sont souvent renforcées par la réactivité d'un plasma à basse pression [159]. L'argon et l'azote sont souvent utilisés comme gaz vecteurs.

Les propriétés des films de ZnO obtenus par CVD dépendent du précurseur utilisé et de sa concentration, de la pression partielle ou concentration de l'oxydant et de la température du substrat. Dans certains cas, un traitement thermique sous air ou sous atmosphère contrôlée est nécessaire pour améliorer les propriétés des films.

C. Liu et al [166] ont élaboré des films de ZnO par MOCVD à basse pression (50 Torr) sur des substrats de saphir à une température allant de 350 à 600 °C, et en utilisant le DEZ comme précurseur de zinc et O_2 comme gaz réactant. Un faible pourcentage de NH_3 a été ajouté pour doper les films à l'azote. L'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales et optiques des films a été étudié. La vitesse de croissance des films diminue de 2,5 à 0,5 $\mu m/h$ avec une augmentation de la température du substrat de 350 à 550°C. La résistivité électrique des films aussi décroît avec l'augmentation de la température du substrat.

Kirchner et al [167] ont étudié l'influence de la température du substrat sur des films de ZnO élaborés par MOCVD, en utilisant le DEZ comme source de zinc et i-PrOH et t-BuOH comme source d'oxygène. La pression de travail a été changée entre 200 et 500 mbar et la température du substrat entre 320 et 580°C. La Figure I. 7 montre que la vitesse de croissance présente un profil similaire à l'égard de la pression du travail dans le cas des deux oxydants, i-PrOH et t-BuOH. Cependant, avec la variation de la température du substrat, le profil est différent. En effet, la vitesse de croissance demeure constante sur une large plage de température entre 380 et 510°C dans le cas du t-BuOH, alors que pour le i-PrOH, la vitesse maximale a été atteinte à une température de 380°C. Il a été remarqué que les propriétés optiques des films sont meilleures dans le cas du t-BuOH.

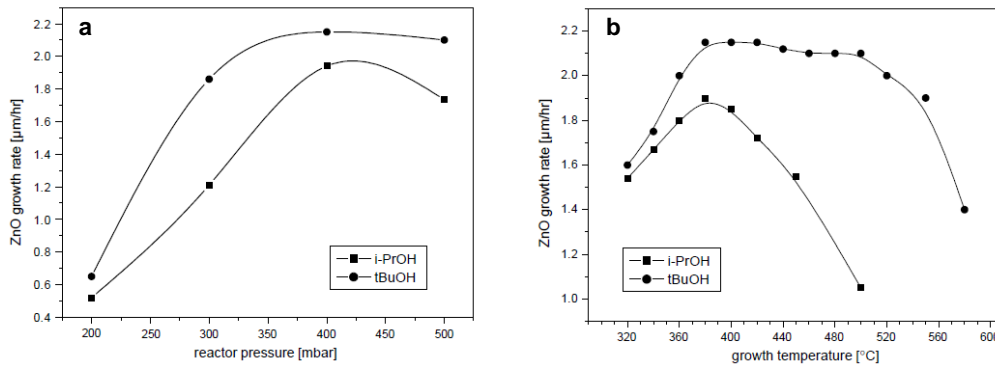


Figure I. 7. Vitesse de croissance en fonction de (a) la pression de travail et (b) la température du substrat en utilisant isopropanol ou tert-butanol comme source d'oxygène [167].

L'effet de la pression partielle de l'oxygène dans le dépôt par MOCVD avec le DEZ a été étudié par Y. Ma et al [168]. La pression du travail a été maintenue à 280 Pa et la pression partielle de O_2 a été variée entre 25 et 72 Pa. Il a été constaté que le type de conductivité dans les films de ZnO non dopés peut être contrôlé en ajustant la pression partielle de O_2 au cours de la croissance. En effet les films élaborés à une pression partielle d'oxygène inférieure à 45 Pa ont une conductivité de type-n. Au-delà de cette pression, la cristallinité des films se dégrade et laisse apparaître des plans cristallographiques additionnels (102) en plus du plan (002) (Figure I. 8). Au-dessus de 55 Pa la conductivité des films devient de type p.

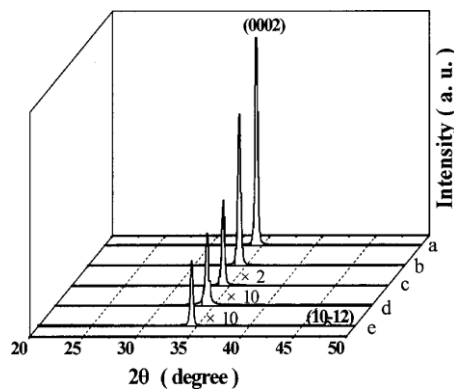


Figure I. 8. Diffractogrammes rX de films de ZnO élaborés par MOCVD utilisant le DEZ sous différentes pressions partielles en O_2 . (a) 25 Pa, (b) 45 Pa, (c) 55 Pa, (d) 67 Pa et (e) 72 Pa [168].

Des résultats semblables ont été obtenus par K.H. Nam et al [169], qui ont élaboré des films de ZnO non dopés par MOCVD assisté par plasma inductive RF (ICP-CVD), en utilisant le DEZ et un mélange Ar/O_2 . La pression a été maintenue à 120 mTorr, le débit du DEZ était de 1-2 sccm et celui de O_2 a été varié entre 2 et 20 sccm. L'argon a été utilisé comme gaz vecteur du DEZ et gaz plasma en même temps tandis que l'oxygène est utilisé comme réactant. La

puissance du plasma RF a été maintenue à 150W. Des films de conductivité type n ont été obtenus à des faibles débits d'oxygène (2 sccm), avec une mobilité de $25 \text{ cm}^2/\text{V s}$, une concentration de $-6.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une résistivité de $3.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Avec l'augmentation du débit d'oxygène (3-5 sccm) la conductivité devient de type p, la mobilité augmente de 200 à $272 \text{ cm}^2/\text{V s}$, la concentration diminue de 6.6×10^{18} à $2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et la résistivité augmente de 4.7×10^{-3} à $9.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Une quantité suffisante d'oxygène peut favoriser la formation de lacunes de zinc, qui agissent comme accepteurs et donnent lieu à une conductivité de type p [169]. Les spectres de photoluminescence (PL) ont montré l'existence de ces lacunes de Zn dans les films déposés avec un débit de 5 sccm de O_2 (Figure I. 9) où le pic situé à 3,06 eV est attribué par certains auteurs aux lacunes de Zn [170], tandis que le pic lié aux lacunes d'oxygène se situe autour de 1,62 eV [169]. Il a été supposé donc que la haute densité du plasma favorise la dissociation de O_2 en créant des lacunes de zinc, qui agissent comme accepteurs dans les films de ZnO.

Il a été rapporté que le couplage de la technique MOCVD et Plasma permet d'obtenir des couches minces de ZnO de très bonne qualité morphologique à de faibles températures de substrat. En effet, les ions énergétiques et les radicaux générés par le plasma jouent un rôle important dans l'amélioration de la morphologie des films de ZnO en bombardant la surface du dépôt [9-11]. Le travail à basse température par ces procédés rend possible le dépôt de films de ZnO sur des substrats thermosensibles comme les polymères.

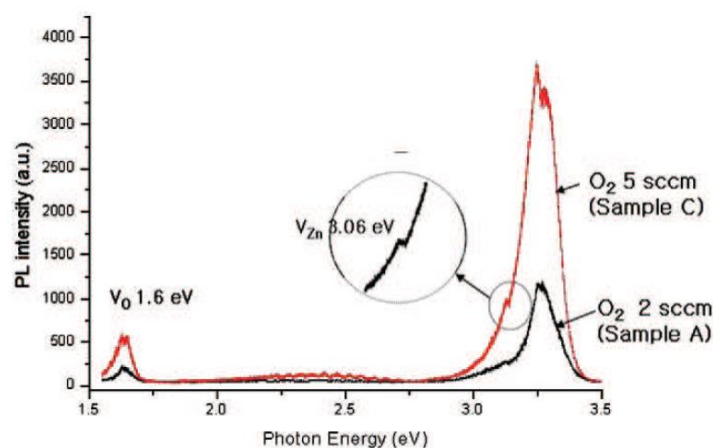


Figure I. 9. Spectres de photoluminescence de films de ZnO déposés avec (A) 2 sccm de O_2 et (C) 5 sccm de O_2 [169].

P-H. Lei et al [171] ont réussi à faire croître des films de ZnO sur des substrats de polyestersulfone (PES) en utilisant le DEZ comme source de zinc, O_2 comme source d'oxygène, et un plasma RF d'argon. La pression a été maintenue à $2.25 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ et les débits du DEZ et de

O₂ à 13 et 100 sccm respectivement. La température du substrat a été variée entre 160 et 190 °C. Il a été démontré qu'une température de 185°C, représente la température optimale pour avoir une meilleure orientation des films selon l'axe-c. Aussi, la taille des grains est la plus grande à cette température (36,7nm). Les films obtenus avaient une transmittance supérieure à 80%.

X. Wang et al [144] ont utilisé la même technique et les mêmes précurseurs pour élaborer des films de ZnO sur des substrats de saphir. La température du substrat a été maintenue à 600°C et la puissance plasma à 900W. Afin de doper les films, un flux de N₂ a été ajouté avec l'oxygène (O₂:N₂=1:1). Les deux films de ZnO, non dopé et dopé n, ont une forte orientation selon l'axe-c.

Dans les travaux de K.H. Nam et al [169], cités précédemment, une température de substrat de 300°C a été suffisante pour obtenir des films de ZnO bien orientés selon l'axe-c, par ICP-CVD. Ces films ont une transmittance supérieure à 80% dans le domaine du visible.

Y. Lu et al [172] ont étudié l'influence de la puissance RF du plasma sur les propriétés de films de N-ZnO élaborés par MOCVD assisté par plasma. Les précurseurs utilisés étaient le DEZ pour le Zn et NO pour l'oxygène et pour l'azote. N₂ a été utilisé comme gaz porteur. La puissance appliquée est comprise entre 50 et 180 W. La température du substrat et la pression de travail ont été fixées à 400°C et 5 Pa respectivement. Il a été constaté qu'avec l'augmentation de la puissance, la morphologie des films devient plus compacte, mais la cristallinité se dégrade en raison de l'incorporation des atomes d'azote à des puissances élevées. La taille des grains atteint son maximum pour une puissance de 120 W.

I.5.4. L'épitaxie par Jets Moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy, MBE) consiste à envoyer un ou plusieurs jets de molécules des matériaux à déposer, obtenus par évaporation sur un substrat. L'évaporation est obtenue soit avec chauffage par effet joule (fil résistif), soit par rayonnement (cellule de Knudsen) ou bien par bombardement électronique (canon à électrons). C'est une technologie ultra-vide ($< 10^{-6}$ mbar) où la régulation des températures d'évaporation des différents éléments à déposer va déterminer le flux moléculaire arrivant sur l'échantillon. On joue sur l'alternance des atomes émis et sur le temps d'exposition du substrat aux flux pour créer la nanostructure désirée.

Les principaux avantages de la MBE sont le contrôle précis des paramètres de croissance et la possibilité de réaliser des diagnostics in situ. Avec l'utilisation de la technique de diffraction RHEED (*Reflection high-energy electron diffraction*), le mode de croissance des couches épitaxiales peut être surveillé en temps réel [55].

La croissance de couches minces de ZnO par MBE a été développée plus récemment que la MOCVD ou la PLD. Les premiers travaux ont été publiés en 1996 par M. A. L. Johnson et al [173]. Depuis, la technique a nettement évolué en associant des techniques plasma (PE-MBE) ou résonance cyclotron électronique (ECR-MBE) pour générer des radicaux d'oxygène ou aussi par l'apport de métallo-organiques (MO-MBE)[159].

I.5.5. Les procédés Spray Pyrolysis

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol ou spray pyrolysis consiste à faire réagir un précurseur ou un mélange de précurseurs liquides sous forme d'aérosol de fines gouttelettes sur un substrat par chauffage. Ce processus comporte plusieurs étapes [174]: (i) la génération de microgouttelettes du précurseur liquide, (ii) l'évaporation du solvant, (iii) la condensation du soluté, (iv) la décomposition et la réaction du soluté, et (v) le frittage des particules solides. C'est une technique largement utilisée pour l'élaboration des poudres ou des films en raison de sa simplicité, sa rentabilité et la possibilité de déposer sur une large surface.

Les propriétés des films élaborés par spray pyrolysis dépendent du débit d'aérosol, de la température du substrat, de la taille des gouttelettes et du rapport anion-cation, tandis que l'épaisseur de ces films dépend de la distance entre le substrat et la buse de pulvérisation, la température du substrat, la concentration et la qualité de la solution précurseur à pulvériser [175].

La génération d'un aérosol de fines gouttelettes est une étape importante dans les procédés spray pyrolysis. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour atomiser la solution de précurseurs et générer un spray, les plus utilisées sont :

a. L'atomisation par jet pneumatique :

L'atomisation se fait par l'action d'un gaz comprimé sur un jet fin de solution liquide. Ce jet est pulvérisé par le flux du gaz qui force le liquide vers l'extérieur de l'atomiseur à travers un ou plusieurs orifices étroits formant des gouttelettes plus au moins fines. La taille des gouttes dépend des débit de gaz et du liquide, de la tension de surface du liquide et du diamètre des orifices.

b. L'atomisation ultrasonique :

le principe de cette méthode est de générer un aérosol de fines gouttelettes en soumettant la solution à des vibrations haute fréquence d'un transducteur ultrasonique. Les gouttelettes obtenues par ultrasons ont une taille plus petite et une distribution de diamètres plus petite par rapport aux autres techniques. La taille des gouttes dépend de la densité de la solution et de la

fréquence du générateur d'ultrasons. Le principe de cette technique est donnée dans l'annexe A.1.1.

L'évaporation du spray généré est la 2^{ème} étape cruciale dans les procédés Spray pyrolysis. Elle dépend de la température, du précurseur utilisé, du solvant, de la taille des gouttelettes et de la pression dans la chambre de dépôt, qui peut être atmosphérique ou plus faible dans certains cas.

Selon Eslamian et al [176], deux mécanismes peuvent avoir lieu dans le four au cours de la pyrolyse : (i) le processus de spray-pyrolyse qui repose sur le séchage des gouttelettes et leur décomposition lors du passage dans la zone réactionnelle. (ii) le mécanisme spray-drying (séchage par atomisation) qui consiste au simple séchage des gouttelettes sans réaction chimique et l'obtention de particules sans décomposition.

L'un des modèles les plus connus qui décrit les phénomènes de décomposition du précurseur dans les procédés spray pyrolyse en fonction de la température du substrat, est celui proposé par Viguié et Spitz [177]. Quatre processus peuvent avoir lieu (Figure I. 10) :

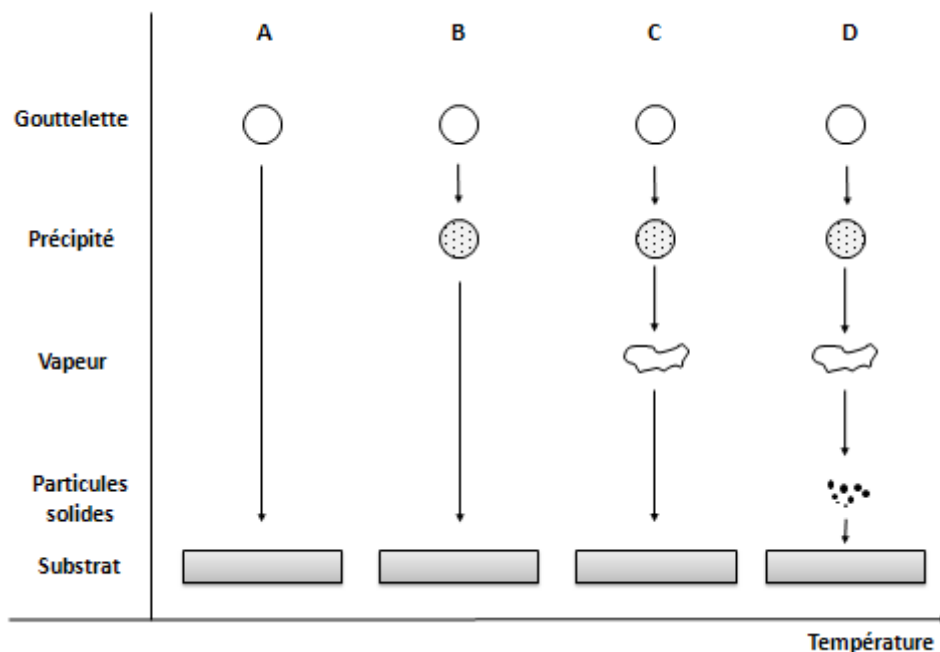


Figure I. 10. Les différents processus de décomposition du spray avec l'augmentation de la température du substrat.

- **Processus A** : à basse température, la gouttelette est directement projetée sur le substrat et s'étale pour se décomposer après l'évaporation du solvant.
- **Processus B** : le solvant s'évapore complètement à température élevée et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition et les réactions chimiques se produisent sans passer par la phase gazeuse.
- **Processus C** : à température plus élevée, le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne le substrat pour donner des précipités, qui à leur tour fondent et se vaporisent sans décomposition. La vapeur atteint le substrat chaud, s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit de la même manière que dans les procédés CVD.
- **Processus D** : à température très élevée, les vapeurs formées à proximité du porte substrat donnent lieu à une nucléation homogène pour former des fines particules solides qui se déposent sur le substrat.

Les processus A et D donnent lieu à des films poreux avec une très faible adhésion au substrat tandis que le processus C tend à produire des films denses avec une bonne adhésion, ce qui est très recherché dans les films minces de ZnO.

Lors de l'élaboration de film de ZnO par spray pyrolysis, plusieurs paramètres peuvent influencer les propriétés de ces films. Hormis la technique de génération du spray qui joue sur la taille des gouttelettes, les précurseurs utilisés, leur concentration, la température du substrat sont les principaux paramètres qui déterminent les propriétés des films.

L'acétate de zinc [34], les nitrates de zinc [178] et les chlorures de zinc [179] dissous dans l'eau ou dans des alcools sont les précurseurs les plus utilisés dans les procédés spray pyrolysis. E. Bacaksiz et al [180] ont utilisé trois solutions de 0,1M des trois derniers précurseurs dissous dans de l'eau distillée pour élaborer des films minces de ZnO par spray pyrolysis sur substrats de verre à 550°C. Ils trouvent que tous les films ont une orientation préférentielle selon l'axe (002). L'intensité de ce dernier pic est la plus élevée dans le cas des chlorures, moins dans le cas des nitrates. Avec les acétates, on constate l'apparition d'autres pics (100) et (101) avec la diminution de l'intensité du pic (002). Les images MEB (Figure I. 11) ont montré des morphologies complètement différentes en fonction du précurseur utilisé et les films étaient non-uniformes dans le cas des nitrates. Il est connu que le processus de croissance dépend aussi des conditions initiales du substrat dont la température [180].

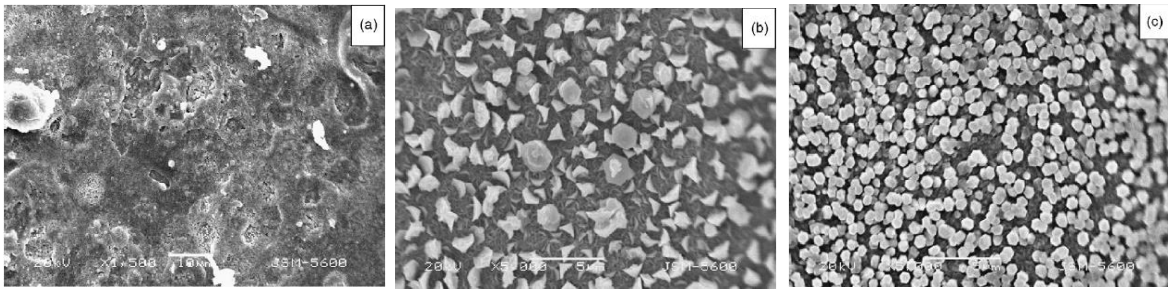


Figure I. 11. Images MEB de films de ZnO élaborés par spray pyrolyse à 550°C, utilisant trois différentes solutions 0,1M de (a) nitrate de zinc, (b) acétate de zinc et (c) chlorure de zinc [180].

R. Romero et al [179] ont donc étudié l'effet de la température du substrat dans le procédé spray pyrolysis sur des films de ZnO non dopés et dopés à l'aluminium avec deux solutions d'acétate et de chlorure de zinc et nitrate et chlorure d'aluminium pour le dopant. La concentration des solutions était de 0,01M et la température du substrat a été variée entre 300 et 500°C pour une durée de dépôt de 60 min. L'atomisation des solutions a été assurée par une buse de pulvérisation et de l'air comprimé à 200kPa. Des morphologies très différentes ont été observées entre les films déposés avec les acétates et ceux déposés avec les chlorures. Ces derniers montrent une croissance cristalline selon l'axe c, tandis que les premiers sont plus proches d'une poudre de ZnO (Figure I. 12). Il a été conclu qu'une température de 400°C présente un compromis acceptable entre l'épaisseur et la rugosité des films de telle sorte d'avoir une orientation préférentielle selon l'axe c et une transmittance élevée dans le domaine du visible. Beaucoup d'auteurs ont en effet constaté la diminution de l'épaisseur des films avec l'augmentation de la température du substrat [7; 179; 181].

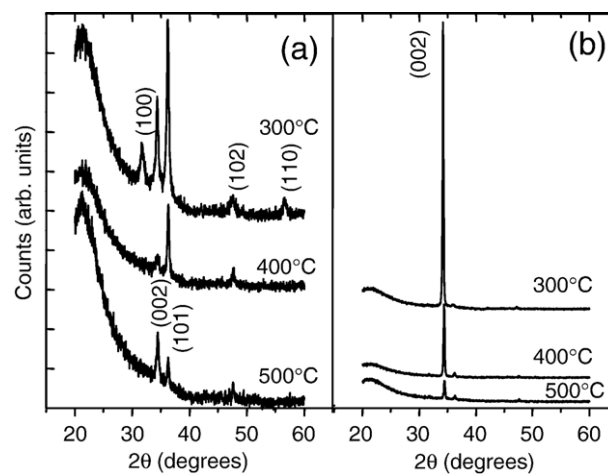


Figure I. 12. Diffractogramme RX de films de ZnO déposés en utilisant (a) acétate de zinc et (b) chlorure de zinc à différentes températures du substrat [179].

P. Singh et al [178] ont élaboré des films de ZnO élaborés par spray pyrolysis ultrasonique à partir d'une solution 0,1M de nitrates de zinc. Il a été observé que l'intensité du pic (002) augmente avec l'augmentation de la température du substrat de 200 à 400°C. D'après P. Singh et al, l'augmentation de la température favorise la diffusion des atomes absorbés sur le substrat et accélère la migration des atomes à des positions d'énergie favorable d'où l'amélioration de la cristallinité et l'orientation selon l'axe-c des films élaborés. Ceci se traduit par l'augmentation de l'intensité du pic (002) et la diminution de sa largeur à mi-hauteur (FWHM). D'autres auteurs, ont montré l'existence d'une température optimale spécifique à chaque procédé et pour laquelle la cristallinité et l'orientation selon l'axe-c sont meilleures. Par exemple, R. Swapna et al [7] ont déposé des films de ZnO:Mo en variant la température du substrat entre 300 et 450°C et avec une solution 0,1M d'acétate de zinc dissous dans un mélange eau-éthanol. Les films élaborés à une température de 350°C ont la meilleure orientation selon l'axe c avec une intensité du pic (002) plus élevée à cette température. La taille des grains est aussi la plus grande à 350°C et la largeur à mi-hauteur du pic (002) est la plus faible, ce qui indique une bonne cristallinité de ces films (Figure I. 13.b). L'épaisseur des films décroît de 1515 à 984 nm avec l'augmentation de la température mais la transmission dans le domaine du visible est maximale (78%) pour les films élaborés à 350°C (Figure I. 13.a). La diminution de la transmittance à des hautes températures du substrat peut être attribuée, selon les auteurs, à l'augmentation de la diffusion des photons à cause de la rugosité et les défauts cristallins des films élaborés à haute température. Même constat pour la résistivité qui est plus faible à cette température de 350°C.

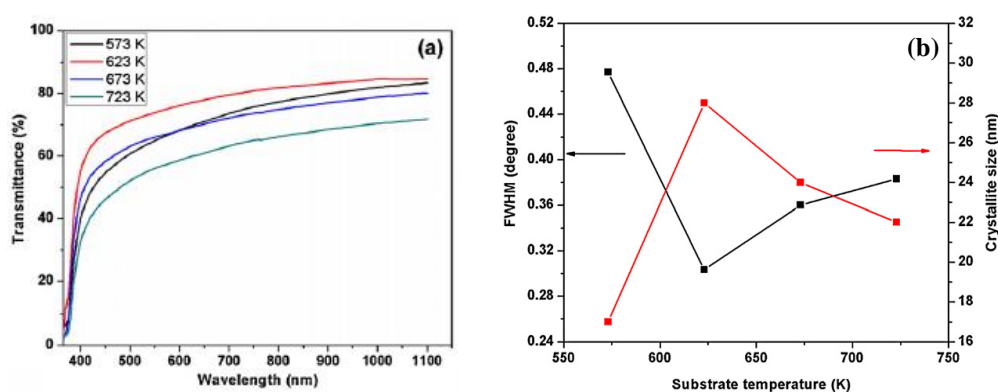


Figure I. 13. Variation de (a) la transmittance et (b) la taille des grains et FWHM avec la température du substrat [7].

La concentration de la solution précurseur utilisée a aussi son influence sur les propriétés des films élaborés par spray pyrolysis. S. Golshahi et al. [182] ont montré que la structure des grains composant les films de ZnO élaborés à partir d'une solution d'acétate de zinc passe d'une forme sphérique (50nm) à une forme de plumes (plume-like shape) avec l'augmentation de la

concentration de 0,1 à 0,4M (Figure I. 14). Une meilleure orientation selon l'axe-c a été observée pour les films élaborés avec les concentrations de 0,1 et 0,2 M caractérisés avec un pic (002) plus intense. Avec l'augmentation de la concentration à 0,4M, cette intensité diminue et d'autres pics apparaissent tels que (100) et (101) et leurs intensités augmentent. Il semble que la quantité d'azote actif incorporé dans la maille de ZnO augmente avec la concentration, ce qui peut engendrer un certain type de désordre [40]. La transmittance de ces films dans le domaine du visible diminue de 80 à 60% avec l'augmentation de la concentration.

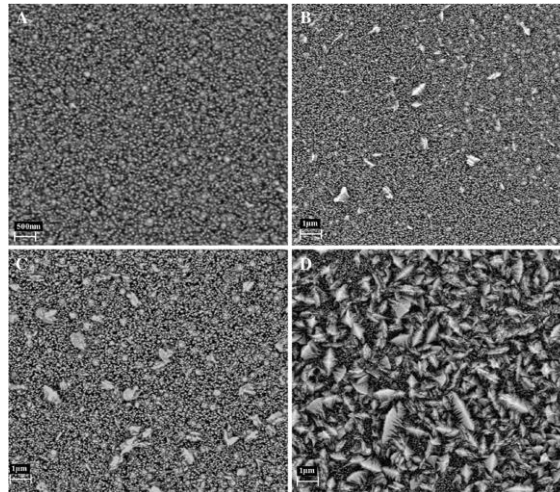


Figure I. 14. Images MEB de films de ZnO:N élaborés en utilisant des solutions d'acétate de zinc de différentes concentration, (A) 0.1M, (B) 0.2M, (C) 0.3M, (D) 0.4M [182].

I.5.6. Résumé des techniques d'élaboration de ZnO en couches minces

Le dépôt de ZnO par MBE et par MOCVD donne de bonnes qualités épitaxiales. Cependant, ces films ont souvent une conductivité de type n à cause des lacunes d'oxygène et du zinc interstitiel. Pour des applications piézoélectriques et afin de stimuler efficacement cet effet, il est nécessaire de compenser la conductivité n par un fort taux de dopage. Ceci peut être difficile par les techniques MBE et MOCVD et demande l'ajout d'une étape de diffusion post-croissance [56]. C'est pour cela que l'utilisation de la pulvérisation ou la PLD est préférable dans ces cas-là, où la cible de zinc est préparée préalablement avec un pourcentage précis du matériau dopant.

La technique spray pyrolysis peut être utilisée pour la croissance de couches sur de grandes surfaces à faible coût. Cette technique nécessite une température de croissance élevée et les dépôts ont une mauvaise uniformité par rapport aux autres techniques de dépôt. Néanmoins, la technique offre certains avantages tels que (i) une modification aisée de la stœchiométrie en faisant varier la concentration des constituants du spray (ii) une facilité du dopage. Pour la croissance de films de haute qualité pour toute sorte d'application et avec une bonne

reproductibilité, les techniques CVD, PLD et pulvérisation ont été largement utilisées sous une forme ou une autre. Les vitesses de croissance en CVD sont généralement supérieures à celles de la pulvérisation. La technique de dépôt par pulvérisation cathodique, bien plus complexe et plus coûteuse, est préférée car elle permet un meilleur contrôle de la composition du film et de l'épaisseur.

Les paramètres opératoires influencent la qualité des films de ZnO, et en fonction de la technique utilisée, cette influence diffère. En général, la température du substrat joue un rôle important sur la croissance des films, et nous avons vu que la qualité cristalline s'améliore avec l'augmentation de la température du substrat. Mais il existe toujours une température optimale de travail qui est de l'ordre de 250-350°C dans les procédés PVD et CVD et 400-550°C dans les procédés PLD et spray. Le deuxième paramètre est la pression partielle ou la fraction d'oxygène, où là aussi nous avons vu qu'il y a un optimum pour chaque technique utilisée de telle sorte à pouvoir améliorer la qualité cristalline et la conductivité et/ou la concentration des porteurs de charges. Enfin le choix du précurseur de zinc peut contribuer aussi à l'amélioration des qualités des films élaborés. Les meilleurs films ont été obtenus en utilisant le DEZ dans la technique CVD et l'acétate de zinc dans la technique spray. La Table I. 4 résume l'influence des principaux paramètres opératoires sur les caractéristiques des films de ZnO selon la technique de dépôt.

I.6. Post traitement des films de ZnO

Le traitement thermique ou recuit des films de ZnO est souvent utilisé pour améliorer leur cristallinité, ainsi que leurs propriétés optiques et électriques. En effet, les atomes acquièrent de l'énergie et se réarrangent dans le réseau [183]. Beaucoup d'auteurs ont étudié l'influence de la température et l'atmosphère de recuit sur les propriétés des films de ZnO. J. Sengupata et al. [184] ont observé une augmentation de la taille des grains avec la température de recuit. Ceci a été expliqué par l'effet thermique du recuit, qui induit la coalescence des petits grains par diffusion des joints de grains, ce qui provoque la croissance de grains majeurs [185]. L'orientation selon l'axe (002) augmente aussi avec la température de recuit. En effet, les cristallites gagnent assez d'énergie et s'orientent le long du plan (002) comme elles possèdent la densité d'empilement atomique la plus élevée et une énergie de surface plus faible.

J.F Chang et al. [186] ont remarqué que la résistivité de films de Al-ZnO élaborés par pulvérisation augmentait spectaculairement après un recuit sous air à 500°C en raison de la chimisorption de l'oxygène sur la surface et dans les joints de grains. Par contre, dans le cas d'un recuit à la même température mais sous hydrogène, la résistivité décroît.

D'autres auteurs ont utilisé des plasmas comme techniques de post-traitement des films. Les plasmas d'hydrogène ont été largement utilisés pour étudier les défauts liés à l'atome de l'hydrogène dans le ZnO. Plus récemment, on a remarqué qu'en augmentant le temps de traitement sous plasma H₂, les résistivités électriques de films de ZnO ont été réduites et les transmissions optiques et les gap optiques ont été augmentés [187]. Ces résultats ont été attribués à la passivation des lacunes d'oxygène aussi bien qu'à la formation de donneurs superficiels dans ZnO induit par le plasma d'hydrogène [188]. La conductivité des films aussi peut être significativement améliorée par traitement sous plasma H₂ [189].

De la même manière, le traitement de films de ZnO sous plasma d'oxygène produit des lacunes de Zn, mais réduit les lacunes d'oxygène ce qui conduit au changement des propriétés de polarité optiques et électriques [190].

Table I. 4. Résumé de l'influence des paramètres opératoires (température de substrat T_{sub}, fraction ou pression partielle de O₂, recuit, molarité de la solution de précurseur et puissance plasma) sur la taille des grains D, l'orientation selon l'axe-c F(002), la rugosité moyenne Rms, la transmittance dans le visible T et la conductivité électrique σ de films de ZnO déposés par les principales techniques de dépôt

	Paramètres	T _{sub}	%O ₂ ou P _{O2}	Recuit	Molarité précurseur	Puissance plasma	Réf.
<i>Pulvérisation</i>	D	↑	↑ 7% O ₂ ↓	↑	--	--	[134; 149-151; 191; 192]
	F(002)	↑ 300-450°C ↓	↑ 10-15% O ₂ ↓	↑	--	--	
	Rms	--	--	↓	--	↑	
	T	↑	--	↑	--	--	
	σ	↑ 300-350° C ↓	↑ 6% O ₂ ↓	↑	--	--	
<i>PLD</i>	D	↑ 300°C ↓	↑ 0,6Pa ↓	--	--	--	[153; 155; 157; 158; 193]
	F(002)	--	↑ puis ↓	--	--	--	
	Rms	--	↑	--	--	--	
	T	--	↑	--	--	--	
	σ	↑ 300°C ↓	↑ puis ↓	--	--	--	
<i>MOCVD</i>	D	↑	↓	--	--	--	[164; 166-169; 194]
	F(002)	↑ 180-300°C ↓	↓	↓	--	--	
	Rms	--	↓	--	--	--	
	T	--	--	--	--	--	
	σ	↑	↑ puis ↓	↑	--	--	
<i>PECVD</i>	D	↑	↓	--	--	↓	[144; 169; 171; 172; 195]
	F(002)	↑ 300-400°C ↓	↑ puis ↓	--	--	--	
	Rms	--	↓	--	--	--	
	T	↑	--	--	--	--	
	σ	↑ 200-300° C ↓	↓	--	--	↓	
<i>Spray pyrolysis</i>	D	↑ 350-500°C ↓	--	↑	↑	--	[122; 178-180; 196-198]
	F(002)	↑ 350-550°C ↓	--	↑	↑ 0.1-0.2M ↓	--	
	Rms	↑ 400°C ↓	--	↓	↑	--	
	T	↑	--	↑	↓	--	
	σ	↑ 450°C ↓	--	↑	↑	--	

↑ : augmente ; ↓ : diminue ; ↑ a-b ↓ : augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une valeur du paramètre opératoire comprise entre a et b puis diminue ; ↑ puis ↓ : augmente le paramètre opératoire jusqu'à une valeur optimale pour chaque technique, puis diminue ; -- : donnée non connue ou inexistante.

I.7. L'association spray et plasma

L'association d'un spray et d'un plasma thermique a été largement utilisée depuis une vingtaine d'années dans l'élaboration de poudres céramiques [199-201]. Cette technique consiste en l'évaporation et la calcination d'une solution atomisée ou de gouttelettes en suspension injectées axialement dans le milieu plasma. C'est une technique à pression atmosphérique ou légèrement réduite ($<0,3$ atm) et les gouttelettes contiennent généralement un sel non-volatile (nitrates, acétates, chlorures, etc) dissous dans l'eau ou tout autre solvant approprié [202]. L'environnement plasma thermique fournit l'énergie nécessaire pour l'évaporation et la calcination du sel, ce qui entraîne la production de particules d'oxyde de haute pureté [202]. Ainsi, les plasmas riches en oxygène sont souvent employés.

L'utilisation d'un plasma basse pression comme milieu réactionnel est très courant dans les procédés PECVD pour élaborer toutes sortes de matériaux, y compris le ZnO comme nous l'avons vu précédemment. L'association d'un plasma froid et d'un procédé nécessite le travail sous vide et l'utilisation de précurseurs gazeux souvent des métallo-organiques. Très peu d'études utilisent un précurseur liquide sous forme de spray avec un plasma basse pression ou inversement, le plasma basse pression comme milieu réactionnel dans un procédé spray pyrolysis. A notre connaissance, l'utilisation d'un réacteur où une solution liquide est injectée sous forme de spray dans une chambre de dépôt plasma basse pression a été reportée pour la première fois dans les travaux de Miralai et al. [203] avec la technique nommée "low pressure wave shock" (LPWS), pour élaborer des films de LaMnO_3 . Depuis, plusieurs autres auteurs, ont utilisé cette combinaison spray/plasma pour élaborer des films minces ou des nanoparticules. D. Ogawa et al. [204] ont utilisé des injecteurs diesel ou des bulleurs pour atomiser une solution et l'injecter dans un réacteur plasma basse pression à couplage capacitif, pour élaborer des nanoparticules de fer. D'autres auteurs avaient simplement utilisé l'injection d'un spray dans un plasma basse pression pour étudier les processus fondamentaux dans un plasma basse pression [205-207].

Dans ce travail de thèse, nous avons opté pour la combinaison d'une part de la technique spray pour la simplicité et la multitude de choix de précurseurs qu'elle offre, et d'autre part de la réactivité du plasma basse pression d'argon/oxygène pour sa grande réactivité et ainsi apporter l'énergie nécessaire à la réaction d'oxydation du précurseur de zinc et former les films de ZnO.

L'intérêt de cette technique est donc de pouvoir utiliser des précurseurs aqueux peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que des métallo-organiques par exemple, et

d'utiliser un procédé de dépôt plasma, qui pourra s'intégrer dans une chaîne tout plasma pour l'élaboration de silicium dans le cas de cellules photovoltaïques par exemple.

I.8. Objectif de ce travail de thèse

Le but de ce travail de thèse est de mettre en œuvre et d'optimiser une technique innovante d'élaboration de couches minces de ZnO et Al-ZnO pour des applications TCO & photovoltaïque. Cette technique nommée Spray Plasma couple les avantages et la simplicité de la technique Spray, et la réactivité d'un plasma basse pression d'argon/oxygène.

La stratégie pour mener à bien ce travail, consiste d'abord en le choix et l'optimisation du système d'injection du spray de microgouttelettes de précurseur de zinc dans le réacteur basse pression. Ce travail se fera par expérimentation en testant différentes configurations d'injection et types d'injecteur puis par caractérisation des films obtenus par microscopie. La simulation numérique nous permettra de voir le comportement et l'hydrodynamique de l'aérosol dans le réacteur après injection.

Après la validation du système d'injection, l'optimisation des paramètres opératoires de dépôts pour obtenir des films de haute qualité sera effectuée. La modélisation et la caractérisation expérimentale du plasma par spectroscopie d'émission optique et sonde électrostatique nous permettra de déterminer les paramètres plasma tels que la densité et température électroniques et leur évolution avec les paramètres opératoires tels que la puissance de la décharge, la pression et la fraction d'oxygène.

Ensuite nous allons étudier l'influence des paramètres de dépôt comme la température du substrat, la concentration en solution de précurseur...etc sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films. Nous utiliserons différentes techniques de caractérisation à cet effet tels que la diffraction par rayons X, la microscopie à force atomique, la transmission Uv-Vis...etc. Enfin la caractérisation du plasma et des films élaborés nous permettra de déterminer les paramètres clés et leur rôle dans la formation de films de ZnO et Al-ZnO, ainsi que les propriétés de ces films et leur potentiel pour être utilisés dans des applications photovoltaïques.

Annexes chapitre I

A.I.1. L'atomisation par ultrasons dans les procédés Spray

a. Principe

Lorsqu'une onde acoustique émise par un piézoélectrique d'un transducteur est transmise à un liquide, deux phénomènes peuvent créer l'atomisation de la solution à la surface du liquide : la cavitation et les ondes capillaires.

En général, le phénomène de cavitation se produit pour des systèmes de hautes fréquences et hautes intensités (fréquence supérieure à 100 kHz [208]), où des bulles de cavitation se forment dans le liquide. La pression due à l'onde acoustique peut devenir inférieure à la pression de vapeur saturante du liquide entraînant la formation d'une bulle de gaz [209]. Quand ces bulles s'effondrent sur elles-mêmes près de la surface, il y a création d'une onde de choc qui provoquant l'éjection de gouttes à la surface. La cavitation est considérée comme une perturbation par rapport aux phénomènes d'ondes capillaires de surfaces et provoquent simplement un élargissement de la distribution de la taille des gouttes [210].

Le phénomène d'ondes capillaires à la surface quant à lui, établit la relation de la vitesse (V) de propagation d'une onde à la surface d'un liquide en fonction de sa longueur d'onde (λ_s) :

$$V = \lambda_s f_s = \sqrt{\left(\frac{\lambda_s g}{2\pi} + \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda_s}\right) \tanh\left(\frac{2\pi h}{\lambda_s}\right)} \quad (\text{I. 7})$$

où : f_s : la fréquence de l'onde à la surface du liquide,
 λ_s : la longueur d'onde à la surface du liquide,
 γ : la tension de surface du liquide,
 h : la hauteur entre le transducteur et la surface du liquide,
 ρ : la masse volumique du liquide,
 g : l'accélération de la pesanteur.

Cette relation traduit la propagation d'une onde de surface avec deux composantes : une composante gravitationnelle (le terme avec g) et une composante capillaire (le terme avec γ).

En considérant un modèle carré de l'onde de surface, en posant la fréquence du piézoélectrique est la moitié de la fréquence en surface ($f_s = f/2$) et en considérant les hypothèses suivantes :

- L'épaisseur du liquide est faible dans des systèmes ultrasoniques, soit : $\tanh\left(\frac{2\pi h}{\lambda_s}\right) \cong 1$,

- La force de gravité est négligeable devant la force capillaire, soit : $\frac{\lambda_s g}{2\pi} \ll \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda_s}$, R.J. Lang [211] relie la longueur d'onde de l'onde de surface avec la fréquence d'excitation du piézoélectrique f et obtient la formule suivante:

$$\lambda_s = \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{I. 8})$$

Lang déduit de ces expériences un facteur empirique de l'ordre de 0,34 entre le diamètre d'une goutte d_p et la longueur d'onde λ_s . Ainsi, nous retrouvons la formule de Lang écrite comme suite [211]:

$$d_p = 0,34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{I. 9})$$

La Figure I. 15 illustre le phénomène de formation d'une goutte à la surface d'un liquide.

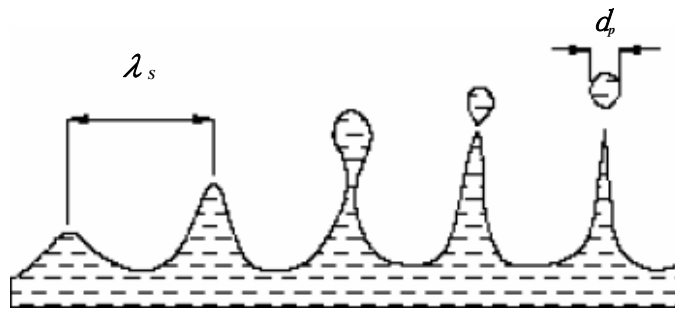


Figure I. 15. Formation d'une goutte à la surface d'un liquide

La table (Table I. 5) présente un exemple de calcul de d_p dans nos conditions opératoires dans le cas de l'eau et de l'éthanol.

Table I. 5. Valeur du diamètre de goutte (d_p) pour l'eau et l'éthanol dans notre condition expérimentale selon la formule de Lang ($f=1,1$ MHz).

Liquide	Tension de surface γ (mN.m ⁻¹)	Masse volumique ρ (Kg.m ⁻³)	d_p (μ m)
Eau	72,8	1000,00	3,90
Ethanol	22,3	789,00	2,85

D'autres auteurs ont amélioré la précision de la formule de Lang. Par exemple Yasuda *et al* [212] ont fait intervenir dans la formule de Lang directement la viscosité du liquide étudié par rapport à celle de l'eau. Dans cette nouvelle formule du calcul du diamètre de gouttes, le facteur en exposant du rapport des viscosités est déduit empiriquement:

$$d_p = 2,8 \left(\frac{\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_{liq}}{\mu_{eau}} \right)^{-0,18} \quad (\text{I. 10})$$

où : μ_{liq} : la viscosité du liquide (Pa.s)
 μ_{eau} : la viscosité de l'eau.

Yasuda *et al.* [212] proposent également une loi de distribution en fonction du diamètre des gouttes d_p qui suit une loi normale :

$$q_p = \frac{1}{(2\pi\sigma_d^2)^{-1/3}} \exp \left[-\frac{(d_p - d_m)^2}{2\sigma_d^2} \right] \quad (\text{I. 11})$$

où : q_p : la probabilité d'avoir une goutte de diamètre d_p
 d_m : le diamètre de goutte moyen
 σ_d : l'écart type de la distribution $\sigma_d = 4,6 \times 10^{-5} f^{-0,41} \sigma^{-0,50} \mu^{-0,18} \rho^{0,10}$. Le coefficient et les exposants sont définis expérimentalement d'après leurs travaux.

b. Régime de déformation de cassure d'une goutte

Dans les cas des procédés spray à basse pression, l'admission du brouillard de gouttes généré par atomisation ultrasonique, se fait à travers des buses d'injection de faibles diamètres. Ce processus peut donner lieu un phénomène d'atomisation secondaire par fragmentation des gouttes initialement produites par ultrasons.

En fonction du rapport des intensités des forces de cisaillement et de tension superficielle (We), une goutte initialement sphérique peut être soit déformée soit fractionnée. Il est possible de déterminer si une goutte, placée dans des conditions expérimentales données, se fragmente. Ceci se fait en définissant le nombre de Weber critique We_c , qui peut être défini grâce à la transition entre les deux évolutions de la goutte. Les études concernant la détermination de ce nombre sont nombreuses et ont conduit à l'obtention d'une corrélation du nombre de Weber en fonction du nombre d'Ohnesorge [213]:

$$We_c = 12(1 + 1,077 Oh^{1,6}) \quad (\text{I. 12})$$

Si $We > We_c$, la goutte se fractionne donc. Cette cassure pouvant survenir sous différentes formes, en fonction des paramètres agissant sur cette goutte et des propriétés des fluides en présence. Shraiber *et al.* [214] ont regroupé et simplifié les nombreuses classifications des études menées pour leur détermination. Ils n'ont gardé que huit modes de fragmentation, observés successivement au cours de l'accroissement de la force de cisaillement appliquée à la goutte (Figure I. 16) :

- (1) « vibrational breakup » (cassure par vibration) : la goutte oscille suivant sa propre fréquence avec une amplitude croissante et finit par se désintégrer en plusieurs gros fragment (le plus souvent 2 ou 4, parfois jusqu'à 8),
- (2) « bag breakup » (cassure en parachute) : la goutte est aplatie perpendiculairement à la direction de l'écoulement et prend la forme d'un ellipsoïde. La partie centrale de cette ellipsoïde étirée pour former un parachute attaché à une couronne toroïdale. La cassure commence par la fragmentation du parachute qui forme de petites gouttes, et ensuite suivie par la désintégration de la couronne, générant des gouttes de dimensions supérieures à celles de parachute,
- (3) « bag and stamen breakup » (cassure en sac et étamines ou en parapluie) : simultanément à la formation d'un sac, comme dans le cas précédent, un ligament central dirigé contrairement à l'écoulement apparaît. Le sac se désintègre le premier, suivi de la couronne toroïdale et du ligament. Les gouttes issues de la couronne et des ligaments ont alors des dimensions comparables,
- (4) « transitional breakup » (cassure transitionnelle ou cassure chaotique) : ce régime est caractérisé par la création d'un sac ou parachute de plus petite dimension ainsi que de ligaments sérapiques à la couronne toroïdale. Les ligaments sont à l'origine de la génération de gouttes aux dimensions assez importantes en comparaison de celles provenant du sac. Ce régime est caractérisé aussi par une déformation très importante de la goutte,
- (5) « shear breakup ou sheet stripping » (cassure par cisaillement) : la goutte ne présente plus de formation de sac mais uniquement de ligaments. La goutte s'épluche alors par petits fragments,
- (6) « wave crest stripping » (cassure par érosion de vagues) : de petites vagues avec une amplitude assez importante sont générées à l'arrière de la goutte et épluchent progressivement la goutte,
- (7) « catastrophic breakup » (cassure catastrophique) : des vagues plus importantes que dans le régime précédent se forment à la surface de la goutte à partir desquelles de gros fragments sont créés, puis fractionnés à leur tour,
- (8) « explosive breakup » (cassure explosive) : ce régime, fréquent dans l'étude de la cassure par une onde de choc, est caractérisé par une désintégration quasi instantanée de la goutte en un brouillard de fines gouttelettes.

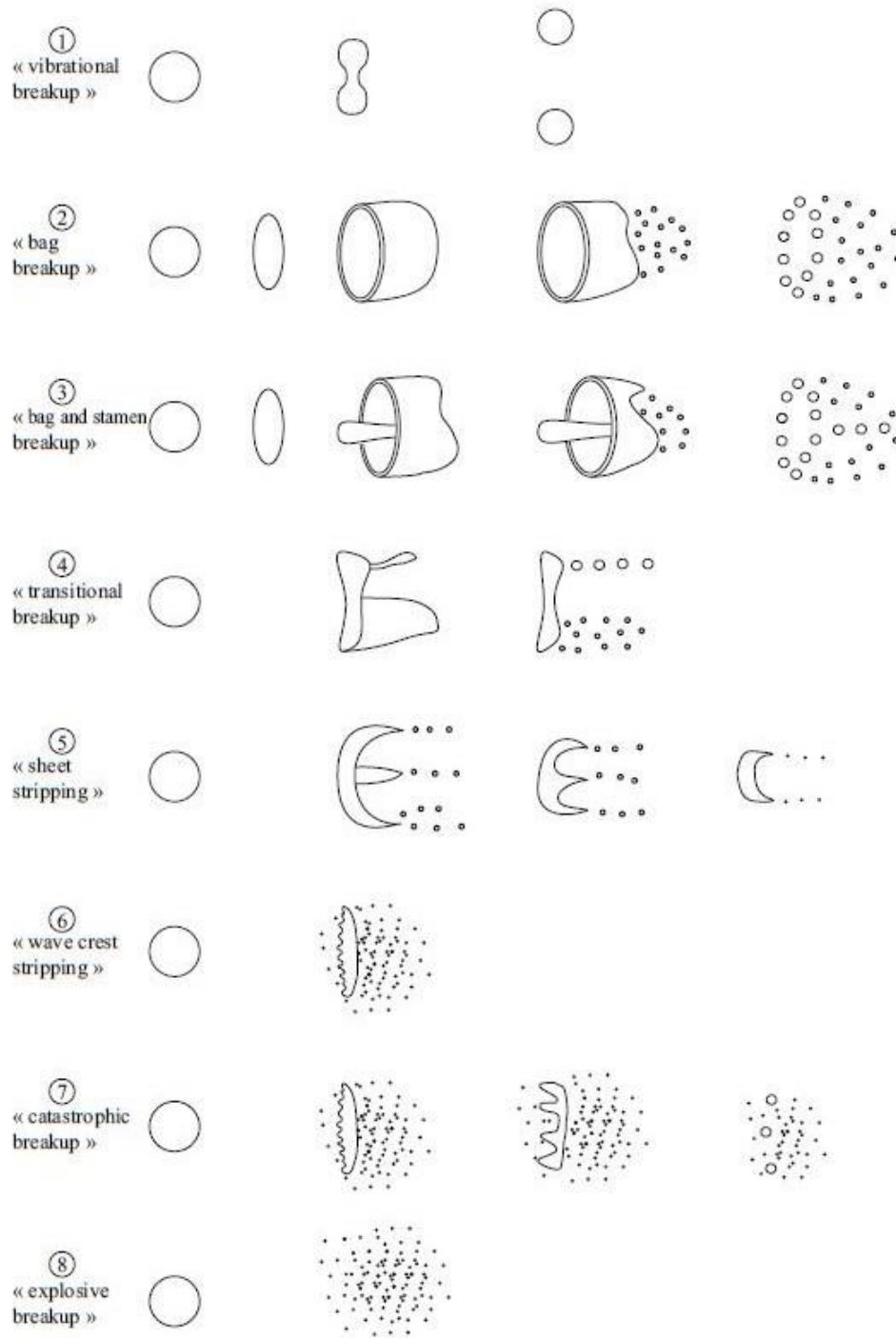


Figure I. 16. Représentation schématique des différents régimes de cassure d'une goutte [215].

Références chapitre I

- [1] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films, *Applied Physics Letters* 72 (1998) 3270-3272.
- [2] T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005) S35-S44.
- [3] E.M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.C. Semmelhack, K.H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 3901-3903.
- [4] W.W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, M. Konagai, Electrical and optical-properties of boron-doped ZnO thin-films for solar-cells grown by MetalOrganic Chemical Vapor-Deposition, *Journal of Applied Physics* 70 (1991) 7119-7123.
- [5] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 2287-2294.
- [6] M. Labeau, P. Rey, J.L. Deschanvres, J.C. Joubert, G. Delabouglise, Thin-films of high-resistivity zinc-oxide produced by a modified CVD method, *Thin Solid Films* 213 (1992) 94-98.
- [7] G. Walters, I.P. Parkin, Aerosol assisted chemical vapour deposition of ZnO films on glass with noble metal and p-type dopants; use of dopants to influence preferred orientation, *Applied Surface Science* 255 (2009) 6555-6560.
- [8] J. Garnier, A. Bouteville, J. Hamilton, M.E. Pemble, I.M. Povey, A comparison of different spray chemical vapour deposition methods for the production of undoped ZnO thin films, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1129-1135.
- [9] J.H. Park, S.J. Jang, S.S. Kim, B.T. Lee, Growth and characterization of single crystal ZnO thin films using inductively coupled plasma metal organic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* 89 (2006).
- [10] I. Volintiru, M. Creatore, B.J. Kniknie, C. Spee, M.C.M. van de Sanden, Evolution of the electrical and structural properties during the growth of Al doped ZnO films by remote plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 102 (2007).
- [11] B.S. Li, Y.C. Liu, D.Z. Shen, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, X.G. Kong, X.W. Fan, Z.Z. Zhi, Growth of high quality ZnO thin films at low temperature on Si(100) substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 20 (2002) 265-269.
- [12] B.S. Li, Y.C. Liu, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, X.W. Fan, Effects of RF power on properties of ZnO thin films grown on Si (0001) substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 249 (2003) 179-185.
- [13] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, F. Ferrazza, *Applied Physics Letters* 1998 (1991) 73.
- [14] J. Zhao, A. Wang, P. Campbell, M.A. Green, A 19.8% efficient honeycomb multicrystalline silicon solar cell with improved light trapping, *Electron Devices, IEEE Transactions on* 46 (1999) 1978-1983.
- [15] J. Zhao, A. Wang, P.P. Altermatt, S.R. Wenham, M.A. Green, 24% efficient silicon solar cells, *Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1994, 1994 IEEE First World Conference on* 2 (5-9 Dec 1994) 1477 - 1480
- [16] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, *Silicon Solar Cells : Technology and Systems Applications*, Wiley (1998).
- [17] K. Badeker, "Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds, *Ann. Phys.* 22 (1907) 749-766.
- [18] J.T. Littleton, U.S. Patent 2 (1938) 795.
- [19] H.A. McMaster, U.S. Patent 2 (1947) 420.
- [20] B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, D.R. Kammler, M.I. Bertoni, T.O. Mason, Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides, *Journal of Electroceramics* 13 (2004) 167-175.
- [21] G. Rupprecht, *Zeitschrift fur Physik Bd 139S* (1954) 504-517.
- [22] A. Thelen, H. König, Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indium oxyds chichten, *Naturwissenschaften* 43 (1956) 297.
- [23] C.G. Granqvist, Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1529-1598.

- [24] S. Faÿ, J. Steinhäuser, S. Nicolay, C. Ballif, Polycrystalline ZnO: B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2961-2966.
- [25] M. Berginski, J. Hüpkens, W. Reetz, B. Rech, M. Wuttig, Recent development on surface-textured ZnO:Al films prepared by sputtering for thin-film solar cell application, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5836-5841.
- [26] L. Gong, J. Lu, Z. Ye, Transparent and conductive Ga-doped ZnO films grown by RF magnetron sputtering on polycarbonate substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 937-941.
- [27] B.N. Pawar, G. Cai, D. Ham, R.S. Mane, T. Ganesh, A. Ghule, R. Sharma, K.D. Jadhava, S.-H. Han, Preparation of transparent and conducting boron-doped ZnO electrode for its application in dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 524-527.
- [28] P. Drude, *Ann. Phys.* 3 (1900) 36.
- [29] I. Luciu, RF plasma synthesis and characterization of thin films for transparent conductors, Thèse de Doctorat de l'Université de Trento, Trento, Italie, 2012.
- [30] T. Minami, New n-type transparent conducting oxides, *MRS Bulletin* 25 (2000) 38-44.
- [31] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, TCO and light trapping in silicon thin film solar cells, *Solar Energy* 77 (2004) 917-930.
- [32] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K.L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 394.
- [33] J. Löffler, R. Groenen, J.L. Linden, M.C.M. van de Sanden, R.E.I. Schropp, Amorphous silicon solar cells on natively textured ZnO grown by PECVD, *Thin Solid Films* 392 (2001) 315-319.
- [34] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, L.K. Malhotra, Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 198 (1991) 67-74.
- [35] O. Kluth, B. Rech, H. Wagner, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Germany October 22-26, 2001.
- [36] M.C. Kao, H.Z. Chen, S.L. Young, Effects of preannealing temperature of ZnO thin films on the performance of dye-sensitized solar cells, *Applied Physics A* 98 (2010) 595-599.
- [37] H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, H. Hosono, Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 475-477.
- [38] C.Y. T. Fukuda, H. Yamane, F. Orito, D. Ehrentraut, Y. Kagamitani, Y. Mikawa, K. Maeda, T. Ono, T. Ishiguro, H. Ito, S. Kawabata, Semiconductor Oxides for UV OptoElectronics, Surface acoustics and Spintronics SOXESS, Workshop on ZnO and related compounds, Gallipoli (Lecce), Italy 28th September – 1st October 2005.
- [39] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 293-340.
- [40] E.F. R. Martins, P. Nunes, I. Ferreira, A. Marques, M. Bender, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, Zinc oxide as an ozone sensor *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1398.
- [41] A.V. Rajgure, J.Y. Patil, R.C. Pawar, C.S. Lee, S.S. Suryavanshi, Aqueous chemical route deposition of nanocrystalline ZnO thin films as acetone sensor: Effect of molarity, *Ceramics International* 39 (2013) 87-92.
- [42] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, *Sensors and Actuators B: Chemical* 115 (2006) 247-251.
- [43] P.-S. Cho, K.-W. Kim, J.-H. Lee, NO₂ sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method, *Journal of Electroceramics* 17 (2006) 975-978.
- [44] G. Sarala Devi, V. Bala Subrahmanyam, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, NH₃ gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films, *Analytica Chimica Acta* 568 (2006) 41-46.
- [45] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearten, J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 243503-243505.
- [46] X.-H. Wang, Y.-F. Ding, J. Zhang, Z.-Q. Zhu, S.-Z. You, S.-Q. Chen, J. Zhu, Humidity sensitive properties of ZnO nanotetrapods investigated by a quartz crystal microbalance, *Sensors and Actuators B: Chemical* 115 (2006) 421-427.
- [47] S. Christoulakis, M. Suche, E. Koudoumas, M. Katharakis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, Thickness influence on surface morphology and ozone sensing properties of nanostructured ZnO transparent thin films grown by PLD, *Applied Surface Science* 252 (2006) 5351-5354.
- [48] C. Wang, X. Chu, M. Wu, Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods, *Sensors and Actuators B: Chemical* 113 (2006) 320-323.
- [49] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 3654-3656.

- [50] J.Y. Lee, Y.S. Choi, J.H. Kim, M.O. Park, S. Im, Optimizing n-ZnO/p-Si heterojunctions for photodiode applications, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 553–557.
- [51] S.D. Lee, S.-H. Nam, M.-H. Kim, J.-H. Boo, Synthesis and Photocatalytic Property of ZnO nanoparticles Prepared by Spray-Pyrolysis Method, *Physics Procedia* 32 (2012) 320–326.
- [52] R.L. Hoffman, B.J. Norris, J.F. Wager, ZnO-based transparent thin-film transistors, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 733–735.
- [53] M.R. Wang, J. Wang, Y. Cui, L.D. Wang, MEMS-based ZnO piezoelectric tactile sensor for minimally invasive surgery, *Rare Metal Materials and Engineering* 35 (2006) 436–438.
- [54] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, New York, 1992.
- [55] H. Morkoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [56] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Nanostructures*, Elsevier, 2006.
- [57] E.H. Kisi, M.M. Elcombe, u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction, *Acta. Cryst. C* 45 (1989) 1867–1870.
- [58] J.E. Jaffe, A.C. Hess, Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7903–7909.
- [59] L. Gerward, J.S. Olsen, The High-Pressure Phase of Zincite, *J. Synchrotron Radiat* 2 (1995) 233–235.
- [60] A.B.M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.W. Ok, T.Y. Seong, Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001)substrates with ZnS buffer layers, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 550–552.
- [61] J.C. Jamieson, The phase behavior of simple compounds, *Phys. Earth. Planet. Int.* 3 (1970) 201–203.
- [62] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301–041404.
- [63] D.C. Look, B. Claflin, Y.I. Alivov, S.J. Park, The future of ZnO light emitters, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 201 (2004) 2203–2212.
- [64] C.-L. Zhang, W.-N. Zhou, Y. Hang, Z. Lü, H.-D. Hou, Y.-B. Zuo, S.-J. Qin, F.-H. Lu, S.-L. Gu, Hydrothermal growth and characterization of ZnO crystals, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 1819–1822.
- [65] R. Thangavel, M. Rajagopalan, J. Kumar, Theoretical investigations on ZnCdO₂ and ZnMgO₂ alloys: A first principle study, *Solid State Communications* 137 (2006) 507–511.
- [66] T. Pandiyarajan, R. Udayabhaskar, B. Karthikeyan, Microstructure and enhanced exciton-phonon coupling in Fe doped ZnO nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 103 (2013) 173–178.
- [67] H. Ichida, S. Wakaiki, K. Mizoguchi, D. Kim, Y. Kanematsu, M. Nakayama, Fast photoluminescence dynamics in ZnO thin films under high-density excitation conditions, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1059–1061.
- [68] R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang, L. Guo, Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods, *Solid State Sciences* 11 (2009) 865–869.
- [69] W. Cao, W. Du, Strong exciton emission from ZnO microcrystal formed by continuous 532 nm laser irradiation, *Journal of Luminescence* 124 (2007) 260–264.
- [70] C. Li, Y. Lv, L. Guo, H. Xu, X. Ai, J. Zhang, Raman and excitonic photoluminescence characterizations of ZnO star-shaped nanocrystals, *Journal of Luminescence* 122–123 (2007) 415–417.
- [71] D.G. Thomas, The exciton spectrum of zinc oxide, *J. Phys. Chem. Solids.* 15 (1960) 89–96.
- [72] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195207–195217.
- [73] D. C. Reynolds, C. W. Litton, D. C. Look, J. E. Hoelscher, B. Claflin, T. C. Collins, J. Nause, B. Nemeth, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2004) 4802.
- [74] M. Tzolov, N. Tzenov, D. Dimova-Malinovska, M. Kalitzova, C. Pizzuto, G. Vitali, G. Zollo, I. Ivanov, Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 379 (2000) 28–36.
- [75] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* 142 (1966) 570.
- [76] J.M. Calleja, M. Cardona, Resonant Raman scattering in ZnO, *Phys. Rev. B* 70 16 (1977) 3753–3761.
- [77] E.C. Heltemes, H.L. Swinney, Anisotropy in Lattice Vibrations of Zinc Oxide, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 2387.

- [78] R. Dingle, Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 579–581.
- [79] V. A. Fonoberov, K. A. Alim, A. A. Balandin, F. X. Xiu, J. L. Liu, Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 165317-165326.
- [80] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Se, Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature, *Solid State Commun.* 103 (1997) 459–463.
- [81] G. Changxin, F. Zhuxi, S. Chaoshu, Ultraviolet Super-Radiation Luminescence of Sputtering ZnO Film Under Cathode-Ray Excitation at Room Temperature, *Chin. Phys. Lett.* 16 (1999) 146.
- [82] H.R.A. F. H. Leiter, Romanov, D. M. Hoffmann,, *Physica B* 340 (2003) 201.
- [83] F. H. Leiter, H. R. Alves, A. Hofstaetter, B. K. Meyer, *Phys. Status Solidi B* 226 (2001) R4-R5.
- [84] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403-405.
- [85] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7983-7990.
- [86] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2287-2294.
- [87] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, Oxygen vacancies in ZnO, *Physica B: Condensed Matter* 340–342 (2003) 201-204.
- [88] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 15019-15027.
- [89] G.D. X. Yang, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, H. C. Ong, S. Yang,, *J. Cryst. Growth* 252 (2003) 275.
- [90] H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO, *J. Cryst. Growth* 161 (1996) 190-194.
- [91] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 179-183.
- [92] N. Ashkenov, et al., Infrared dielectric functions of phonon modes of high-quality ZnO films, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 126-133.
- [93] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Raman Effect in Zinc Oxide, *Physical Review* 142 (1966) 570–574.
- [94] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals, *Physical Review* 181 (1969) 1351-1363.
- [95] B.H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V.V. Toporov, E. Ziegler, Raman study of the phonon halfwidths and the phonon-plasmon coupling in ZnO, *Physica Status Solidi b* 119 (1983) 227-234.
- [96] M. Koyano, P. QuocBao, L.T. ThanhBinh, L. HongHa, N. NgocLong, S. Katayama, Photoluminescence and Raman Spectra of ZnO Thin Films by Charged Liquid Cluster Beam Technique, *Physica Status Solidi a: Applied Research* 193 (2002) 125-131.
- [97] E.F. Venger, A.V. Melnichuk, L. Melnichuk, Y.A. Pasechnik, Anisotropy of the ZnO single crystal reflectivity in the region of residual rays, *Physica Status Solidi b: Basic Research* 188 (1995) 823-831.
- [98] A. Zaoui, W. Sekkal, Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study, *Physical Review B: Condensed Matter* 66 (2002) 174106-174112.
- [99] M. Tsuboi, A. Wada, Optically Active Lattice Vibrations in Wurtzite-Type Crystals of Zinc Oxide and Cadmium Sulfide, *Journal of Chemical Physics*, 48 (1968) 2615.
- [100] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, A. Rahm, H. VonWenckstern, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, *Thin Solid Films* 455-456 (2004) 161-166.
- [101] F.J. Manjon, B. Mari, J. Serrano, A.H. Romero, Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 053516-053520.
- [102] K.I. Hagemark, Defect structure of Zn-doped ZnO, *J. Solid State Chem.* 16 (1976) 293-299.
- [103] E.A. Secco, W.J. Moore, Diffusion and exchange of zinc in crystalline zinc oxide, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 942-948.
- [104] G.D. Mahan, Intrinsic defects in ZnO varistors, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 3825-3832.
- [105] F.A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, 1974.
- [106] Chris G. Van de Walle, Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide, *Phy. Rev. Lett.* 85 (2000) 1012-1015.

- [107] C. A. Wolden, T. M. Bames, J. B. Baxter, E. S. Aydil, Infrared detection of hydrogen-generated free carriers in polycrystalline ZnO thin films *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 043522-043529.
- [108] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., (Wiley Eastern Limited, 1983).
- [109] J. Rodríguez-Báez, A. Maldonado, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, M.d.l.L. Olvera, Influence of the molar concentration and substrate temperature on fluorine-doped zinc oxide thin films chemically sprayed, *Materials Letters* 60 (2006) 1594-1598.
- [110] J. Hu, R.G. Gordon, Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells, *Solar Cells* 30 (1991) 437-450.
- [111] T. Nakayama, Laser-induced sputtering Of ZnO, TiO₂, CdSe and gap near threshold laser fluence, *Surface Science* 133 (1983) 101-113.
- [112] G.C. A.F. Kohn, D. Morgon, C. G. Van de Walle, , *Phys. Rev.B.* 61 (2000) 15019.
- [113] A. Janotti, C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501-126530.
- [114] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell, Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1830-1832.
- [115] V.A. Nikitenko, Luminescence and EPR of zinc oxide, *J. Appl. Spectrosc.* 57 (1992) 783-798.
- [116] W. Walukiewicz, Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors, *Physical Review B* 50 (1994) 5221-5225.
- [117] S.E. Nikitin, Y.A. Nikolaev, V.Y. Rud, Y.V. Rud, E.I. Terukov, N. Fernelius, J. Goldstein, Oscillations of induced photopleochroism in ZnO/GaAs heterojunctions, *Semiconductors* 38 (2004) 393-396.
- [118] D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boatner, R.G. Wilson, Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO : Sn single crystals, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 239-241.
- [119] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Maejima, K. Sakurai, S. Fujita, ZnO growth using homoepitaxial technique on sapphire and Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 237 (2002) 553-557.
- [120] K. Iwata, et al., Improvement of ZnO TCO film growth for photovoltaic devices by reactive plasma deposition (RPD), *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 199-203.
- [121] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, A. Shimizu, Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 36 (1997) L1453-L1455.
- [122] S. Golshahi, S.M. Rozati, R. Martins, E. Fortunato, P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1149-1152.
- [123] J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, C.-Y. Zhang, Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray pyrolysis and their electrical and optical properties, *Journal of Crystal Growth* 280 (2005) 495-501.
- [124] H. Nian, S.H. Hahn, K.-K. Koo, E.W. Shin, E.J. Kim, Sol-gel derived N-doped ZnO thin films, *Materials Letters* 63 (2009) 2246-2248.
- [125] X-L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, Epitaxial growth and optoelectronic properties of nitrogendoped ZnO films on (1120) Al₂O₃ substrate, *Journal of Crystal Growth* 237-239 (2002) 544-54.
- [126] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, Nitrogen-induced defects in ZnO : N grown on sapphire substrate by gas source MBE, *Journal of Crystal Growth* 209 (2000) 526-531.
- [127] S. Yamauchi, Y. Goto, T. Hariu, Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 260 (2004) 1-6.
- [128] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering in an applied external d.c. magnetic field, *Thin Solid Films* 124 (1985) 43-47.
- [129] H. Akazawa, Highly conductive, undoped ZnO thin films deposited by electron-cyclotron-resonance plasma sputtering on silica glass substrate, *Thin Solid Films* 518 (2009) 22-26.
- [130] S. Kishimoto, T. Yamamoto, Y. Nakagawa, K. Ikeda, H. Makino, T. Yamada, Dependence of electrical and structural properties on film thickness of undoped ZnO thin films prepared by plasma-assisted electron beam deposition, *Superlattices and Microstructures* 39 (2006) 306-313.
- [131] R. Vinodkumar, I. Navas, S.R. Chalana, K.G. Gopchandran, V. Ganesan, R. Philip, S.K. Sudheer, V.P. Mahadevan Pillai, Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al: ZnO thin films, *Applied Surface Science* 257 (2010) 708-716.

- [132] L. Gong, Z. Ye, J. Lu, L. Zhu, J. Huang, X. Gu, B. Zhao, Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films, *Vacuum* 84 (2010) 947-952.
- [133] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 445 (2003) 263-267.
- [134] G. Fang, D. Li, B.-L. Yao, Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by direct current magnetron sputtering with highly conductive ZnO(ZnAl₂O₄) ceramic target, *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 393-400.
- [135] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Mouri, N. Ogawa, Highly conductive and transparent ZnO:Al thin films prepared on high-temperature substrates by d.c. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 220 (1992) 327-332.
- [136] H.B. Zhou, H.Y. Zhang, Z.G. Wang, M.L. Tan, Highly conductive and transparent Al-doped ZnO films on glass substrate via incorporating hydrogen at low substrate temperatures, *Materials Letters* 74 (2012) 96-99.
- [137] S. Y. Myong, S. J. Baik, C. H. Lee, W. Y. Cho, K. S. Lim, Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (photo-MOCVD) Using AlCl₃(6H₂O) as New Doping Material, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 36 (1997) L1078.
- [138] M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, M. Nawata, Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 16 (1998) 669-673.
- [139] K. Nagamoto, K. Kato, S. Naganawa, T. Kondo, Y. Sato, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, Structural, electrical and bending properties of transparent conductive Ga-doped ZnO films on polymer substrates, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1411-1415.
- [140] Q.-B. Ma, Z.-Z. Ye, H.-P. He, J.-R. Wang, L.-P. Zhu, B.-H. Zhao, Preparation and characterization of transparent conductive ZnO:Ga films by DC reactive magnetron sputtering, *Materials Characterization* 59 (2008) 124-128.
- [141] Y.-Z. Tsai, N.-F. Wang, C.-L. Tsai, Formation of F-doped ZnO transparent conductive films by sputtering of ZnF₂, *Materials Letters* 63 (2009) 1621-1623.
- [142] K. Lovchinov, O. Angelov, H. Nichev, V. Mikli, D. Dimova-Malinovska, Transparent and conductive ZnO thin films doped with V, *Energy Procedia* 10 (2011) 282-286.
- [143] F. Cao, Y. Wang, L. Li, B. Guo, Y. An, Influence of O₂/Ar ratio on the structural, electrical, and optical properties of transparent conductive zirconium-doped ZnO films prepared by radiofrequency sputtering, *Scripta Materialia* 61 (2009) 231-233.
- [144] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, Nitrogen doped ZnO film grown by the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 226 (2001) 123-129.
- [145] K.K. Kim, H.S. Kim, D.K. Hwang, J.H. Lim, S.J. Park, Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 63-65.
- [146] I. Hamberg, C.G. Granqvist, Evaporated Sn-doped In₂O₃ films - basic optical-properties and applications to energy-efficient windows, *Journal of Applied Physics* 60 (1986) R123-R159.
- [147] J. Y. W. Seto, The electrical properties of polycrystalline silicon films, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247.
- [148] 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, *Materials Chemistry and Physics* 74 (2002) 83-91.
- [149] L. Li, L. Fang, X.M. Chen, J. Liu, F.F. Yang, Q.J. Li, G.B. Liu, S.J. Feng, Influence of oxygen argon ratio on the structural, electrical, optical and thermoelectrical properties of Al-doped ZnO thin films, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 41 (2008) 169-174.
- [150] Q.-B. Ma, Z.-Z. Ye, H.-P. He, J.-R. Wang, L.-P. Zhu, B.-H. Zhao, Substrate temperature dependence of the properties of Ga-doped ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 82 (2007) 9-14.
- [151] E.-G. Fu, D.-M. Zhuang, G. Zhang, W.-F. Yang, M. Zhao, Substrate temperature dependence of the properties of ZAO thin films deposited by magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 217 (2003) 88-94.
- [152] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adach, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2004.
- [153] S.M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, Investigation of Transparent Conductive Oxide Al-Doped ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005) 8027 - 8031.

- [154] Y. Kawaguchi, A. Narazaki, T. Sato, H. Niino, A. Yabe, Plume dynamics in ZnO under ArF laser radiation, *Applied Surface Science* 197–198 (2002) 268-272.
- [155] W. Zhaoyang, H. Lizhong, Effect of oxygen pressure on the structural and optical properties of ZnO thin films on Si (111) by PLD, *Vacuum* 83 (2009) 906-909.
- [156] C.-F. Yu, C.-W. Sung, S.-H. Chen, S.-J. Sun, Relationship between the photoluminescence and conductivity of undoped ZnO thin films grown with various oxygen pressures, *Applied Surface Science* 256 (2009) 792-796.
- [157] S. Choopun, R.D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R.P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, D.C. Look, Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire, *Applied Physics Letters* 75 (1999) 3947-3949.
- [158] A.V. Singh, R.M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, A. Yoshida, Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient, *Journal of Applied Physics* 90 (2001) 5661-5665.
- [159] R. Triboulet, J. Perrière, Epitaxial growth of ZnO films, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 47 (2003) 65-138.
- [160] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, S. Liu, W. Liu, X. Zhou, L. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, Comparative study of diethylzinc and dimethylzinc for the growth of ZnO, *Journal of Crystal Growth* 274 (2005) 489-494.
- [161] T.M. K. Kobayashi, S. Matsushima, S. Shirakata, S. Isomura, G. Okada, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 457.
- [162] W.W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, Textured ZnO thin-films for solar-cells grown by Metalorganic Chemical Vapor-Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 30 (1991) L441-L443.
- [163] A. Hongsingthong, I. Afdi Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, Preparation of ZnO thin films using MOCVD technique with D₂O/H₂O gas mixture for use as TCO in silicon-based thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 171-174.
- [164] G. Zhu, S. Gu, S. Zhu, S. Huang, R. Gu, J. Ye, Y. Zheng, Optimization study of metal-organic chemical vapor deposition of ZnO on sapphire substrate, *Journal of Crystal Growth* 349 (2012) 6-11.
- [165] N. Oleynik, et al., Metalorganic chemical vapor phase deposition of ZnO with different O-precursors, *Journal of Crystal Growth* 248 (2003) 14-19.
- [166] Y. Liu, C.R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback, Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD, *Journal of Electronic Materials* 29 (2000) 69-74.
- [167] C. Kirchner, T. Gruber, F. Reuß, K. Thonke, A. Waag, C. Gießen, M. Heuken, MOVPE growth of ZnO using various oxygen precursors, *Journal of Crystal Growth* 248 (2003) 20-24.
- [168] Y. Ma, G.T. Du, S.R. Yang, Z.T. Li, B.J. Zhao, X.T. Yang, T.P. Yang, Y.T. Zhang, D.L. Liu, Control of conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 6268-6272.
- [169] K.H. Nam, H. Kim, H.Y. Lee, D.H. Han, J.J. Lee, Electrical and optical properties of undoped p-type ZnO films, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 5463-5466.
- [170] L. Dai, H. Deng, G. Chen, J. Chen, Ultraviolet emission properties of ZnO film with zinc deficiency by SS CVD, *Applied Surface Science* 254 (2008) 1599-1603.
- [171] P.-H. Lei, H.-M. Wu, C.-M. Hsu, Zinc oxide (ZnO) grown on flexible substrate using dual-plasma-enhanced metalorganic vapor deposition (DPEMOCVD), *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 3258-3263.
- [172] Y. Lu, Z. Ye, Y. Zeng, W. Xu, L. Zhu, B. Zhao, Effects of RF power variation on properties of N-doped p-type ZnO thin films grown by plasma-assisted MOCVD, *Optical Materials* 29 (2007) 1612-1615.
- [173] M.A.L. Johnson, S. Fujita, W.H. Rowland, W.C. Hughes, J.W. Cook, J.F. Schetzina, MBE growth and properties of ZnO on sapphire and SiC substrates, *Journal of Electronic Materials* 25 (1996) 855-862.
- [174] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay, Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5249-5254.
- [175] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198.
- [176] M. Eslamian, N. Ashgriz, Effect of precursor, ambient pressure, and temperature on the morphology, crystallinity, and decomposition of powders prepared by spray pyrolysis and drying, *Powder Technology* 167 (2006) 149-159.

- [177] J.C. Viguie, J. Spitz, Chemical Vapor-Deposition at Low-Temperatures, *Journal of the Electrochemical Society* 122 (1975) 585-588.
- [178] P. Singh, A. Kumar, Deepak, D. Kaur, Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth* 306 (2007) 303-310.
- [179] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín, The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1942-1949.
- [180] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakız, M. Altunbaş, The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 447-450.
- [181] W. Widiyastuti, R. Balgis, F. Iskandar, K. Okuyama, Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 1846-1854.
- [182] T. Ogi, D. Hidayat, F. Iskandar, A. Purwanto, K. Okuyama, Direct synthesis of highly crystalline transparent conducting oxide nanoparticles by low pressure spray pyrolysis, *Advanced Powder Technology* 20 (2009) 203-209.
- [183] J.W. Bae, S.W. Lee, G.Y. Yeom, Doped-fluorine on electrical and optical properties of tin oxide films grown by ozone-assisted thermal CVD, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) D34-D37.
- [184] J. Sengupta, R.K. Sahoo, K.K. Bardhan, C.D. Mukherjee, Influence of annealing temperature on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Materials Letters* 65 (2011) 2572-2574.
- [185] Y.C. Liu, S.K. Tung, J.H. Hsieh, Influence of annealing on optical properties and surface structure of ZnO thin films, *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 105-111.
- [186] J.F. Chang, W.C. Lin, M.H. Hon, Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films, *Applied Surface Science* 183 (2001) 18-25.
- [187] S. Lee, J.-W. Peng, C.-Y. Ho, Reversible tuning of ZnO optical band gap by plasma treatment, *Materials Chemistry and Physics* 131 (2011) 211-215.
- [188] J.-H. Bang, H.-S. Uhm, W. Kim, J.-S. Park, Effects of additive gases and plasma post-treatment on electrical properties and optical transmittance of ZnO thin films, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1568-1572.
- [189] A.Y. Polyakov, et al., Hydrogen plasma treatment effects on electrical and optical properties of n-ZnO, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 400-406.
- [190] Y.F. Dong, Z.Q. Fang, D.C. Look, D.R. Doust, G. Cantwell, J. Zhang, J.J. Song, L.J. Brillson, Defects at oxygen plasma cleaned ZnO polar surfaces, *Journal of Applied Physics* 108 (2010).
- [191] Q.-B. Ma, Z.-Z. Ye, H.-P. He, L.-P. Zhu, J.-R. Wang, B.-H. Zhao, Influence of Ar/O₂ ratio on the properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Materials Letters* 61 (2007) 2460-2463.
- [192] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, G. Nunes, Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 1117-1119.
- [193] S.-M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 513 (2006) 90-94.
- [194] B. Hahn, G. Heindel, E. Pschorr-Schoberer, W. Gebhardt, MOCVD layer growth of ZnO using DMZn and tertiary butanol, *Semiconductor Science and Technology* 13 (1998) 788-791.
- [195] M.D. Barankin, E. Gonzalez Li, A.M. Ladwig, R.F. Hicks, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 924-930.
- [196] R. Swapna, M.C. Santhosh Kumar, The role of substrate temperature on the properties of nanocrystalline Mo doped ZnO thin films by spray pyrolysis, *Ceramics International* 38 (2012) 3875-3883.
- [197] A. Zaier, F. Oum El az, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar, M.S. Aida, Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing* 12 (2009) 207-211.
- [198] F. Paraguay D, W. Estrada L, D.R. Acosta N, E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 350 (1999) 192-202.
- [199] Y.C. Lau, P.C. Kong, E. Pfender, Synthesis of zirconia powders in an RF plasma by injection of inorganic liquid precursors, *Ceram. Trans.* 1 (1988) 298-303.

- [200] E. Bouyer, G. Schiller, M. Muller, R.H. Henne, Thermal plasma chemical vapor deposition of Si-based ceramic coatings from liquid precursors, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 21 (2001) 523-546.
- [201] M. Gell, E.H. Jordan, Y.H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, T.D. Xiao, Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings, *Surface & Coatings Technology* 146 (2001) 48-54.
- [202] I. Castillo, R.J. Munz, Transient heat, mass and momentum transfer of an evaporating stationary droplet containing dissolved cerium nitrate in a rf thermal argon–oxygen plasma under reduced pressure, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007) 240-256.
- [203] S.F. Miralai, R. Avni, E. Franke, D. Morvan, J. Amouroux, H. Nickel, European Patent Office, Munich, Germany, 1995.
- [204] D. Ogawa, I. Saraf, A. Sra, R. Timmons, M. Goeckner, L. Overzet, The direct injection of liquid droplets into low pressure plasmas, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 27 (2009) 342-351.
- [205] C.M. Benson, S.F. Gimelshein, D.A. Levin, A. Montaser, Simulation of droplet heating and desolvation in an inductively coupled plasma — Part I, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1097-1112.
- [206] S.E.H. J.W. Olesik, Monodisperse dried microparticulate injector: a new tool for studying fundamental processes in inductively coupled plasmas, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3371-3378.
- [207] B.E. J.B. French, R. Jong,, Monodisperse dried microparticulate injector for analytical instrumentation., *Anal. Chem.* 66 (1994) 685-691.
- [208] C. Dumouchel, D. Sindayihebura, U. Bolle, Application of the maximum entropy formalism on sprays produced by ultrasonic atomizers, *Particle & Particle Systems Characterization* 20 (2003) 150-161.
- [209] F.A. J. P. Franc, B. Belahadji, J.Y. Billard, L. Briançon-Marjollet, D. Fréchou, D.H. Fruman, A. Karimi, J.L. Kueny, J.M. Michel,, *La Cavitation Mécanismes industriels et aspects industriels*, EDP Sciences, 1995.
- [210] R. Rajan, A.B. Pandit, Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation, *Ultrasonics* 39 (2001) 235-255.
- [211] R.J. Lang, Ultrasonic atomisation of liquids, *Journal of the Acoustical Society of America* 34 (1962) 6.
- [212] K. Yasuda, Y. Bando, S. Yamaguchi, M. Nakamura, A. Oda, Y. Kawase, Analysis of concentration characteristics in ultrasonic atomization by droplet diameter distribution, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 37-41.
- [213] M. Pilch, C.A. Erdman, Use of breakup time data and velocity history data to predict the maximum size of stable fragments for acceleration-induced breakup of a liquid-drop, *International Journal of Multiphase Flow* 13 (1987) 741-757.
- [214] A.A. Shraiber, A.M. Podvysotsky, V.V. Dubrovsky, Deformation and breakup of drops by aerodynamic forces, *Atomization and Sprays* 6 (1996) 667-692.
- [215] E. BODELE, Modélisation et simulation de l'atomisation secondaire et de la vaporisation turbulente. Application à la combustion cryotechnique, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, Orléans, 2004.

Chapitre II

Procédé Spray Plasma et dispositifs expérimentaux

Contenu

II.1. Introduction.....	51
II.2. Description du dispositif Spray Plasma.....	51
II.2.1. Description du réacteur Spray Plasma.....	51
II.2.2. Le système de production et d'injection d'aérosol.....	54
II.2.3. Le générateur RF et le couplage inductif (ICP, Inductively Coupled Plasma).....	56
II.2.4. Les systèmes de régulation et de mesure.....	56
II.3. Choix des précurseurs.....	57
II.4. Paramètres de fonctionnement et modes opératoires.....	58
II.4.1. Choix et préparation des substrats.....	58
II.4.2. Mode opératoire.....	59
II.5. Optimisation du système d'injection d'aérosol.....	60
II.6. Simulation du comportement des gouttelettes d'aérosol dans le réacteur basse pression.....	63
II.6.1. Hypothèses.....	63
II.6.1.1. Géométrie.....	64
II.6.1.2. Conditions de fonctionnement.....	64
II.6.1.3. Les espèces.....	64
II.6.1.4. Le maillage du réacteur.....	65
II.6.2. Aspect théorique et équations intervenant dans le modèle.....	66
a) Les équations de Navier-Stokes.....	66
b) Les interactions particule-gaz.....	67
II.6.3. Validation du rôle du tube intermédiaire sur l'hydrodynamique de l'aérosol après injection.....	70
II.7. Méthodes de caractérisation de couches minces de ZnO.....	73
II.7.1. La diffraction des rayons-X (DRX).....	73
II.7.2. Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM).....	74
II.7.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	75
II.7.4. Microscopie électronique en transmission (MET).....	76
II.7.5. Spectroscopie Raman.....	76
II.7.6. Spectroscopie photoélectronique par rayons-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	76
II.7.7. Profilométrie.....	77
II.7.8. Spectroscopie UV-Visible.....	77
II.7.9. Photoluminescence.....	77
II.7.10. Mesures quatre pointes.....	78
II.8. Conclusion.....	79
Annexes chapitre II.....	80
A.II.1. Principe de la DRX et le calcul de la taille des grains et le taux de microcontrainte.....	80
□ Estimation de la taille des cristallites et de la contrainte à partir des diffractogrammes RX.....	80
□ Estimation du degré d'orientation préférentielle à partir des diffractogrammes RX (Facteur Lotgering et coefficient de texturation).....	82
A.II.2. Principe de la microscopie électronique à balayage.....	83
A.II.3. Principe de la spectroscopie Raman.....	84
A.II.4. Principe de la Spectroscopie photoélectronique par rayons-X (XPS).....	84
A.II.5. Détermination du gap à partir des spectres de transmission optique.....	85
Références chapitre II.....	86

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental développé au laboratoire LSPM pour le dépôt de couches minces de ZnO. Nous présenterons ensuite une étude sur le système d'injection de l'aérosol et de son optimisation. Ensuite, une étude sur l'évaporation des gouttelettes et les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur Spray Plasma seront présentées. Enfin, nous présentons les différentes méthodes et techniques utilisées pour caractériser les couches minces de ZnO élaborées.

II.2. Description du dispositif Spray Plasma

La principale caractéristique du dispositif nommé « Spray Plasma » développé au laboratoire LSPM pour l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc, est l'utilisation de précurseurs sous forme d'aérosol de microgouttelettes ou spray, et de se servir d'une décharge plasma pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation de ces précurseurs en films minces.

Ce dispositif comporte deux principales parties : un réacteur en quartz ou pyrex maintenu sous vide, qui constitue la chambre de dépôt et un système de production et injection d'aérosol de microgouttelettes d'une solution aqueuse contenant un précurseur de zinc.

II.2.1. Description du réacteur Spray Plasma

Le réacteur utilisé est un tube en quartz cylindrique de 30 cm de longueur et 5 cm de diamètre positionné verticalement. Le réacteur est maintenu sous vide grâce à une électrovanne qui sépare ce dernier du système d'injection d'aérosol et d'une pompe à vide (Alcatel ADP81). La pression est de l'ordre de 0,5 mbar. Le pompage se fait par le haut du réacteur et l'injection par le bas. Un porte substrat en inox est placé dans l'axe du réacteur à une distance précise de l'injecteur d'aérosol. Il est équipé d'une cartouche chauffante et d'un thermocouple type K, reliés à régulateur PID permettant de contrôler la température au niveau des substrats. Ce porte substrat permet de faire des dépôts sur trois substrats de 10 mm de diamètre ou bien un seul substrat de plus grand diamètre (33 mm). Il permet aussi de choisir la distance entre le substrat et le point d'injection des précurseurs. Un autre tube en quartz de petit diamètre peut être placé à l'intérieur du réacteur pour concentrer le flux d'aérosol sur le porte substrat.

Un mélange d'argon et d'oxygène (100 à 200 mL/min) est utilisé comme gaz plasmagène. Le pourcentage d'oxygène varie entre de 0 à 50 % dans l'argon. Le flux de ces deux gaz est contrôlé par des débitmètres massiques Bronkhorst.

La décharge plasma est initiée et maintenue grâce à des spires inductives reliées à un générateur radiofréquence (Quinto 3013 commercialisé par TRUMPF-Hüttinger elektronik) de 13,5 MHz de fréquence.

Un schéma et une image du dispositif expérimental sont présentés sur la Figure II. 1 et Figure II. 2 respectivement.

Nous avons aussi utilisé un autre réacteur de géométrie différente. Il s'agit d'un réacteur cyclone inverse en verre pyrex de 10 cm de diamètre maximum, 5 cm de diamètre minimum et 50 cm de longueur. Le grand diamètre de ce réacteur, permet l'utilisation de substrats de plus grand diamètre (3"). Ce réacteur conçu pour l'élaboration de couches minces nanostructurées d'oxydes mixtes [1] permet des vitesses de gaz faibles au niveau du porte substrat. Nous avons utilisé ce réacteur au début de ce travail afin d'optimiser le système d'injection d'aérosol que nous développerons plus loin. Un schéma de ce réacteur est montré sur la Figure II. 3.

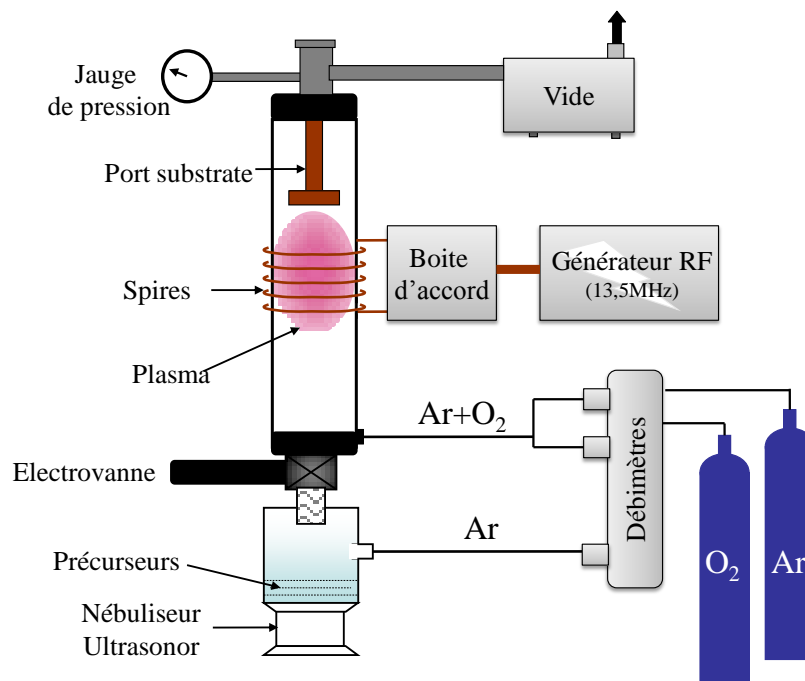


Figure II. 1. Schéma du dispositif expérimental

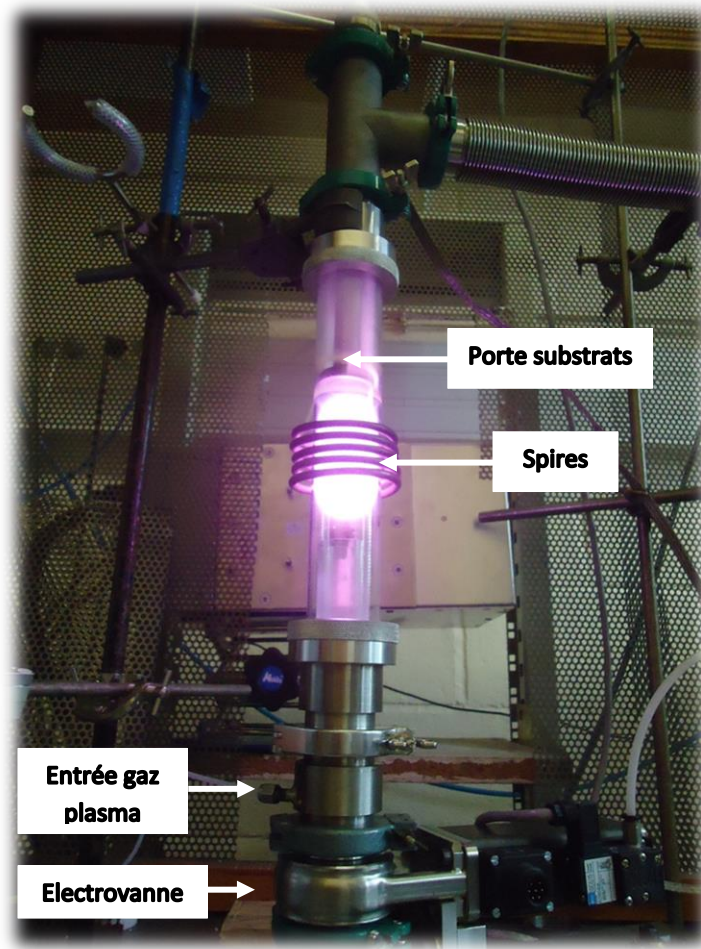


Figure II. 2. Photographie du réacteur tubulaire décharge amorcée

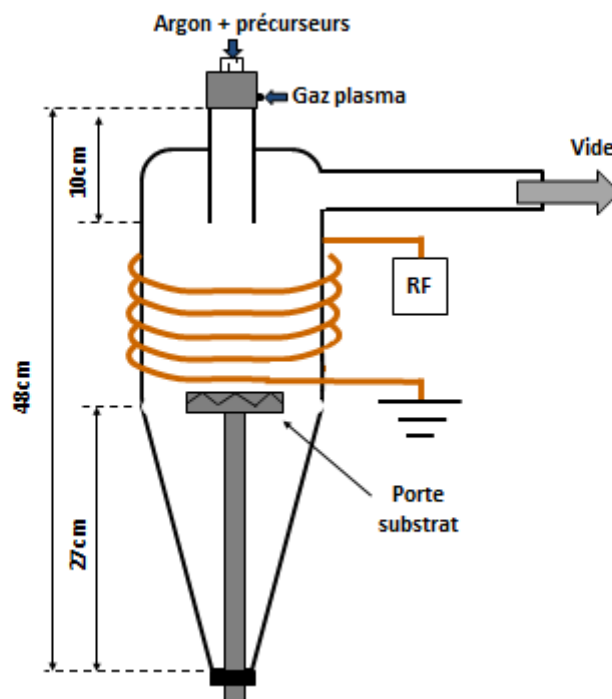


Figure II. 3. Schéma du réacteur cyclone inverse.

II.2.2. Le système de production et d'injection d'aérosol

Un aérosol de microgouttelettes d'une solution aqueuse de nitrates de zinc est produit à l'aide d'un générateur d'aérosol de 1MHz de fréquence. Ce générateur permet la production de gouttelettes d'une taille de l'ordre de quelques microns.

Le système de génération d'aérosol comporte deux parties : une source ultrasonore (CUP-HORN MGA 1000-C) comportant un transducteur piézo-électrique fonctionnant dans une gamme de fréquences comprises entre 20 kHz et 2 MHz, et un générateur ultrasonore (NEXUS P198-R) pour alimenter la charge ultrasonore. Sa puissance et sa fréquence fournies sont visualisées sur un afficheur digital et permettent d'aligner sa fréquence de fonctionnement sur la fréquence de résonance de la source ultrasonore. Une feuille Mylare¹ sépare la solution à nébuliser de l'eau où se trouve le système piézoélectrique afin d'éviter la surchauffe et l'érosion de la céramique piézoélectrique.

Afin de maîtriser la perte de charge entre le générateur d'aérosol à pression atmosphérique et le réacteur à basse pression, une électrovanne est placée entre les deux parties. Un système de régulation permet de contrôler le temps d'ouverture de la vanne (le temps d'admission du précurseur, qu'on notera t_o), et aussi le temps de fermeture, c'est-à-dire la durée entre chaque admission ou injection (qu'on notera t_f). Ces deux paramètres temporels sont importants afin d'éviter l'extinction totale de la décharge plasma et pouvoir contrôler le temps de séjour du précurseur dans le réacteur.

L'injection du précurseur dans le réacteur se fait avec un gaz vecteur (Argon) et grâce au gradient de pression entre le générateur d'aérosol et le réacteur. Le débit du gaz vecteur est contrôlé avec un débitmètre à bille et est de l'ordre de 2-3 L/min. Un schéma du système de production d'aérosol est présenté sur la Figure II. 4. Les paramètres du système piézoélectrique utilisé dans l'injecteur sont représentés dans la Table II. 1. La Figure II. 5 montre une photographie du système en fonctionnement.

Table II. 1. Paramètres de nébulisation

Fréquence de vibration (MHz)	1,0 – 1,1
Puissance (W)	31 – 33
Débit de gaz vecteur (L/min)	3

¹ Plastique de type polyester (Polyéthylène téréphtalate).

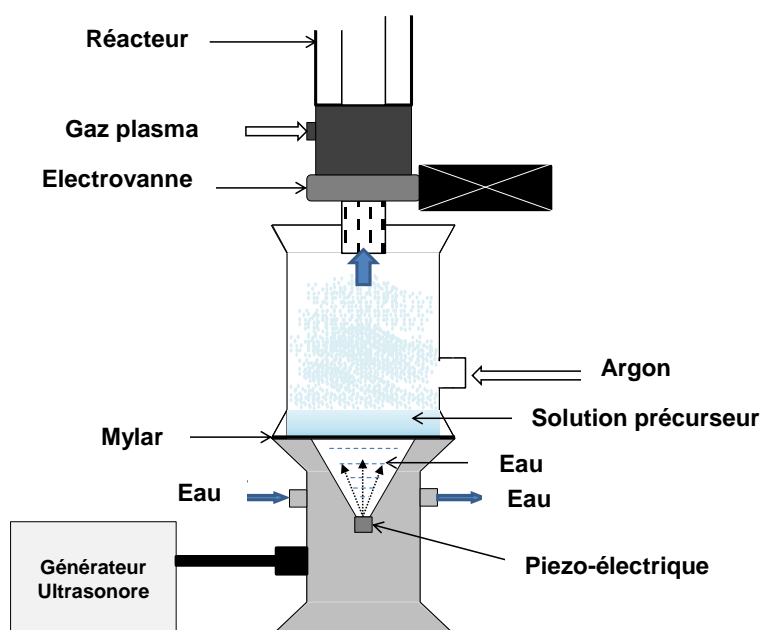


Figure II. 4. Schéma du nébuliseur à ultrasons



Figure II. 5. Photographie du générateur d'aérosol en fonctionnement à une puissance de 33W et une fréquence de 1,1 MHz.

II.2.3. Le générateur RF et le couplage inductif (ICP, Inductively Coupled Plasma)

La puissance électrique nécessaire pour initier et maintenir la décharge plasma est fournie par un générateur radiofréquence à 13,56 MHz de marque TRUMPF QUINTO, qui peut fournir des puissances allant de 50 à 3000 W. Une boîte d'adaptation (matchbox) de type PFM 3000A, raccordé entre le générateur et le réacteur permet d'adapter la charge réelle du générateur (50Ω) à la charge du réacteur. Le courant et la tension à la sortie du générateur seront alors en phase et la puissance transférée sera maximale [2]. Le courant électrique est transféré au gaz plasmagène par l'intermédiaire de cinq spires inductives en cuivre enroulées autour du réacteur en quartz (Figure II. 6). Ainsi l'amorçage de la décharge se fait par induction.

Le générateur permet une régulation automatique de la décharge soit par rapport à la puissance incidente (P_i), soit par rapport à la puissance plasma (P), avec $P = P_i - P_r$. (P_r : puissance réfléchie). Nous avons choisi une régulation du couplage par rapport à la puissance plasma P , et nous avons varié sa valeur entre 100 et 600 W.

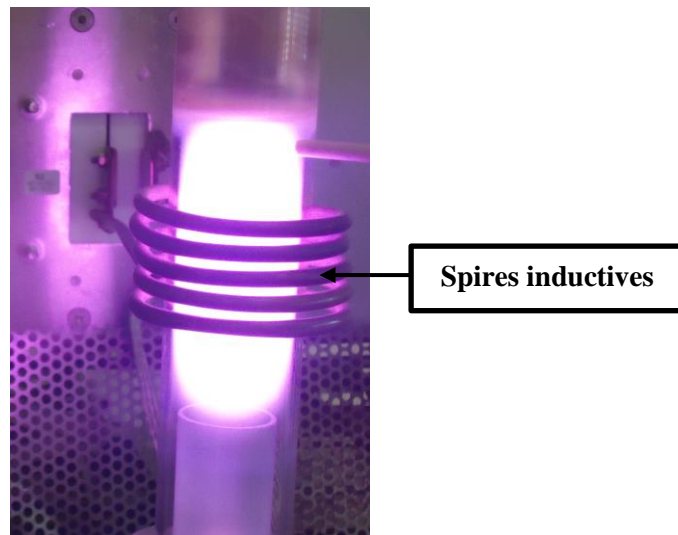


Figure II. 6. Photographie du réacteur plasma pendant la décharge.

II.2.4. Les systèmes de régulation et de mesure

Afin de contrôler la température au niveau des substrats, le porte substrat a été équipé d'un système de chauffage, de mesure et régulation de température. L'ensemble est composé d'une cartouche électrique chauffante (Thermocoax), un thermocouple Type K et un régulateur de température PID (Figure II. 7). Ce système permet de maintenir la température au niveau du substrat entre 100 et 300 °C.

La mesure de la pression se fait à la sortie du réacteur grâce à un Baratron MKS.

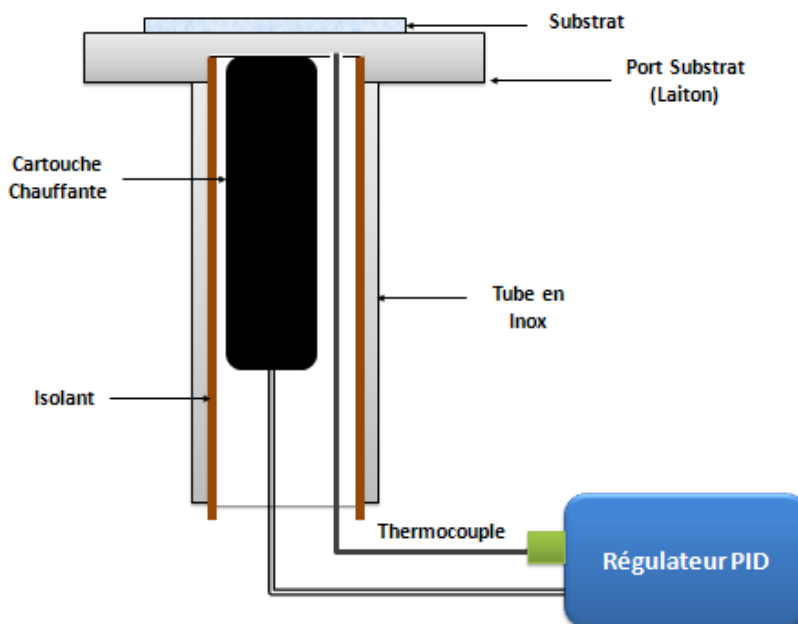


Figure II. 7. Schéma du chauffage du porte substrat

II.3. Choix des précurseurs

Plusieurs précurseurs peuvent être utilisés pour l'élaboration de couches minces de ZnO. Le choix de ces précurseurs peut être motivé par leur coût, leur non toxicité et aussi leurs caractéristiques vis-à-vis du procédé utilisé. Ainsi dans les procédés CVD, on utilise des précurseurs gazeux et Organométalliques, qui permettent d'opérer à faible température. Les plus utilisés sont le diéthyle de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) [3-5] et le diméthyle de Zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) [6-8]. D'autres précurseurs plus complexes ont été utilisés tel que le $\text{Zn}(\text{tta})_2 \cdot \text{tmeda}$ ² [9]. Les métallo-organiques peuvent réagir violemment avec l'air, ce qui rend leur utilisation un peu délicate.

Dans les procédés chimiques, sol gel et spray pyrolysis, les précurseurs les plus utilisés sont l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) [10-13], le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) [14; 15], le chlorure de zinc (ZnCl_2) [16; 17] et aussi l'acétylacétonate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) [18].

Le choix du solvant est aussi important. En effet, dans les procédés spray par exemple, le précurseur doit être soluble dans le solvant pour permettre une bonne atomisation de la solution finale où la taille des gouttelettes dépend de la masse volumique de cette solution. Aussi une température d'évaporation peu élevée favorisera le processus de croissance. On utilise le plus souvent des solvants alcooliques comme le méthanol et l'éthanol et aussi l'eau dans ces procédés.

O_2 , CO_2 , N_2O et H_2O sont les plus utilisés comme source d'oxygène [19].

² H-tta=2-thenoyltrifluoroacetone, tmeda=N,N,N',N'-tetramethylethylendiamine

Dans notre cas, nous avons utilisé des nitrates de zinc/eau, chlorure de zinc/eau, chlorure de zinc/méthanol, acétate de zinc/eau et l'acétylacétonate de zinc/eau+acide acétique +éthanol. Notre choix s'est arrêté sur les nitrates de zinc/eau à cause de la qualité des dépôts obtenus et surtout pour le coût moins élevé du nitrates de zinc par rapport aux autres précurseurs dans la perspective d'une utilisation à grande échelle.

Ci-dessous, les précurseurs utilisés et leur pureté :

- Nitrate de zinc hydraté, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,999% Aldrich)
- Acétate de zinc Hydraté, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,999% Aldrich)
- Chlorure de zinc, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98% Aldrich)
- Zinc acetylacetonate hydrate, $(\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ (99,995% Aldrich)

Pour le dopage, nous avons utilisé le nitrate d'aluminium comme précurseur d'aluminium et le nitrate de cuivre comme précurseur de cuivre dans certaines expériences.

- Nitrate d'aluminium hydraté, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,997% Aldrich)

II.4. Paramètres de fonctionnement et modes opératoires

II.4.1. Choix et préparation des substrats

Nous avons utilisé principalement des substrats en verre (borosilicate) de la marque Deckgläser, pour le dépôt de couches minces de ZnO. Ce choix se justifie d'abord par l'application aux cellules photovoltaïques où les couches de ZnO puis le silicium sont déposées sur du verre. Ensuite ces substrats présentent une grande transmittance dans la gamme de l'infrarouge à l'ultraviolet et notamment dans l'UV lointain, ce qui nous permet de tester les caractéristiques optiques des dépôts notamment la transmittance UV-visible. Nous avons aussi utilisé des substrats de verre Boro-Aluminosilicate de la marque Corning ainsi que des wafer de silicium (100) et d'aluminium dans certaines expériences afin d'étudier l'influence du substrat sur la croissance des couches.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de sa propreté. C'est pour ça qu'il faut éliminer toute poussière ou trace organique. Avant chaque dépôt, les substrats sont nettoyés préalablement par ultrasons dans de l'acétone pendant 5 min puis dans de l'éthanol pendant 5 min. Une fois ces substrats placés dans le réacteur sous vide, un prétraitement sous un plasma d'argon est effectué pendant 5 min avant de lancer le dépôt.

II.4.2. Mode opératoire

Après avoir nettoyé les substrats, on les place sur le porte substrat qu'on introduit ensuite dans le réacteur. On fixe ensuite la distance qui sépare les substrats du point d'injection de l'aérosol. On règle aussi la distance verticale qui sépare les substrats des spires. L'électrovanne étant fermée, on peut lancer la pompe à vide et laisser le vide s'établir pendant 10 à 20 min pour atteindre une pression résiduelle de 0,2 mbar. Si les substrats sont chauffés, on fixe une température consigne sur le régulateur et on met le système de chauffage substrat en marche. Dès que la température substrat atteint l'équilibre au bout de 10 min, on introduit le gaz plasma (argon), la pression dans le réacteur augmente pour atteindre les 0,5 mbar pour un débit de 200 mL/min. On peut ensuite amorcer la décharge plasma pour un prétraitement des substrats sous plasma d'argon pendant 5 min en utilisant la même puissance plasma qu'on utilisera pour le dépôt. En même temps, on met le générateur d'ultrasons en marche pour générer l'aérosol de précurseur. La fréquence et la puissance de nébulisation sont ajustées pour avoir un aérosol dense et homogène. Dès que le prétraitement des substrats est terminé, on peut commencer l'injection de l'aérosol. Après avoir fixé les paramètres d'injection (temps d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne), on ajoute un pourcentage précis d'oxygène comme deuxième gaz plasmagène. On fixe le débit du gaz vecteur (argon) avec un débitmètre à bille et on lance l'injection. Le temps de l'expérience varie entre 10 et 60 min. A la fin, on arrête l'injection d'aérosol et le gaz vecteur, on coupe l'oxygène pour un post-traitement des dépôts sous plasma d'argon pendant 5 à 10 min. Et finalement, on arrête le pompage, le chauffage du substrat et le gaz plasma et on laisse la température du substrat baisser sans casser le vide dans le réacteur pour éviter tout oxydation des films déposés. La Table II. 2 résume les principaux paramètres opératoires et les plages de valeurs choisies.

Table II. 2. Paramètres opératoires

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration précurseur (mol/L)	0,05 – 0,4
Température substrat (°C)	25 - 300
Puissance plasma (W)	100 – 600
Distance injecteur-substrat (cm)	27 - 34
Distance Spires-substrat (cm)	2 - 7
Débit total des gaz plasma (mL/min)	100 – 250
Débit gaz vecteur (L/min)	2 – 3
Temps du dépôt (min)	10 - 60

II.5. Optimisation du système d'injection d'aérosol

L'injection du précurseur sous forme de microgouttelettes constitue une étape cruciale du procédé. Nous avons décidé au début d'injecter l'aérosol en continu. Pour ce faire, il fallait trouver un moyen pour amener l'aérosol avec un gaz vecteur produit à pression atmosphérique jusqu'à la chambre de dépôt sous basse pression. Pour maîtriser ce gradient de pression sans perturber le pompage, il fallait ajouter un injecteur entre les deux compartiments. Cet injecteur est constitué d'une surface poreuse (2-10 μ m) qui permet le passage de l'aérosol porté par le gaz vecteur avec un faible débit et ainsi maintenir une pression basse dans la chambre de dépôt.

L'injection est effectuée par le haut du réacteur et les substrats sont placés dans la partie basse du réacteur. Le pompage peut être effectué soit latéralement soit par le bas du réacteur. Cependant, deux problèmes se sont posés :

- Le premier est dû à la différence de pression entre l'injecteur et le réacteur, ce qui entraîne une chute de température au niveau de l'injecteur et par la suite la congélation des microgouttelettes et le bouchage de l'injecteur (Figure II. 8).

Pour remédier à ce problème nous avons décidé de passer à un système d'injection pulsé. Nous avons utilisé pour cela une électrovanne régulée de telle sorte que la durée d'injection soit faible pour éviter la congélation, et puis marquer une pause entre deux injections consécutives afin de gagner en température et avoir un plasma bien homogène.

- Le deuxième problème rencontré est dû à la condensation de l'aérosol dans le tube le reliant avec l'injecteur, ce qui va aggraver le phénomène de congélation des gouttelettes.

Pour remédier à ce problème nous avons décidé d'injecter l'aérosol par le bas du réacteur afin de raccourcir au minimum le parcours nébuliseur-injecteur et aussi pour que les gouttes formées par condensation tombent dans le nébuliseur sous l'effet de la gravité.

Nous avons donc effectué des dépôts avec trois configurations différentes. La Figure II. 9 montre un schéma de ces trois cas : i) injection par le haut et pompage latéral, ii) injection par le bas et pompage latéral et iii) injection par le bas et pompage par le haut du réacteur.

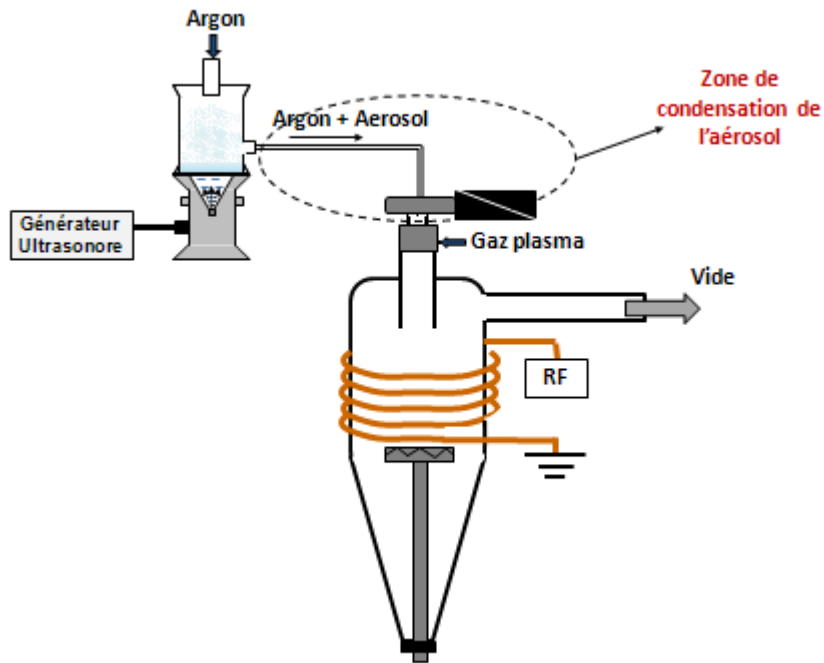


Figure II. 8. Schéma du réacteur montrant l'injection par le haut et la zone de condensation

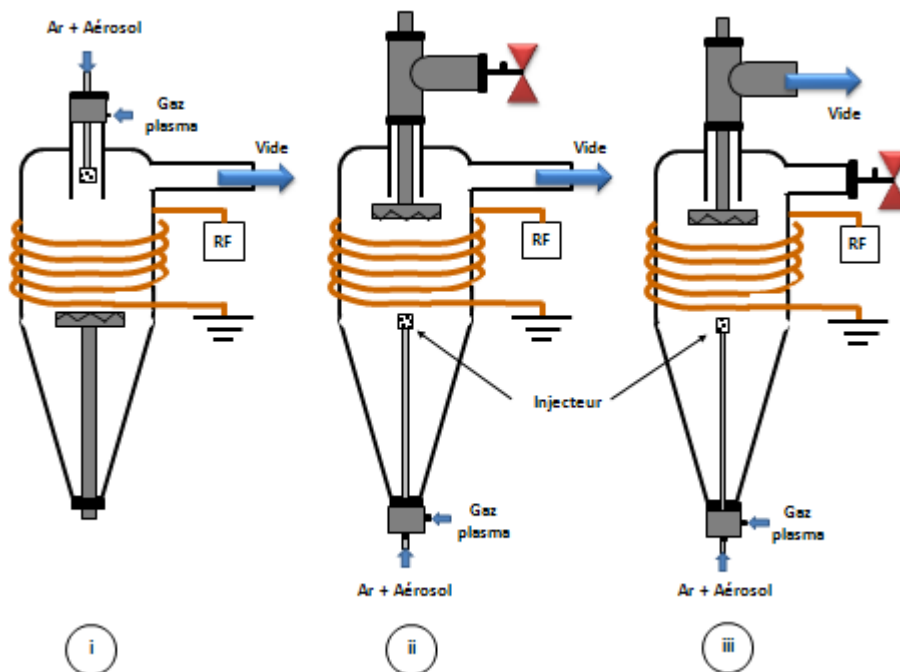


Figure II. 9. Schéma des configurations utilisées

Nous avons fait des dépôts d'une durée de 20 min, en utilisant une solution 0,1M de nitrate de zinc dissous dans de l'eau distillée. La Figure II. 10 montre les images MEB des dépôts obtenus dans les trois différentes configurations. L'image (i) montre la présence de tâches circulaires d'un diamètre allant d'une dizaine de micromètres à quelque centaines de

micromètres. En effet la condensation de l'aérosol avant d'atteindre l'injecteur ainsi que l'effet de la gravité qui entraîne ce condensat fait qu'on injecte une solution liquide sous forme de grandes gouttes qui viennent heurter le substrat. Sur les images (ii) et (iii), on voit que la taille des taches a nettement diminuer pour atteindre des diamètres allant de 1 à 20 μm . Ceci nous indique qu'on a réduit considérablement l'effet de la condensation avant injection. Néanmoins la présence de petites tâches, dont le diamètre correspondant au diamètre des microgouttelettes d'aérosol, prouve que ces gouttelettes n'ont pas eu le temps de s'évaporer sur leur parcours. Nous avons donc décidé de prolonger ce parcours en plaçant l'injecteur directement dans le nébuliseur ultrasonore (Figure II. 11).

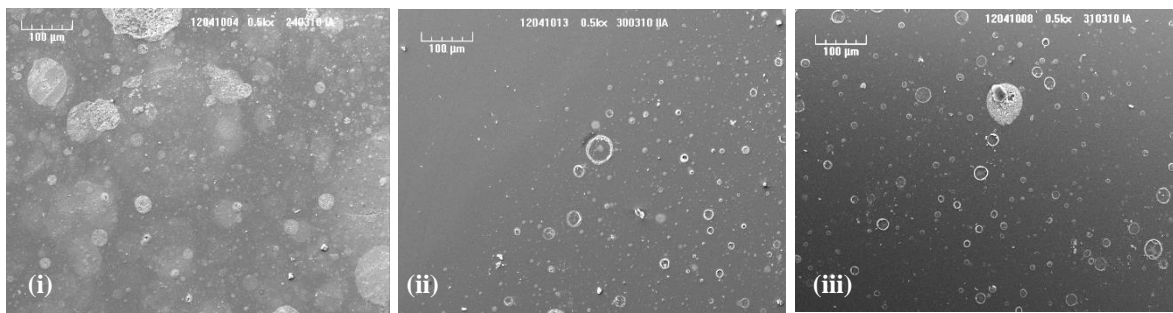


Figure II. 10. Image MEB de dépôt de ZnO sur substrat de verre utilisant les trois configurations i, ii et iii de la Figure II. 9

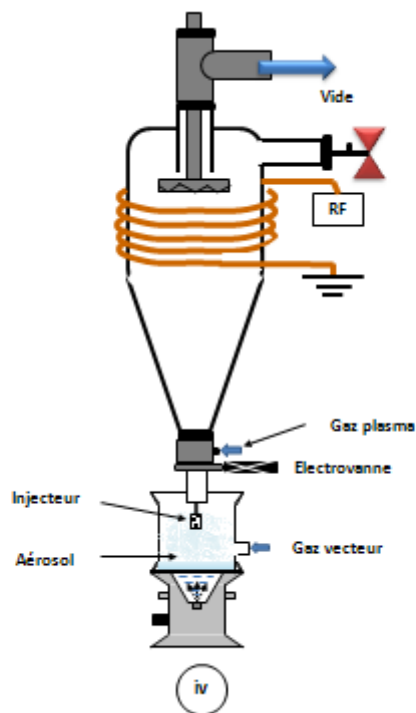


Figure II. 11. Schéma de la configuration finale (configuration iv)

La Figure II. 12 montre un dépôt de couche de ZnO réalisé dans les mêmes conditions que les dépôts précédents et en utilisant la configuration (iv), qui favorisera l'évaporation des microgouttelettes sur leurs parcours avant d'atteindre le substrat. On remarque sur l'image la formation d'un film mince de plusieurs nanoparticules sphériques et la non présence de tâches.

Ceci nous a permis de valider cette configuration pour la suite des expériences.

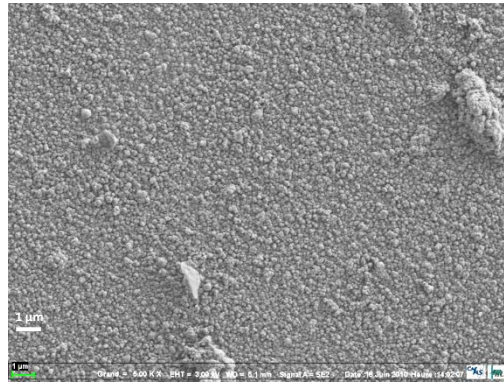


Figure II. 12. Image MEB de dépôt de ZnO sur substrat de verre obtenu dans la configuration (iv).

II.6. Simulation du comportement des gouttelettes d'aérosol dans le réacteur basse pression

Nous avons utilisé la simulation numérique afin de suivre le comportement des gouttelettes dans le réacteur après injection, avoir une estimation de leur diamètre et leur température ainsi que leur hydrodynamique du point d'injection jusqu'au substrat. Ce travail a été réalisé en collaboration avec M. Brahim Sarh et M. Emmanuel Bodèle au laboratoire ICARE-CNRS à Orléans.

II.6.1. Hypothèses

Plusieurs paramètres dans la technique Spray Plasma rendent la modélisation de l'injection compliquée. En 1^{er} lieu le système pulsé d'injection à travers une buse de moins d'un millimètre de diamètre. En suite l'énorme différence de pression entre les deux compartiments (chambre d'atomisation et chambre de dépôt) font que les évolutions temporelles deviennent rapides. Et enfin les réactions chimiques en milieu plasma qui constituent un autre aspect de modélisation.

Nous allons donc simplifier le procédé et faire une série d'hypothèses sur l'injection, les conditions opératoires ainsi que les espèces à prendre en considération.

II.6.1.1. Géométrie

Le modèle tient compte des caractéristiques géométriques suivantes:

- La longueur et le diamètre interne du réacteur cylindrique,
- Le tube cylindrique interne : longueur et diamètre
- La position du substrat
- L'injection des gaz plasma et de l'aérosol est axiale, ce qui simplifiera l'étude avec un modèle axisymétrique.

II.6.1.2. Conditions de fonctionnement

Avec une injection pulsée de l'aérosol de microgouttelettes, la pression change rapidement dans le réacteur. On peut diviser le procédé en deux zones de pressions différentes séparées par la vanne pneumatique :

- La 1^{ère} zone se trouvant avant la vanne qui représente la chambre d'atomisation du précurseur (pression atmosphérique)
- La 2^{ème} zone se trouvant après la vanne qui représente le réacteur de dépôt à basse pression.

Connaissant les pressions de part et d'autre de la vanne (pression atmosphérique et pression du travail), il est possible de considérer un modèle transitoire qui vise à résoudre les équations régissant l'écoulement de façon temporelle.

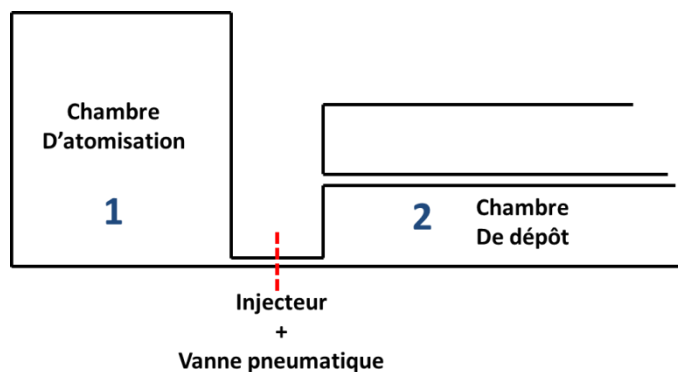


Figure II. 13. Schéma des deux zones de pression dans le réacteur

II.6.1.3. Les espèces

Le dépôt se fait par l'injection d'une solution sous forme d'aérosol (ex : solution aqueuse de nitrates de zinc) porté par un gaz vecteur (Ar) dans un courant de gaz plasmagène (Ar-O₂) à l'état plasma.

Le plasma basse pression (<10 mbar) possède des caractéristiques physiques (densité, viscosité, conductivité thermique) très proches de celles d'un gaz parfait dans ces mêmes conditions[20]. Les gaz plasmagènes sont donc assimilés à des gaz parfaits compressibles et la température du milieu étudié est la même que la température ambiante.

L'aérosol injecté avec le gaz vecteur est composé de plusieurs microgouttelettes de quelques microns de diamètre dans l'argon. Ces gouttelettes sont constituées d'une solution aqueuse de nitrate ou chlorure de zinc. Afin d'éviter toute sorte de problèmes tels que la formation d'eutectique ou la précipitation de sels, nous assimilons l'aérosol à des gouttelettes d'eau pure.

Enfin nous n'allons pas tenir compte dans cette démarche de la chimie du plasma dont on considère qu'elle n'influence pas la physique des écoulements.

II.6.1.4. Le maillage du réacteur

La résolution des équations sur le logiciel commercial FLUENT se fait par la méthode des éléments finis. Le maillage du réacteur a été effectué à l'aide du logiciel GAMBIT ou le mailleur ANSYS. Nous avons utilisé un maillage rectangulaire régulier dans tout le réacteur, ce qui permettra de générer moins de mailles que dans le cas d'un maillage triangulaire et ainsi diminuer le temps de calcul.

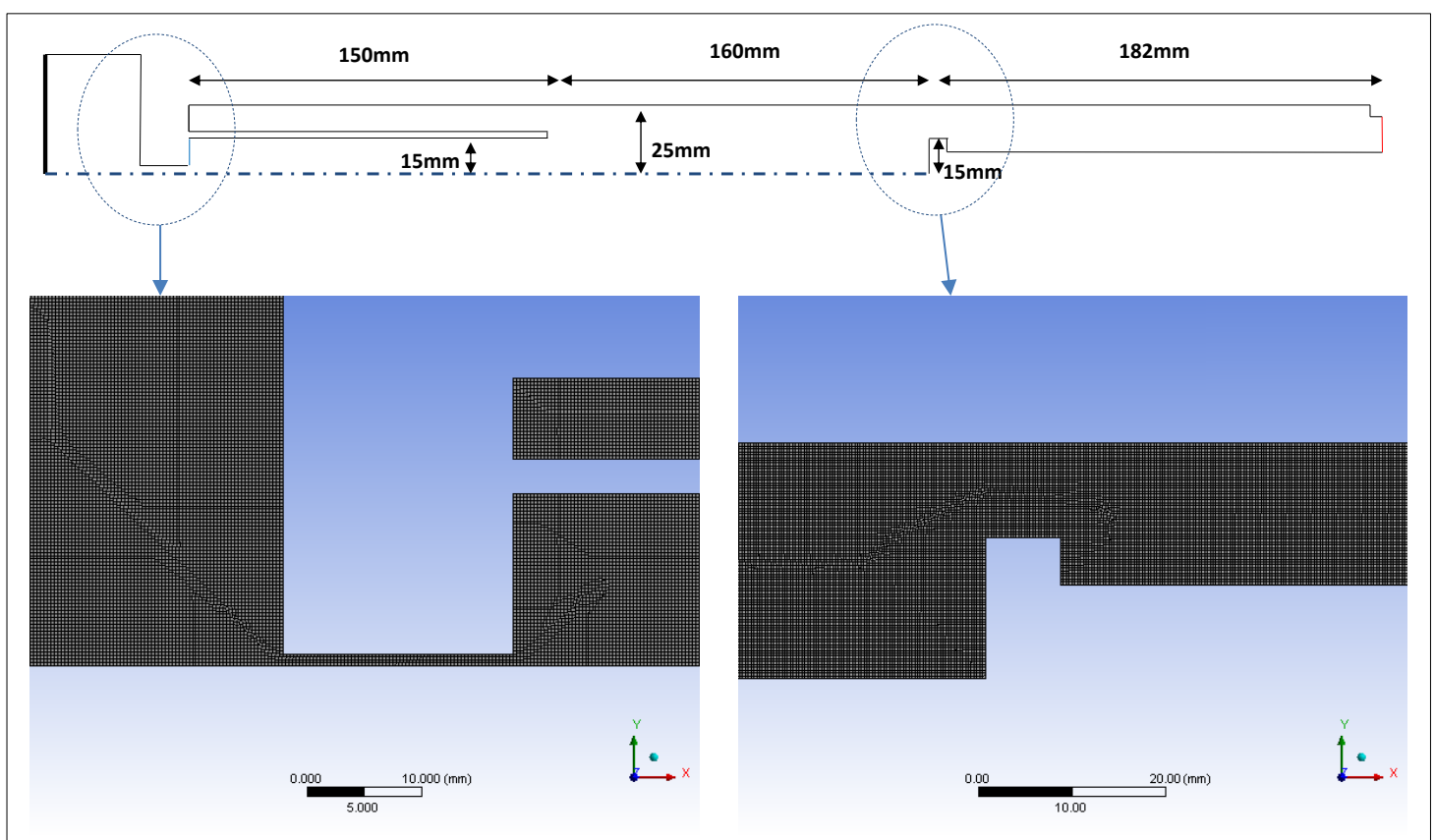


Figure II. 14. Images du maillage du réacteur sous ANSYS

II.6.2. Aspect théorique et équations intervenant dans le modèle

a) Les équations de Navier-Stokes

Pour la dynamique des fluides, le code de calcul sous Fluent® prend en considération le système d'équations ci-dessous pour calculer la vitesse, la pression et la température des gaz :

- équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = Sm \quad (\text{II. 1})$$

Avec, ∇ opérateur $\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{cases}$. ρ : Masse volumique du fluide (kg.m^{-3}) et \vec{v} : vitesse du fluide (m.s^{-1})

Cette équation est valable à la fois pour les flux incompressibles et les flux compressibles. Le terme Sm correspond au terme source au flux continu (par exemple la phase vapeur issue d'un liquide évaporé ou d'un solide sublimé). Ce terme restera égal à zéro, sauf dans le cas où nous prendrons en compte l'injection de gouttelettes d'eau.

Notre cas d'un système cylindrique permet la simplification de cette équation en deux dimensions comme suit:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho v_r) + \frac{\partial v_r}{r} = Sm \quad (\text{II. 2})$$

- équation de conservation de quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\vec{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (\text{II. 3})$$

P Pression statique (Pa), $\vec{\tau}$ Tenseur de contrainte (N.m^{-2}), \vec{g} Accélération gravitationnelle ($\text{Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-2}$) et \vec{F} Forces extérieures s'exerçant sur le fluide (N)

Les contributions à la densité de flux de quantité de mouvement sont :

- Le transport par le fluide (convection) : $\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v})$
- La dissipation liée aux frottements provoquée par la viscosité du fluide : $\nabla \cdot (\vec{\tau})$
- La contrainte associée à la pression qui agit de façon isotrope : $-\nabla P$

- équation de conservation de l'énergie

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{\text{eff}} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\vec{\tau}_{\text{eff}} \cdot \vec{v}) \right) + Sh \quad (\text{II. 4})$$

k_{eff} Coefficient de conductivité ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), J_j Flux de diffusion de l'espèce j ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), $k_{eff} \nabla T$ Terme de transfert énergétique dû à la conduction (W.m^{-2}), $\sum_j h_j \vec{J}_j$ Terme de transfert énergétique dû à la diffusion, $\bar{\tau}_{eff} \cdot \vec{v}$ Terme de transfert énergétique dû à la dissipation visqueuse et Sh rassemble l'ensemble des autres sources de chaleur disponibles dans le milieu.

Dans cette équation, E est défini de la manière suivante :

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (\text{II. 5})$$

Où $h = \sum_j Y_j h_j$ (pour le gaz parfait)

Y_j est la fraction massique de l'espèce j et h_j est l'enthalpie spécifique qui découle de la formule :

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T C_p(j) dT$$

$C_p(j)$ est la chaleur spécifique de l'espèce j (J.K^{-1}) et T_{ref} égale à 298,15 K.

b) Les interactions particule-gaz

Le logiciel Fluent nous permet de simuler l'injection des gouttelettes d'eau et suivre leur comportement dans le réacteur. Pour ce faire, il faut définir les phénomènes physiques à prendre en considération. Nous supposons que ces gouttelettes d'eau pure sont parfaitement sphériques et nous ne prenons pas en considération les collisions particule-particule ou particule-paroi. En revanche les interactions gaz-particules qui régissent la trajectoire des particules et les échanges de masse et de chaleur figureront dans notre simulation. Nous utiliserons un module de calcul FLUENT qui comporte un jeu équationnel relatif aux interactions gaz-particules. Ces équations sont rappelées ci-dessous :

- Equation de transfert de quantité de mouvement :

La circulation et le déplacement des particules dans le réacteur se fait sous l'effet des actions hydrodynamique exercées par l'écoulement des gaz. Ce transfert de quantité de mouvement est caractérisé par la deuxième loi de Newton :

$$\frac{\partial v_p}{\partial t} = F_D (v - v_p) + g_x \left(\frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} \right) + F_x \quad (\text{II. 6})$$

v Vitesse de la phase gazeuse (m.s^{-1})

v_p Vitesse de la particule considérée (m.s^{-1})

ρ Densité de la phase gazeuse (Kg.m^{-3})

ρ_p Densité des particules (Kg.m^{-3})

$F_D(v-v_p)$ Force de traînée par unité de masse où $F_D = \frac{18\mu}{\rho_p D_p^2} \frac{C_D Re}{24}$ avec μ la viscosité

moléculaire de la phase gazeuse, D_p diamètre de la particule, C_D coefficient de traînée et Re le Reynolds relatif.

$g_x \left(\frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} \right)$ Force gravitationnelle.

F_x regroupe les autres forces qui peuvent s'appliquer à la particule telle la force due au gradient de pression ou la force de masse ajoutée.

- Equation de transfert de matière entre particules et gaz:

Nous considérons dans la simulation que les particules d'eau pure sont injectées dans un gaz à basse pression et à faible température (température ambiante). Cependant, à des faibles pressions, il faut considérer les phénomènes d'évaporation des particules conduisant à un transfert de matière des particules vers le gaz. Cette perte de matière peut être déterminée par l'équation suivante :

$$N'_i = k_c \left[\left(\frac{P_{sat}(T_p)}{RT_p} \right) - \left(X'_i \frac{P_{op}}{RT_\infty} \right) \right] \quad (\text{II. 7})$$

N'_i Flux molaire de vapeur ($\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)

k_c Coefficient de transfert massique (m.s^{-1}) calculé à partir de la corrélation de Nusselt :

$$Nu = \frac{k_c D_p}{D_{i,m}^i} = 2.0 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 8})$$

D_p Diamètre de la particule (m), $D_{i,m}^i$ Coefficient de diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse. ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et Sc nombre de Schmidt.

P_{sat} Pression de vapeur saturante (Pa) à la température de la goutte T_p (K).

X'_i Fraction molaire de l'espèce i' dans la phase gazeuse.

P_{op} Pression opératoire (Pa).

T_∞ Température locale de la phase gazeuse (K).

$\left(\frac{P_{sat}(T_p)}{RT_p} \right)$ terme représentant la concentration de vapeur à la surface d'une goutte.

$\left(X'_i \frac{P_{op}}{RT_\infty} \right)$ terme représentant la concentration de vapeur dans la phase vapeur.

Une fois déterminé, le flux de matière issu de la vaporisation intervient dans les équations de transport des espèces gazeuses Sm .

- Equation de transfert de chaleur entre particules et gaz:

Sans tenir compte de l'énergie du plasma et sa chimie, l'évolution de la pression dans le réacteur va avoir un impact sur la température des gaz. Ceci va probablement influencer les particules, et pourra provoquer un changement d'état de ces dernières (évaporation, congélation...). Il est nécessaire de retenir l'expression qui traduit les échanges thermiques entre une particule et le gaz qui l'entoure [21]:

$$m_c C_p \frac{dT_p}{dt} = \pi d_p^2 \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_p} + h \pi d_p^2 (T_\infty - T_p) + \frac{dm_p}{dt} h_{fg} + \pi d_p^2 \varepsilon_p \sigma (\theta_R^4 + T_p^4) \quad (\text{II. 9})$$

$\pi d_p^2 \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_p}$ représente le transfert de chaleur par conduction (flux de chaleur qui pénètre au cœur d'une particule sphérique en régime permanent).

λ_g Conductivité thermique de gaz ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_p}$ Transfert thermique du gaz

πd_p^2 Surface de la particule (m^2)

$h \pi d_p^2 (T_\infty - T_p)$ représente le transfert de chaleur par convection. Il traduit les échanges entre le gaz et la particule en mouvement. Avec h le coefficient de transfert thermique convectif ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), T_∞ température de gaz (K) et T_p la température de la gouttelette (K).

$\frac{dm_p}{dt} h_{fg}$ représente la quantité de chaleur échangée lors de l'évaporation de la gouttelette.

Avec $\frac{dm_p}{dt}$ Taux d'évaporation et h_{fg} Chaleur latente d'évaporation (J.Kg^{-1}).

$\pi d_p^2 \varepsilon_p \sigma (\theta_R^4 + T_p^4)$ décrit le flux de chaleur transféré du gaz vers la particule par rayonnement.

Avec ε_p Emissivité de la particule, σ Constante de Stephan-Boltzmann ($5,67.10^{-8} \text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$), et θ_R Température de radiation (K).

Dans le cas d'absence de plasma et à des températures relativement faibles, ce terme sera égal à zéro.

II.6.3. Validation du rôle du tube intermédiaire sur l'hydrodynamique de l'aérosol après injection.

Les expériences préliminaires nous ont montré la nécessité de centrer le jet d'aérosol sur le porte substrat par l'installation d'un tube intermédiaire en quartz, de 30 mm de diamètre et 150 mm de longueur, entre l'injecteur et le porte substrat, ce qui évitera la formation de dépôt sur les parois du réacteur avoisinant le porte substrat.

Nous avons fait des simulations de l'injection, à partir d'un modèle simplifié de notre réacteur, en présence et en absence du tube intermédiaire (cf.

Figure II. 15.).

Les conditions aux limites sont résumées dans la table ci-dessous :

Table II. 3. Condition aux limites du modèle

	Pression (Pa)	Température (K)	Débit (Kg/s)	Densité (Kg/m ³)	Viscosité dynamique (Kg/m.s)
Entrée 1 (Chambre d'atomisation)	101325	300			
Sortie	506	300			
Entrée 2 (réacteur)		300	0,0001257		
Aérosol (H₂O)		288,16		1,225	1,7894.10 ⁻⁵
Accélération gravitationnelle (g) -9,81 m/s²					

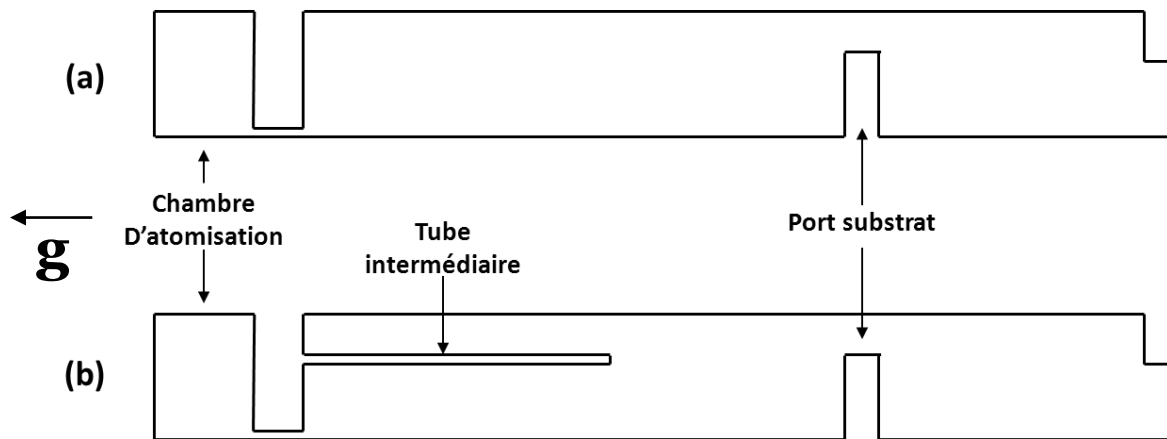


Figure II. 15. Schéma simplifié du réacteur (a) sans tube intermédiaire, (b) avec tube intermédiaire.

Les résultats de simulation obtenues dans la configuration (a) de la Figure II. 15 sont présentés sur la Figure II.16 où nous présentons le diamètre (en haut) et la température (en bas) des particules à 4 temps différents après injection (5, 10, 20 et 25 ms). Une injection dure environ 28 ms et nous avons remarqué que les gouttelettes atteignent le substrat au bout de 6 ms. Il est clair d'après cette figure que lorsque les gouttelettes arrivent au niveau du substrat, une partie heurte ce dernier et continue la trajectoire vers la sortie du réacteur, et une grande partie revient vers l'entrée du réacteur en raison d'un phénomène de recirculation au niveau du substrat.

Ce résultat peut donc expliquer la formation de dépôt sur la paroi du réacteur au niveau du porte substrat.

Nous avons fait les mêmes simulations dans la configuration (b) de la Figure II. 15. Les résultats sont présentés sur la Figure II. 17. Il apparaît que l'ajout du tube intermédiaire, nous permet d'éliminer le phénomène de recirculation et toutes les gouttelettes atteignent le substrat puis continuent vers la sortie du réacteur.

Les résultats de simulation nous ont permis de voir le rôle du tube intermédiaire dans le centrage du jet sur le porte substrat et l'élimination de la zone de recirculation. Nous avons pu aussi déterminer le diamètre moyen des gouttelettes après injection, grâce auquel nous avons pu constater le phénomène d'évaporation rapide de ces dernières entraînant la diminution de leur diamètre comme le montre la Figure II. 18.

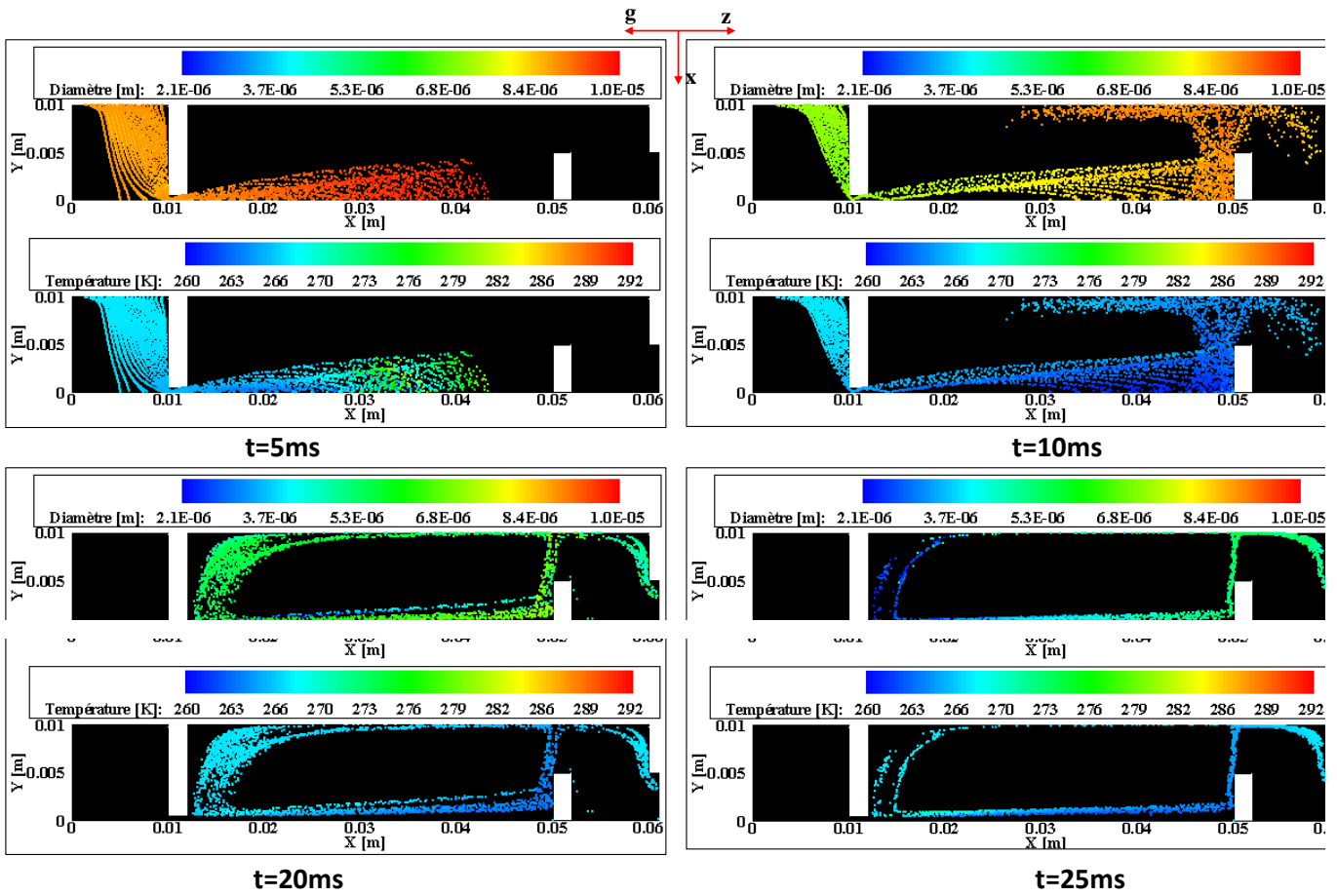


Figure II. 16. Evolution de diamètre des particules et leur température avec le temps dans la configuration (a) sans tube intermédiaire.

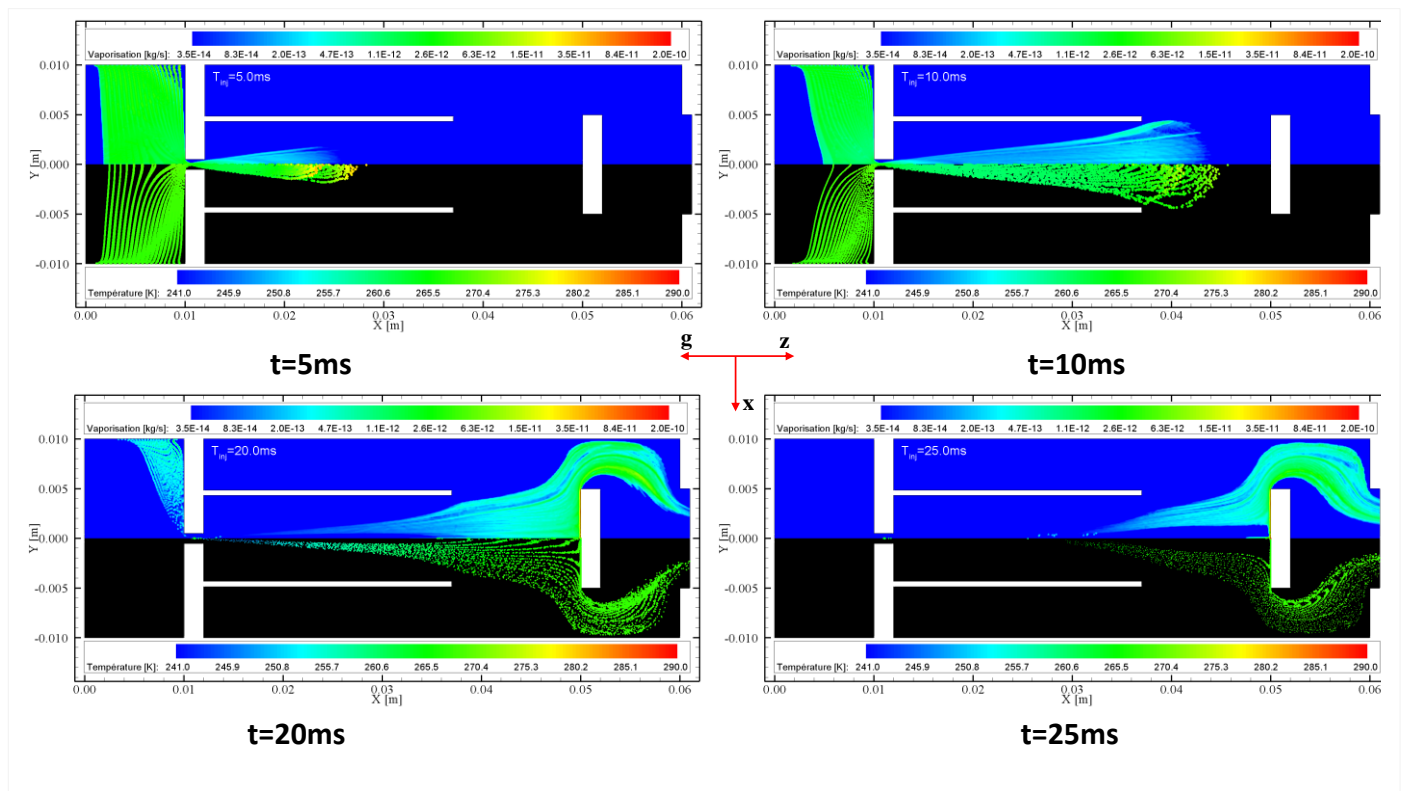


Figure II. 17. Evolution de la vaporisation des particules et leur température avec le temps dans la configuration (b) avec le tube intermédiaire

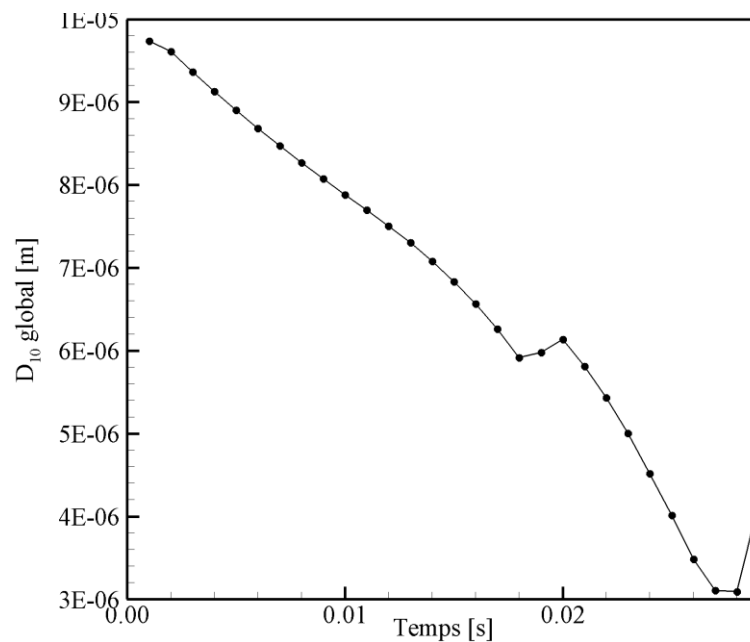


Figure II. 18. Évolution du diamètre moyen des gouttelettes (10 μm) avec le temps après injection.

II.7. Méthodes de caractérisation de couches minces de ZnO

Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser les films minces élaborés. Ces techniques nous ont permis de déterminer les propriétés structurales et de surface, les propriétés optiques et finalement les propriétés électriques des films élaborés. Nous présentons brièvement dans ce qui suit les principes des techniques utilisées et les conditions opératoires

II.7.1. La diffraction des rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Nous avons utilisé cette méthode régulièrement pour identifier les phases cristallines des matériaux élaborés, l'orientation de croissance, la taille des grains et le taux de distorsion ou la contrainte dans les matériaux.

L'appareil utilisé est un Intel XRG 3000, avec la géométrie Bragg-Brentano asymétrique ($\omega - 2\theta$) (Figure II. 19). Les rayons-X ont été générés par une anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha$), ayant une longueur d'onde de 1,54 \AA , avec une tension d'accélération de 20 kV et un courant de 40 mA.

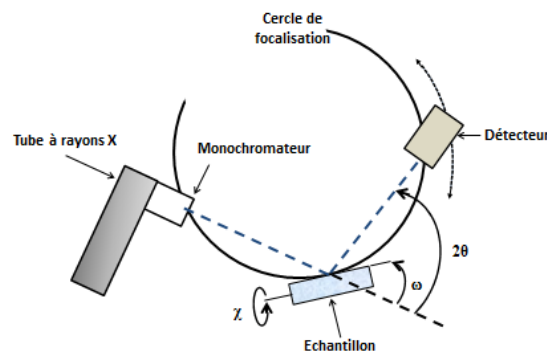


Figure II. 19. Schéma du dispositif expérimental de diffraction des rayons X.

Du fait de l'épaisseur très fine du dépôt par rapport aux substrats, la diffraction est faite en incidence rasante ($\omega = 3^\circ$) pour éviter de récupérer une fraction importante du signal du substrat (Figure II. 20).

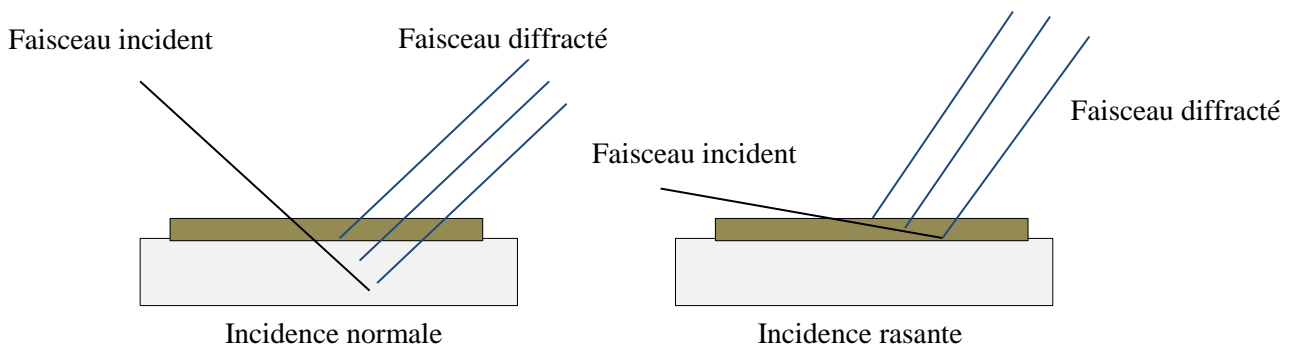


Figure II. 20. Principe de l'incidence rasante

L'estimation de la taille des grains et du taux de micro-contrainte des films à partir des diffractogrammes RX a été fait en utilisant la méthode classique de Scherrer ainsi que les méthodes Williamson-Hall et Halder-Wagner (*cf.* Annexe II.1). Le degré d'orientation selon l'axe c a été estimé en calculant le facteur Lotgering $F(002)$ ou le coefficient de texturation TC (*cf.* Annexe II.1).

II.7.2. Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)

La microscopie à force atomique nous a permis de réaliser des cartographies tridimensionnelles des dépôts. Nous avons utilisé cette méthode pour visualiser la topographie de surface des couches déposées, déterminer leur rugosité et estimer la taille moyenne des grains.

Cette technique repose sur les interactions entre la surface analysée et une sonde composée d'une très fine pointe montée sur un microlevier (cantilever). En fonction de la distance séparant la pointe de l'échantillon, des forces attractives de type Van der Waals et répulsives de type électroniques vont modifier la courbure du microlevier. Ces déplacements sont détectés par la déflexion d'un rayon laser se réfléchissant sur le levier (cf. Figure II. 21).

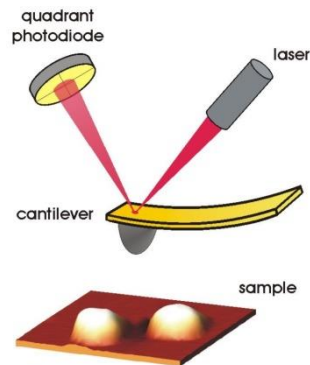


Figure II. 21. Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM [22].

Les scans ont été réalisés en milieu ambiant et mode « tapping » utilisant un microscope à force atomique Nanoscope III de Digital Instruments.

La mesure de la rugosité des films se fait par le calcul du paramètre Rms (Root mean square), qui correspond à la moyenne des écarts quadratiques des hauteurs mesurées par rapport au plan moyen et défini par :

$$Rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (\text{II. 10})$$

Où N est le nombre des points de mesure, Z_i la hauteur du point i et \bar{Z} la hauteur moyenne telle que :

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (\text{II. 11})$$

II.7.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Cette technique nous a permis de visualiser la morphologie de la surface des dépôts à l'échelle nanométrique.

L'appareil utilisé est un microscope LEICA S440, équipé d'un agrandissement allant jusqu'à 100000 fois. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où les électrons sont émis par un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 2000 °C dans un canon à électrons. Dans ce canon les électrons sont accélérés par une tension comprise entre 0.5 et 30 kV.

Le flux d'électrons est ensuite focalisé sur la surface par un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayage.

II.7.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Nous avons utilisé cette autre technique de microscopie pour avoir des micrographies haute résolution des dépôts en vue plane et ainsi pouvoir estimer la taille moyenne des cristallites. Des dépôts sur substrats de verre très fins ont été broyés dans un mortier. La poudre obtenue est mise en suspension dans l'éthanol par ultrasons. Une goutte de cette suspension finale est prélevée et disposée sur la grille d'analyse. Les clichés ont été effectués sur un microscope JEOL 2011 fonctionnant à 200 keV avec une émission de type LaB6 (émission de champ).

II.7.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman nous a permis aussi de déterminer les propriétés structurales des films déposés par l'observation des états vibrationnels du matériau.

Les spectres Raman ont été réalisés avec un spectromètre HORIBA/Jobin- Yvon LabRam HR800. La source d'irradiation monochromatique est un laser à ions d'argon d'une longueur d'onde ajustable à 488 ou 514 nm. Ce rayonnement est focalisé à la surface de l'échantillon à l'aide d'un microscope confocal Olympus équipé d'un objectif $\times 100$. Les spectres ont été réalisés dans la gamme $80\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ sous une excitation laser de longueur d'onde égale à 488 nm (laser bleu). Le temps d'accumulation des spectres a été ajusté afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit.

II.7.6. Spectroscopie photoélectronique par rayon-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

La spectroscopie par photoélectrons X nous renseigne sur le type et l'état de valence des atomes présents dans les films, et permet aussi de déterminer la concentration atomique des divers éléments composant le matériau analysé.

Les spectres XPS ont été enregistrés avec un spectromètre Thermo VG Scientific ESCALAB 250, muni d'une source monochromatique Al $K\alpha$ (1486,6 eV, taille du faisceau : 500 μm). L'échantillon a été collé sur le porte échantillon avec un adhésif double-face isolant. L'énergie passante a été fixée à 100 eV et 40 eV pour respectivement les spectres à large balayage et à haute résolution. Un canon à électrons a été utilisé pour neutraliser la charge statique de surface. Les spectres ont été calibrés en posant le maximum de la raie C1s à 285 eV. Les pourcentages atomiques ont été déterminés en tenant compte des aires de pics et de leurs

coefficients de sensibilité. Ces expériences ont été réalisées au laboratoire ITODYS de l'université Paris Diderot.

II.7.7. Profilometrie

Nous avons utilisé la profilometrie pour mesurer l'épaisseur des dépôts. L'appareil utilisé est de type KLA Tencor ALPHA-Step IQ. Ce système permet de déterminer des variations des hauteurs le long d'une ligne droite. L'échantillon est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) de rayon de courbure de 5 μm est amené au contact de la surface. Après avoir fixé la distance à parcourir L , la vitesse de balayage (2 à 200 $\mu\text{m/s}$) et la force d'appui du stylet (1 à 15 mg selon la dureté des surfaces), les déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon. Afin de mesurer l'épaisseur –qui correspond à la différence de hauteur entre le point le plus bas de ligne parcourue par le stylet et le point le plus haut- avec précision, il est nécessaire de créer une marche physique sur le dépôt. Cela peut se faire soit en masquant une partie du substrat pendant le dépôt, soit par gravure de l'échantillon après dépôt. On peut effectuer cette gravure par une solution chimique qui attaque le ZnO tel que l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO_3), un mélange de ces deux acides (eau régale) ou de l'acide phosphorique (H_3PO_4).

II.7.8. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis nous a permis d'évaluer la qualité optique des couches minces déposées sur des substrats de verre transparents notamment la transmittance dans le domaine du visible. Les spectres de transmittance ont été réalisés avec un spectromètre UV-Vis Perkin Elmer dans la plage de 300-800 nm.

II.7.9. Photoluminescence

Nous avons utilisé la spectroscopie de photoluminescence pour étudier les bandes de fluorescence liées au matériau, aux défauts et impuretés présents dans nos couches. Son principe de fonctionnement consiste à exciter l'échantillon à analyser par une radiation lumineuse, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap du matériau fait passer un électron dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Le retour du système à l'équilibre se fait de trois manières, soit par recombinaison radiative, excitonique ou bande à bande. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

Les mesures par spectroscopie de photoluminescence ont été réalisées dans la station expérimentale SUPERLUMI de HASYLAB du synchrotron DESY en Allemagne (Deutsches Elektronen-Synchrotron). Les mesures ont été effectuées sous ultravide ($<10^{-9}$ mbar) et température cryogénique (11K). L'excitation optique est effectuée entre 40-330 nm, avec une intensité de 10^6 photons/pulse et un taux de répétition de 5.10^6 Hz. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine spectral situé entre 200 et 900 nm dans le régime de comptage de photons.

II.7.10. Mesures quatre pointes

La mesure électrique par 4 pointes nous a permis de déterminer la résistivité (ρ) des couches minces déposées. Dans cette technique, une sonde de quatre contacts métalliques alignés est mise en contact sur la surface de l'échantillon. Un faible courant (I) est appliqué entre les deux contacts externes, et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes comme illustré sur la Figure II. 22. Le rapport U/I permet de déterminer la résistivité par la formule suivante :

$$\rho = \frac{U}{I} . e . K_f \quad (\text{II. 12})$$

Où ρ est la résistivité en Ωcm , U la tension collectée en V, I l'intensité du courant appliqué en A, e l'épaisseur de la couche mince en cm et K_f le facteur de forme, calculé en fonction des paramètres de la sonde 4 pointes et de la dimension de l'échantillon.

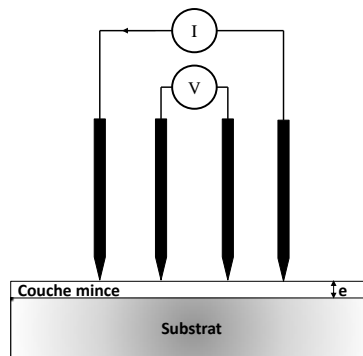


Figure II. 22. Dispositif de mesure électrique quatre pointes.

II.8. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la technique Spray Plasma développée au laboratoire pour élaborer des films minces. Cette dernière couplant la simplicité de la technique spray et la grande réactivité du milieu plasma dans un couplage inductif, offre plusieurs avantages tels que la diversité dans le choix des précurseurs et la faible température de dépôt. Toutefois, l'injection du précurseur liquide dans le réacteur plasma à basse pression, constitue un paramètre important du procédé, son optimisation a constitué une grande partie expérimentale dans ce travail de thèse. Nous avons pu aussi étudier les caractéristiques hydrodynamiques du procédé et l'évolution des gouttelettes après injection par simulation. Enfin, nous avons présenté les techniques expérimentales qui nous permettent la caractérisation des propriétés structurales, optiques et électriques des films élaborés.

Annexes chapitre II

A.II.1. Principe de la DRX et le calcul de la taille des grains et le taux de microcontrainte

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un rayon X, ce rayon est diffracté dans toutes les directions. La loi de Bragg prévoit la direction de diffraction en fonction de la distance inter-réticulaire qui sépare deux plans cristallographiques (Figure II. 23) comme suit:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Avec,

d_{hkl} : distance inter-réticulaire séparant les plans cristallins d'indice (hkl)

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface de l'échantillon

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

Les rayons X sont produits en arrachant des électrons à un filament de tungstène chauffé électriquement puis accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées.

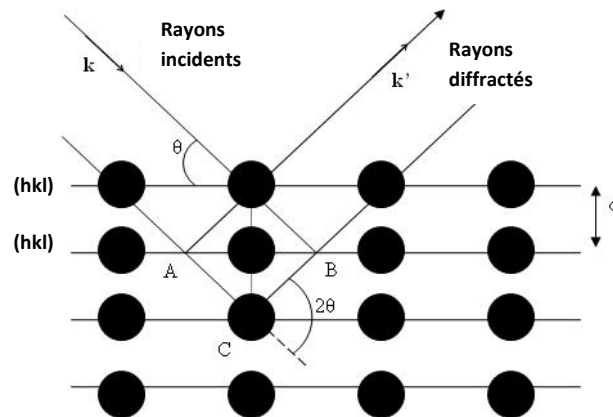


Figure II. 23. Schéma du principe de la diffraction

• Estimation de la taille des cristallites et de la contrainte à partir des diffractogrammes RX.

Il est connu que l'élargissement d'un pic de diffraction de rayons X est dû à la taille apparente des cristaux, aux microdéformations et à l'élargissement instrumental lié à l'appareil [23]. Le profil de ces pics de diffraction est Lorentzien en forme. Toutefois, les fonctions courantes qu'on utilise pour simuler ces raies sont une combinaison d'un profil Lorentzien et d'un profil gaussien (Voight ou Pseudo-Voight) [24].

Selon l'équation de Debye-Scherrer, la taille des grains est inversement proportionnelle à l'élargissement du pic (largeur à mi-hauteur du pic FWHM) [25; 26]. Ainsi on écrit :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (\text{II. 13})$$

Où D est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde de la radiation $\text{CuK}\alpha$, β_D est la largeur à mi-hauteur du pic diffracté en radian (FWHM), θ est l'angle de diffraction et k est une constante proche de l'unité.

L'élargissement lié aux microdéformations ou micro-contraintes (β_ϵ) est donné par l'équation II.2, et l'élargissement lié la taille des grains (β_D) est donné par l'équation II.15 :

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta \quad (\text{II. 14})$$

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II. 15})$$

G.K. Williamson et W.H. Hall ont proposé de considérer que la taille limitée des grains, tout comme la présence de micro-contraintes induisent des distributions de Lorentz [27]. L'élargissement total qui est une convolution de deux fonctions de Lorentz, une liée à la taille et l'autre aux micro-contraintes, serait la somme des deux termes de l'équation II.14 et II.15 [28; 29] :

$$FWHM = \beta = \beta_D + \beta_\epsilon \quad (\text{II. 16})$$

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta \quad \text{Ou bien} \quad \beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (\text{II. 17})$$

Dans l'approche Williamson-Hall, on trace ($\beta \cos \theta$) en fonction de ($\sin \theta$) pour chaque pic de réflexion. La taille des cristallites D et le taux de microdistorsion ϵ peuvent être estimés à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite tracée selon l'équation (II.17) respectivement.

Nous avons vu que les profils des raies de diffraction ne suit pas toujours une fonction Lorentzienne et évoluent entre une Gaussienne et une Lorentzienne, donc décrits par une fonction de Voight. A partir de cette hypothèse, J.I. Langford a proposé de séparer la contribution de la taille, qui est indépendante de l'ordre de diffraction de celle des microdéformations qui en dépend en simulant les raies par une fonction de Voight [30; 31].

Si on note β_f l'élargissement instrumental et β_g l'élargissement dû à la taille et aux microdéformations, on obtient l'équation II.6 pour un profil Gaussien ou l'équation II.19 pour un profil Lorentzien.

$$\beta^2 = \beta_{fG}^2 + \beta_{gG}^2 \quad (\text{II. 18})$$

$$\beta^2 = \beta_{fL} + \beta_{gL} \quad (\text{II. 19})$$

Pour un profil Voigtien, l'élargissement est obtenu en décomposant selon leurs parties Gaussienne et Lorentzienne les différentes contributions à l'élargissement [32]. Ainsi l'élargissement total est donné par l'équation II.20 :

$$\beta_f = \beta_{fG} \frac{e^{-k^2}}{1 - \operatorname{erf}(k)} \quad (\text{II. 20})$$

Avec $k = \frac{\beta_{fL}}{\sqrt{\pi} \beta_{fG}}$; β_{fG} et β_{fL} sont obtenus à partir des équations II.19 et II.20 respectivement.

En se basant sur les travaux de Langford, N.C. Halder et C.N.J. Wagner [33; 34] ont donné une expression simplifiée de l'équation II.8:

$$\beta_f^2 = \beta_{fL} \beta_f + \beta_{fG}^2 \quad (\text{II. 21})$$

Où l'élargissement Gaussien dû à la taille des cristallites est $\beta_{fL} = \frac{1}{D}$ et l'élargissement Lorentzien dû aux micro-contraintes est $\beta_{fG} = \varepsilon \frac{d^*}{2}$

L'équation (II.21) devient:

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = \frac{1}{D} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \quad (\text{II. 22})$$

avec $\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ et $d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

Dans l'approche Halder-Wagner, on trace $\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2$ en fonction de $\frac{\beta^*}{(d^*)^2}$ pour chaque pic de réflexion. La taille des cristallites D et le taux de microdistorsion ε peuvent être estimés à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite tracée selon l'équation (II.22) respectivement.

Les diffractogrammes RX ont été simulés par des fonctions de Lorentz dans le cas des méthodes Sherrer et Williamson-Hall, et des fonctions Pseudo-Voight pour la méthode Halder-Wagner en utilisant le logiciel **Fytik**®.

- **Estimation du degré d'orientation préférentielle à partir des diffractogrammes RX (Facteur Lotgering et coefficient de texturation)**

Afin d'estimer le degré d'orientation préférentielle selon l'axe-c, nous avons calculé à partir des intensités des pics de diffraction des rayons X le facteur Lotgering F(002) selon l'équation suivante [35]:

$$F(hkl) = \frac{P(hkl) - P_0(hkl)}{1 - P_0(hkl)} \quad (\text{II. 23})$$

Où F(hkl) est le degré d'orientation selon le plan (hkl), $P(hkl) = I(hkl) / \sum I(hkl)$ et $P_0(hkl) = I_0(hkl) / \sum I_0(hkl)$. Ici I(hkl) est l'intensité du pic (hkl) et $\sum I(hkl)$ est la somme des

intensités de tous les pics dans le diffractogramme du film ZnO. $I_0(hkl)$ est l'intensité du pic (hkl) et $\Sigma I_0(hkl)$ est la somme des intensités de tous les pics dans le diffractogramme de référence de ZnO (JCPDS-ICDD card 36-1451). Dans notre cas, nous avons pris en considération les sept pics les plus intenses : (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112).

Un autre facteur peut être utilisé pour évaluer le degré d'orientation selon un plan donné appelé coefficient de texturation (TC pour Texture Coefficient). Ce facteur est donné par la formule suivante [36]:

$$TC(hkl) = \left(\frac{\frac{I(hkl)}{I_r(hkl)}}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum \frac{I(hkl)}{I_r(hkl)}} \right) \quad (\text{II. 24})$$

Où $I(hkl)$ est l'intensité du pic (hkl) de diffraction du film, n le nombre de pics considéré et $I_r(hkl)$ est l'intensité des pic (hkl) du diffractogramme de référence de ZnO (JCPDS-ICDD card 36-1451).

Une valeur plus grande du coefficient de texturation indique l'orientation préférentielle des films le long de ce plan de diffraction [37], tandis qu'un film avec une orientation aléatoire, présentera un coefficient $TC=1$ [38].

A.II.2. Principe de la microscopie électronique à balayage

Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes comme la production des RX, la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission [39]. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Auger, secondaires et rétrodiffusés.

Un électron primaire passant près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit secondaire. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou rétrodiffusé avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique.

A.II.3. Principe de la spectroscopie Raman

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 généralement située dans le visible et produite par un laser. L'énergie des photons incidents $h\nu_0$ est nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines, qui sont situées dans l'infrarouge lointain. L'échantillon diffuse la lumière reçue dans toutes les directions de l'espace, mais la détection est le plus souvent réalisée dans une direction perpendiculaire à la lumière incidente.

Ce phénomène de diffusion peut être décrit schématiquement de la façon suivante : lors de l'excitation par un photon $h\nu$, la molécule transite vers un état virtuel et redescend sur un niveau réel. Il pourra y avoir alors :

- un phénomène élastique : la diffusion de faisceau incident se produit sans changement de fréquence, c'est la diffusion Rayleigh (cf. Figure II. 24 (a)).
- un phénomène inélastique : la diffusion se fait avec un changement de fréquence ($\nu_1 < \nu_0$ ou $\nu_2 > \nu_0$) correspondant respectivement aux raies Raman Stokes et anti-Stokes (Figure II. 24 (b) et (c)). C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman.

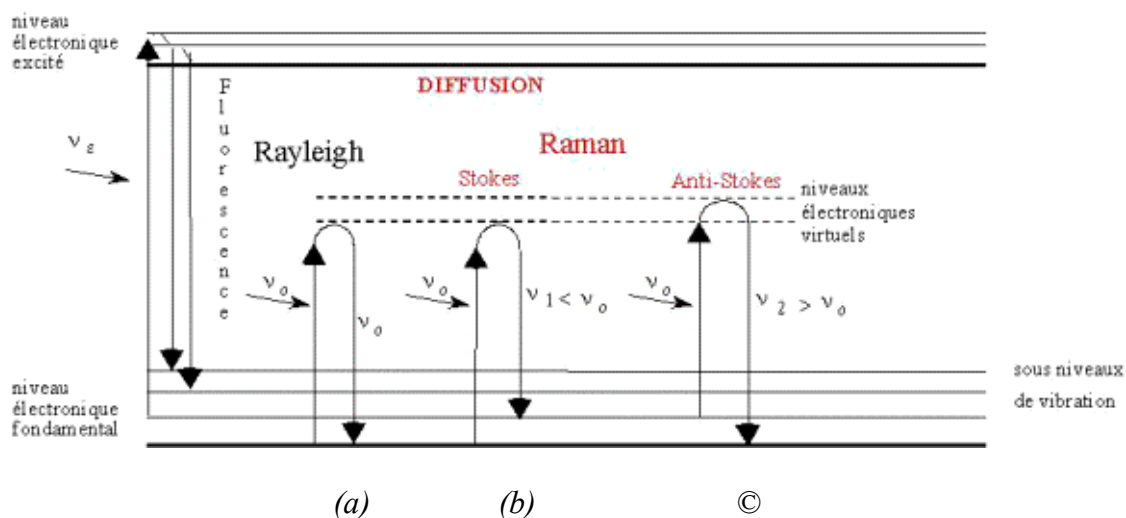


Figure II. 24. Schéma du phénomène de diffusion Raman

A.II.4. Principe de la Spectroscopie photoélectronique par rayon-X (XPS)

Cette technique repose sur le principe de l'excitation des éléments constituant le matériau par des photons X auxquels on a communiqué une certaine énergie cinétique. Les photoélectrons et/ou électrons Auger émis par ces processus sont soumis à une analyse énergétique. Sous l'impact du faisceau primaire de photons X de haute énergie ($h\nu_{incident}$), les atomes de surface sont ionisés et il se produit une photoémission. L'analyse de l'énergie cinétique ($E_{cinétique}$) des

photoélectrons émis permet de déterminer leur énergie de liaison (E_{liaison}) dans le matériau et donc les éléments composant ce dernier.

$$E_{\text{liaison}} = h\nu_{\text{incident}} - E_{\text{cinétique}}$$

Puisque le libre parcours moyen des électrons de faible énergie est faible, cette technique ne permet une caractérisation que des premières couches atomiques. Cette méthode d'analyse permet donc de déterminer la nature des éléments constituant la surface du matériau étudié, la manière dont ces atomes sont arrangés les uns par rapport aux autres et donc les liaisons chimiques.

A.II.5. Détermination du gap à partir des spectres de transmission optique

On peut aussi remonter à l'énergie de bande interdite du matériau. D'après la loi de l'optique, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (\text{II. 25})$$

Où T est le coefficient de transmission (%), R est le coefficient de réflexion (%) et e l'épaisseur de l'échantillon.

Dans le domaine du visible (400 – 800 nm ou 3,1 – 5,5 eV) le coefficient d'absorption reste sensiblement constant et ne dépendra pas de la longueur d'onde. On définit alors un coefficient moyen α_{moy} . Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, on écrit la formule II.26, qui relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α :

$$(\alpha h\omega)^2 = Cste(h\omega - E_g) \quad (\text{II. 26})$$

Où h est la constante réduite de Planck et ω est la pulsation de l'onde incidente du spectre électromagnétique.

On déduit la valeur de E_g en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\omega)^2$ en fonction de l'énergie pour $(\alpha h\omega)^2=0$.

Références chapitre II

- [1] M. Nikravech, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 1171–1178.
- [2] F. Massine, *Plasmas froids : Génération, caractérisation et technologies* Publications de l'Université de Saint-Étienne, 2004.
- [3] J. Dai, H. Liu, W. Fang, L. Wang, Y. Pu, Y. Chen, F. Jiang, *Journal of Crystal Growth* 283 (2005) 93-99.
- [4] M. Shimizu, H. Kamei, M. Tanizawa, T. Shiosaki, A. Kawabata, *Journal of Crystal Growth* 89 (1988) 365-370.
- [5] T. Terasako, T. Yamanaka, S. Yura, M. Yagi, S. Shirakata, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1546-1551.
- [6] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, S. Liu, W. Liu, X. Zhou, L. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *Journal of Crystal Growth* 274 (2005) 489-494.
- [7] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 571-576.
- [8] G. Zhu, S. Gu, S. Zhu, S. Huang, R. Gu, J. Ye, Y. Zheng, *Journal of Crystal Growth* 349 (2012) 6-11.
- [9] M.E. Fragala, G. Malandrino, *Microelectronics Journal* 40 (2009) 381-384.
- [10] M. Krunks, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 270 (1995) 33-36.
- [11] J.S. Kim, H.A. Marzouk, P.J. Reucroft, C.E. Hamrin Jr, *Thin Solid Films* 217 (1992) 133-137.
- [12] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films* 312 (1998) 37-39.
- [13] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1942-1949.
- [14] P. Singh, A. Kumar, Deepak, D. Kaur, *Journal of Crystal Growth* 306 (2007) 303-310.
- [15] H.Y. Yang, S.H. Lee, T.W. Kim, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6117-6120.
- [16] N. Takahashi, K. Kaiya, K. Omichi, T. Nakamura, S. Okamoto, H. Yamamoto, *Journal of Crystal Growth* 209 (2000) 822-827.
- [17] H. Kim, J.Y. Moon, H.S. Lee, *Current Applied Physics* 12 (2012) S35–S38.
- [18] K. Haga, F. Katahira, H. Watanabe, *Thin Solid Films* 343–344 (1999) 145-147.
- [19] R. Triboulet, J. Perrière, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 47 (2003) 65-138.
- [20] Y. Matsumoto, T. Sasaki, J. Hombo, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 1259-1263.
- [21] Y.C. Lee, Y.P. Chyou, E. Pfender, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 5 (1985) 391-414.
- [22] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adach, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2004.
- [23] A.J. Edwards, H.P. Klug, L.E. Alexander, Wiley-Interscience, New York, 2nd ed. (1974) 966.
- [24] A.W. Burton, K. Ong, T. Rea, I.Y. Chan, *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 75-90.
- [25] A.-W. M. Cohen, Reading, MA (1967) 96–103.
- [26] P.Y.Z. V.K. Pecharsky, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York, 2003.
- [27] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22-31.
- [28] C.R.A. F.F. Bertaut, *Sci. Paris* 228 492 (1949) 187–189.
- [29] A. George, S.K. Sharma, S. Chawla, M.M. Malik, M.S. Qureshi, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5942-5946.
- [30] J.I. Langford, *J. Appl. Cryst* 11 (1978) 10-14.
- [31] J.I. Langford, *Progress in Crystal Growth and Characterization* 14 (1987) 185-211.
- [32] K. Santra, P. Chatterjee, S. Sen Gupta, *Bulletin of Materials Science* 25 (2002) 251-257.
- [33] C.N.J.W. N.C. Halder, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 312-313.
- [34] N. C. Halder, C. N. J. Wagner, *Adv. X-ray Anal.* 6 (1966) 91-110.
- [35] F.K. Lotgering, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 9 (1959) 113-123.
- [36] C.S. Barret, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford, (1980).
- [37] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7212-7215.
- [38] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, J. Wu, K. Gao, P. Lu, D. Xue, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 885-889.
- [39] R. Daniel, D. Eugène, *Techniques de l'ingénieur Notions fondamentales en acoustique et vibrations base documentaire : TIB522DUO* (2001).

Chapitre III

Modélisation et Caractérisation expérimentale de la décharge RF à couplage inductif

Contenu

III.1. Introduction	87
III.2. Généralités sur les plasmas basse pression d'Ar/O₂ et Ar/O₂/H₂O	88
III.3. Modélisation plasma	91
III.3.1. Hypothèses de travail.....	91
III.3.2. Description du modèle.....	92
III.3.2.1. La géométrie du système.....	92
III.3.2.2. Bilan de particules.....	92
III.3.2.3. Bilan de puissance.....	95
III.3.3. Décharge continue.....	96
III.3.3.1. Paramètres plasma.....	97
III.3.3.2. Flux des espèces.....	99
III.3.4. Décharge pulsée.....	101
III.3.5. Conclusion.....	104
III.4. Etude par spectroscopie d'émission optique de la décharge plasma	105
III.4.1. Température électronique par la méthode Ricard.....	105
III.4.1.1. Descriptif de la méthode.....	105
III.4.1.2. Conditions opératoires.....	106
III.4.1.3. Résultats et interprétations.....	109
III.4.2. Evolution des espèces réactives (Ar et O).....	110
III.4.2.1. Effet de la distance spires-substrat.....	112
III.4.2.2. Evolution de l'oxygène atomique par rapport à l'argon.....	114
III.4.2.3. Discussions.....	115
III.4.3. Température rotationnelle à partir des bandes rotationnelles de OH°.....	115
III.4.3.1. Descriptif de la méthode.....	115
III.4.3.2. Evolution de la température du gaz dans le réacteur.....	118
III.4.3.3. Evolution de la température du gaz au cours de l'injection des précurseurs.....	119
III.5. Etude par Sonde Langmuir de la décharge plasma	120
III.5.1. Théorie et principe de fonctionnement d'une sonde électrostatique.....	120
III.5.2. Méthodes de détermination des paramètres plasma.....	121
III.5.3. Dispositif expérimental.....	123
III.5.4. Difficultés liées à nos conditions opératoires.....	123
III.5.5. Résultats et interprétations.....	125
III.5.5.1. Profil des paramètres plasma dans l'argon pur.....	125
III.5.5.2. Effet de la puissance de la décharge:.....	126
III.5.5.3. Effet de l'oxygène:.....	127
III.5.5.4. Effet de la pression:.....	127
III.6. Comparaison modèle/expériences et conclusions	128
Annexes chapitre III	130
A.III.1. Théorie d'une sonde électrostatique.....	130
A.III.2. Exemple de courbe I-V et calcul du courant de saturation électronique.....	133
A.III.3. Evolution de la pression avec le débit de gaz plasma.....	134
A.III.4. Evolution de la température électronique avec la puissance de la décharge et la fraction d'oxygène par modélisation à 20 Pa.....	134
Références chapitre III	135

III.1. Introduction

L'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par spray plasma se fait par l'introduction d'une solution nitrée dans un plasma Argon/Oxygène basse pression. La présence des radicaux OH° provenant de l'eau et de l'oxygène atomique provenant de la dissociation des oxygènes moléculaires entrainera la formation des liaisons Zn-O. Le plasma est donc le siège d'une multitude de réactions, qui font intervenir les états excités de l'argon et de l'oxygène, leurs métastables et les radicaux OH° . La concentration des différentes espèces du plasma varie en fonction de la pression, de la puissance appliquée, de la position de la bobine haute fréquence, du taux d'oxygène ou de la vapeur d'eau.

La détermination des propriétés du plasma s'avère très importante pour la compréhension des mécanismes de transformation des précurseurs utilisés pour l'élaboration des couches minces dans le plasma. Et ce d'autant qu'il existe plusieurs positions dans le plasma pour réaliser le dépôt de couches de ZnO. Nous sommes également confrontés à l'augmentation de la pression qui est susceptible de modifier les propriétés des plasmas. En effet lors de l'injection de l'aérosol par l'ouverture d'une vanne d'introduction, la pression dans la chambre plasma monte brusquement de 100 Pa (1 mbar) à 10^4 Pa (100 mbar).

Dans les plasmas basse pression, la température des électrons peut atteindre plusieurs milliers de degrés tandis que la température des lourds ou du gaz (ions, atomes, molécules) est de l'ordre de quelques centaines de degrés [1]. Le transfert d'énergie vers les atomes et les molécules du gaz plasmagène se fait par le biais des électrons, essentiellement par collisions inélastiques. Les collisions élastiques provoquent une légère augmentation de l'énergie cinétique des molécules [1]. En revanche, les collisions inélastiques interviennent dans les processus d'excitation, ionisation et dissociation conduisant à la formation d'espèces excitées, de radicaux et d'ions.

La température du gaz, la température des électrons et le flux des espèces réactives dans le plasma, sont les principales grandeurs et paramètres qui dominent les processus physiques et chimiques intervenant dans les réactions de formation de films minces de matériaux.

Plusieurs auteurs [2-7] se sont intéressés à étudier et diagnostiquer des plasmas basse pression pour l'élaboration ou traitement de matériaux, soit par des méthodes spectroscopiques optiques, ou laser afin d'observer les différents éléments constituant le plasma, soit par des sondes électrostatiques afin de mesurer et quantifier les paramètres plasma tels que la température et/ou la densité des électrons. En développant une méthode basée sur les mesures par spectroscopie d'émission, S. Iordanova et I. Koleva [8] ont mesuré la température électronique, la densité électronique et la température du gaz d'un plasma d'argon maintenu avec

une décharge RF de 27 MHz. Ils montrent que la température du gaz est très sensible à la pression du travail, pour une puissance de 160 W elle augmente de 300 K à 800 K lorsque la pression augmente de 1 Pa à 120 Pa, par-contre elle est moins sensible à la puissance de la décharge. Par exemple, pour une pression de 3,5 Pa, elle augmente de 450 K à 490 K lorsque la puissance augmente de 50 W à 160 W. Quant à la température électronique, elle diminue de 5 eV à 1,5 eV lorsque la pression augmente de 1 Pa à 100 Pa, pour une puissance de 160 W.

S. Saloum et al [9] ont mesuré les densités de l'oxygène atomique et des électrons par sonde électrostatique dans un plasma RF (13.56 MHz) en fonction de la puissance de la décharge plasma (50-300 W) et de la pression (5-20 Pa). Avec une augmentation de la puissance de 50 à 300 W et pour une pression de 20 Pa, la densité de l'oxygène atomique augmente de $7,2 \times 10^{14}$ à 10^{15} cm^{-3} et la densité électronique de 2×10^8 à $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. La température électronique est comprise entre 5 et 7,5 eV, elle diminue avec la pression et change faiblement avec la puissance.

La température électronique et la température du gaz sont donc sensibles à la pression du travail, mais moins à la puissance de la décharge plasma.

Dans ce chapitre, nous allons étudier le plasma basse pression d'argon/oxygène et ses caractéristiques par modélisation numérique. Nous allons suivre l'évolution des paramètres plasma tels que la température et la densité électronique en fonction de nos conditions opératoires. Ensuite nous allons comparer ces résultats théoriques avec des résultats obtenus expérimentalement à l'aide de la spectroscopie d'émission optique et les mesures par sonde électrostatique.

III.2. Généralités sur les plasmas basse pression d'Ar/O₂ et Ar/O₂/H₂O

Les collisions des électrons avec les atomes et molécules présents dans le gaz conduit à leur excitation sur des niveaux énergétiques variés dépendants de l'énergie des électrons incidents et de la section efficace de collision. La Figure III. 1 montre les états excités de l'argon suivant leurs niveaux d'énergie [10]. Les deux premiers niveaux sont métastables (11,55 et 11,71 eV) et le deux suivants sont radiatifs reliés uniquement à l'état fondamental (11,62 et 11,83 eV).

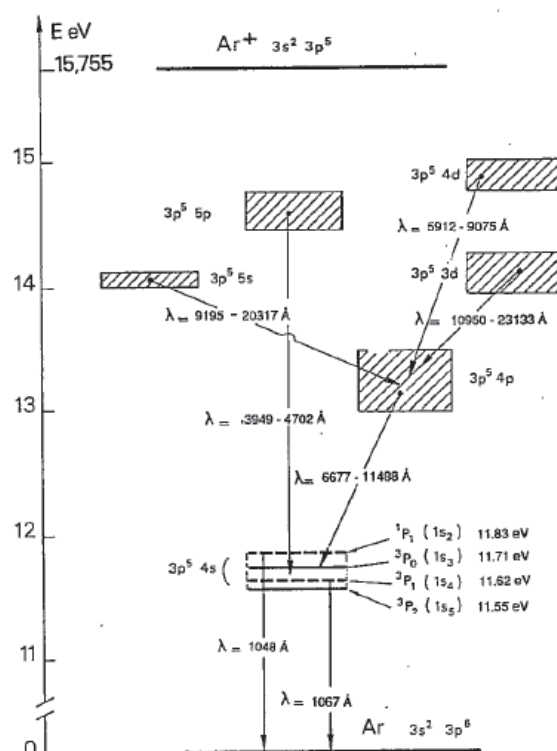
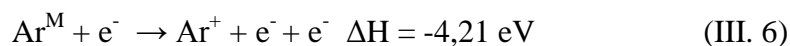
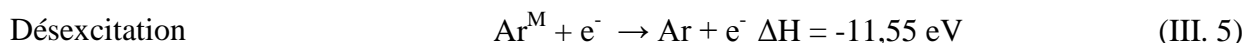
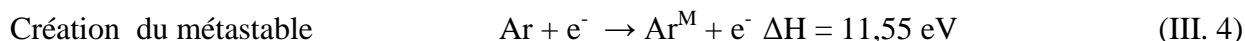
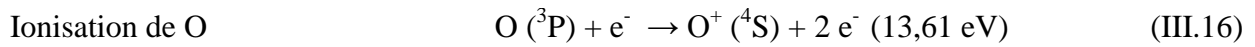
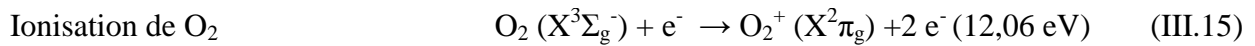
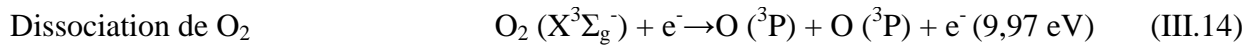
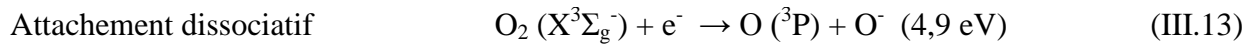
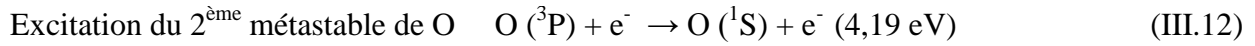
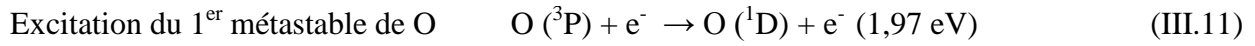
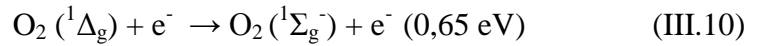
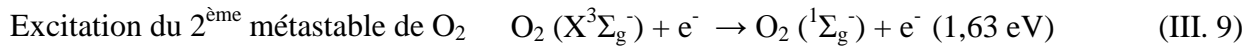
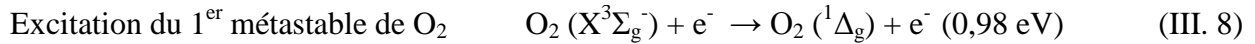


Figure III. 1. Diagramme des niveaux d'énergie de l'argon [10].

Les réactions les plus importantes et susceptibles de se produire dans un plasma d'argon sont citées ci-dessous [5; 10; 11]:



L'un des avantages du plasma est la formation des espèces hautement réactives telles que l'oxygène radicalaire ou le radical hydroxyle. L'introduction du dioxygène dans un plasma d'argon donne lieu à plusieurs types de réactions qu'on peut classer en deux catégories : (i) les réactions de collision électrons – oxygène, (ii) les réactions de transfert d'énergie argon excité – oxygène. Les principales réactions mettent en jeu des espèces sur différents états d'excitation notamment $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$, $\text{O} (^1D)$ sont les suivantes [5; 10]:

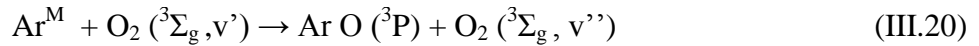


Dans le cas d'un mélange Ar/O₂, le transfert d'énergie par l'argon excité contribue à l'excitation et à la dissociation des molécules de dioxygène. Les collisions lourd-lourd peuvent entraîner [5]:

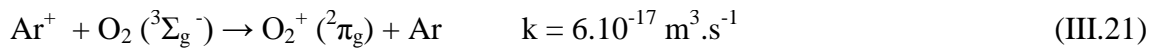
- La dissociation de O₂ par l'argon métastable Ar^M



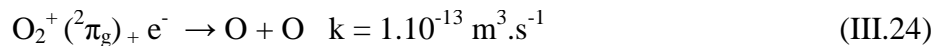
- La désexcitation du métastable Ar^M et excitation vibrationnelle de la molécule O₂



- Le transfert de charge entre espèces



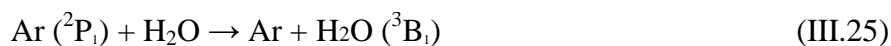
Les ions de l'oxygène moléculaire obtenus par transfert de charge entre espèces vont ensuite se dissocier en réagissant avec des électrons pour former de l'oxygène atomique selon la réaction suivante [12] :



La dissociation des ions de l'oxygène moléculaire est instantanée par rapport au transfert de charge, en effet, la dissociation recombinaison (III.24) est une étape très rapide par rapport à l'étape précédente (réaction III.21). C'est donc cette réaction de transfert de charge qui constitue l'étape limitante.

L'introduction de la solution de précurseur composée essentiellement d'eau génère des processus réactionnels qui viennent s'ajouter à ceux existant dans un plasma Ar/O₂.

Les états excités de l'argon peuvent intervenir dans la dissociation de l'eau et la formation des radicaux OH° selon les réactions [13]:



L'état excité de l'eau peut être aussi produit par collision avec les électrons ou Ar⁺ selon les réactions suivantes [13]:



Les états excités de l'eau peuvent former ensuite les radicaux OH° :



Chen et al [14] ont montré que l'argon excité peut réagir aussi avec les radicaux OH° pour donner de l'hydrogène et de l'oxygène atomiques :



III.3. Modélisation plasma

Un modèle global moyenné en volume a été développé dans l'équipe [15], afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires tels que la pression, le puissance et le pourcentage de O₂ sur les paramètres de la décharge radiofréquence (RF) du plasma Ar/O₂, tels que la température des électrons, la densité et le flux des espèces.

III.3.1. Hypothèses de travail

Dans ce modèle l'influence de l'injecteur et celle du substrat ne sont pas prises en compte, et les espèces contenant du zinc ne sont pas considérées. Le modèle global est basé sur l'intégration numérique des équations de bilan de particules et l'équation de bilan de puissance électrique. Le modèle est exécuté jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint pour déterminer les paramètres d'équilibre de la décharge qui sont les densités des espèces et la température électronique.

III.3.2. Description du modèle

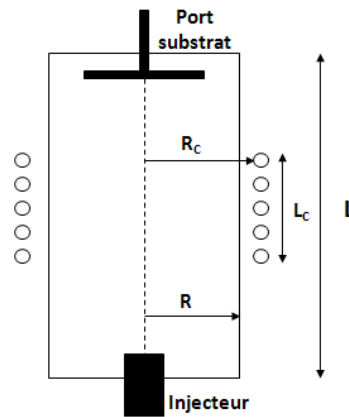


Figure III. 2. Schéma du réacteur

III.3.2.1. La géométrie du système

Le réacteur considéré dans la modélisation est un tube en quartz cylindrique de 2,15 cm de rayon (R) et 20 cm de longueur (L) (Figure III. 2). On note A et V respectivement l'aire et le volume de la chambre de dépôt. Le plasma est maintenu avec la puissance délivrée par l'intermédiaire d'une bobine de 5 spires ($N=5$) enroulées autour du tube en quartz avec une alimentation de 13,56 MHz. Le rayon et la longueur de la bobine sont notés R_C (3,5 cm) et L_C (5,5 cm), respectivement. Nous considérons dans cette étude que la température du gaz est constante et égale à 400K.

III.3.2.2. Bilan de particules

Nous considérons huit espèces dans le modèle : les atomes d'argon Ar, les ions d'argon Ar^+ , les atomes d'oxygène O, l'oxygène moléculaire O_2 , les ions positifs d'oxygène O^+ , les ions moléculaires positifs d'oxygène O_2^+ , les ions négatifs d'oxygène O^- et les électrons e. Nous utilisons l'ensemble réduit des réactions proposées par Lieberman et Lichtenberg [11], qui comprend 18 réactions en volume. Ces réactions et les constantes de réactions correspondantes sont présentées dans la Table III. 1 (R1-R18). La réaction de surface (R19) représente la recombinaison de l'oxygène sur la paroi.

Table III. 1. Réactions élémentaires et les constantes de réactions dans un plasma RF basse pression d'argon/O₂

n	Réaction	Constante de réaction (2 corps : m ³ /s, 3 corps : m ⁶ /s)	Références
(R1)	Ar + e → Ar ⁺ + 2e	$2.34 \times 10^{-14} \times T_e^{0.59} \exp(-17.44/T_e)$	[11]
(R2)	O ₂ + e → O ₂ ⁺ + 2e	$2.34 \times 10^{-15} \times T_e^{1.03} \exp(-12.29/T_e)$	[16]
(R3)	O + e → O ⁺ + 2e	$9 \times 10^{-15} \times T_e^{0.7} \exp(-13.6/T_e)$	[11]
(R4)	Ar ⁺ + 2e → Ar* + e	2.5×10^{-43}	[17]
(R5)	O ₂ + e → O ⁻ + O	$1.07 \times 10^{-15} \times T_e^{1.391} \exp(-6.26/T_e)$	[11]
(R6)	O ₂ + e → 2O + e	$6.86 \times 10^{-15} \exp(-6.29/T_e)$	[11]
(R7)	O ⁻ + e → O + 2e	$5.47 \times 10^{-14} \times T_e^{0.324} \exp(-2.98/T_e)$	[18]
(R8)	O ₂ ⁺ + e → 2O	$2.2 \times 10^{-14} \times T_e^{-0.5}$	[19]
(R9)	O ₂ ⁺ + O ⁻ → O ₂ + O	$2.6 \times 10^{-14} \times (300/T_g)^{0.44}$	[11]
(R10)	O + O ⁻ → O ₂ + e	3×10^{-16}	[11]
(R11)	O ₂ ⁺ + O ⁻ → 3O	$2.6 \times 10^{-14} \times (300/T_g)^{0.44}$	[11]
(R12)	O ₂ + e → O ⁻ + O ⁺ + e	$7.1 \times 10^{-17} \times T_e^{0.5} \exp(-17/T_e)$	[11]
(R13)	O ₂ + e → O + O ⁺ + 2e	$1.88 \times 10^{-16} \times T_e^{1.6999} \exp(-16.81/T_e)$	[11]
(R14)	O ⁺ + O ⁻ → 2O	$4 \times 10^{-14} \times (300/T_g)^{0.44}$	[11]
(R15)	O ⁺ + O ₂ → O + O ₂ ⁺	$2 \times 10^{-17} \times (300/T_g)^{0.5}$	[11]
(R16)	O ₂ + Ar ⁺ → O ₂ ⁺ + Ar	$4.9 \times 10^{-17} \times (300/T_g)^{0.78}$	[11]
(R17)	O + Ar ⁺ → O ⁺ + Ar	6.4×10^{-18}	[20]
(R18)	O ⁻ + Ar ⁺ → O + Ar	$4 \times 10^{-14} \times (300/T_g)^{0.43}$	[19]
(R19)	O _(g) → 1/2O _{2(g)}	$\left(\frac{\Lambda_o^2}{D_0} + \frac{2V(2-\gamma)}{\gamma Av_o} \right)^{-1}$	[21]

La constante de vitesse comporte le coefficient de recombinaison sur la paroi γ , la vitesse thermique de l'oxygène atomique $v_o = \sqrt{8k_B T_g / \pi m_o}$, où k_B est la constante de Boltzmann et m_o la masse de l'atome d'oxygène, le coefficient de diffusion $D_o = 24/P(\text{mTorr})$ et la longueur de diffusion effective $\Lambda_o = \left[\left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{2,405}{R} \right)^2 \right]^{-0.5}$ de l'oxygène atomique. Dans la gamme de pression étudiée, la meilleure solution expérimentale de l'évolution de γ avec la pression est $\gamma = 0,1438 \exp(2,5069/P(\text{mTorr}))$ [19].

Nous considérons que toutes les densités des espèces varient dans le temps à l'exception de la densité atomique de l'argon que nous supposons être constante compte tenu du degré d'ionisation faible: $n_{Ar} = P/(k_B T_g)$. L'équation de bilan de particules qui décrit la production et la perte est écrite pour chaque espèce. Mais comme les espèces chargées doivent satisfaire l'équation de quasi-neutralité $n_e + n_{o^-} = n_{Ar^+} + n_{o^+} + n_{o_2^+}$, et puisqu'il y a conservation de

l'oxygène $n_{O_2}^0 = n_{O_2} + n_{O_2^+} + \frac{1}{2}n_{O^+} + \frac{1}{2}n_{O^-}$, le nombre d'équations de bilan de particules est réduit à cinq:

$$\bullet \quad \frac{dn_e}{dt} = K_1 n_{Ar} n_e + K_2 n_{O_2} n_e + K_3 n_O n_e + K_7 n_{O^-} n_e + K_{10} n_{O^-} n_e + K_{13} n_{O_2} n_e - K_4 n_{Ar^+} n_e^2 - K_5 n_{O_2} n_e - K_8 n_{O_2^+} n_e - \frac{A}{V} \Gamma_e \quad (\text{III. 32})$$

$$\bullet \quad \frac{dn_O}{dt} = K_5 n_{O_2} n_e + K_7 n_{O^-} n_e + 2K_8 n_{O_2^+} n_e + K_9 n_{O_2^+} n_{O^-} + 3K_{11} n_{O_2^+} n_{O^-} + K_{13} n_{O_2} n_e + 2K_{14} n_{O^-} n_{O^+} + K_{15} n_{O^+} n_{O_2} + 2K_6 n_{O_2} n_e + K_{18} n_{O^-} n_{Ar^+} + K_{10} n_O n_{O^-} - K_3 n_O n_e - K_{17} n_O n_{Ar^+} - K_{19} n_O \quad (\text{III. 33})$$

$$\bullet \quad \frac{dn_{Ar^+}}{dt} = K_1 n_{Ar} n_e - K_4 n_{Ar^+} n_e^2 - K_{16} n_{O_2} n_{Ar^+} - K_{17} n_O n_{Ar^+} - K_{18} n_{O^-} n_{Ar^+} - \frac{A_{eff}}{V} \Gamma_{Ar^+} \quad (\text{III. 34})$$

$$\bullet \quad \frac{dn_{O^+}}{dt} = K_3 n_O n_e + K_{12} n_{O_2} n_e + K_{13} n_{O_2} n_e + K_{17} n_O n_{Ar^+} - K_{14} n_{O^-} n_{O^+} - K_{15} n_{O^+} n_{O_2} - \frac{A_{eff}}{V} \Gamma_{O^+} \quad (\text{III. 35})$$

$$\bullet \quad \frac{dn_{O_2^+}}{dt} = K_2 n_{O_2} n_e + K_{15} n_{O^+} n_{O_2} + K_{16} n_{O_2} n_{Ar^+} - K_8 n_{O_2^+} n_e - K_9 n_{O_2^+} n_{O^-} - K_{11} n_{O_2^+} n_{O^-} - \frac{A_{eff}}{V} \Gamma_{O_2^+} \quad (\text{III. 36})$$

où le flux à la paroi de l'ion positif i est égal à $\Gamma_i = u_{Bi} n_i$, où u_{Bi} et n_i sont la vitesse de Bohm et la densité de l'espèce i , respectivement. La vitesse de Bohm est une fonction de la température électronique T_e et de la masse ionique m_i : $u_{Bi} = \sqrt{eT_e / m_i}$, où e est la charge élémentaire et T_e est exprimé en eV. Le flux total des espèces négatives (électrons et O^-) à la paroi est égale à celui des espèces positives (Ar^+ , O^+ et O_2^+):

$$A(\Gamma_e + \Gamma_{O^-}) = A_{eff}(\Gamma_{Ar^+} + \Gamma_{O^+} + \Gamma_{O_2^+}) \quad (\text{III. 37})$$

Avec $\Gamma_{O^-} = (1/4)n_{O^-} v_{O^-} \exp(-\Phi/Tg)$, où $v_{O^-} = \sqrt{8k_B T_g / \pi m_O}$ est la vitesse thermique de O^- et Φ est le potentiel égal à $(T_e/2) \log(m_{Ar}/(2\pi m_e))$.

A_{eff} représente la surface effective sur laquelle les ions sont perdus à la paroi [11]:

$$A_{eff} = h_L 2\pi R^2 + h_R 2\pi RL \quad (\text{III. 38})$$

où h_L et h_R sont les ratios des densités au bord et au centre du plasma :

$$h_L = 0,86 \left(3 + \frac{L}{2\lambda_i} \right)^{-1/2} \quad (\text{III. 39})$$

$$h_R = 0,8 \left(4 + \frac{R}{\lambda_i} \right)^{-1/2} \quad (\text{III. 40})$$

Avec $\lambda_i = \sum(n_i \sigma_i)^{-1}$ le libre parcours moyen et σ_i la section efficace totale des collisions ions-neutres ($\sigma_{Ar} = 10^{-18} \text{ m}^2$ et $\sigma_{O} = \sigma_{O_2} = 7,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ [19]).

En régime stationnaire, Γ_{O^-} est négligeable par rapport aux autres flux en raison du fait que les ions négatifs d'oxygène sont piégés dans le volume de plasma par le potentiel positif élevé du plasma par rapport aux parois, et en conséquence le flux d'électrons est égal au flux total des ions positifs.

III.3.2.3. Bilan de puissance

Le bilan de puissance global peut être écrit de la manière suivante [11]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} n_e e T_e \right) = P_{abs} - P_{loss} \quad (\text{III. 41})$$

où P_{abs} et P_{loss} sont les densités de puissance absorbée et dissipée par les électrons, respectivement.

La puissance dissipée par les électrons est essentiellement indépendante de la configuration du réacteur. Il y a deux façons pour les électrons pour dissiper leur énergie: (i) par collisions élastiques et inélastiques dans le volume du plasma, et (ii) en transportant leur énergie cinétique aux parois. L'expression de la dissipation de la puissance est la suivante:

$$P_{loss} = K_1 E_{Ar} n_{Ar} n_e + K_2 E_{O_2} n_{O_2} n_e + K_3 E_O n_O n_e + (e\phi + 2eT_e) \frac{A}{V} \Gamma_{e^-} \quad (\text{III. 42})$$

Les trois premiers termes concernent la perte d'énergie par collisions avec l'argon, collisions avec l'oxygène moléculaire et collisions avec l'oxygène atomique, respectivement. E_n représentant la perte d'énergie par paire électron-ion créée à partir du neutre n est définie comme:

$$E_n = E_{ion} + E_{exc} \frac{K_{exc}}{K_{ion}} + \frac{K_{eln}}{K_{ion}} \frac{3m_e}{M_n} eT_e \quad (\text{III. 43})$$

où E_{ion} est l'énergie d'ionisation, K_{ion} est le coefficient d'ionisation, E_{exc} l'énergie d'excitation, K_{exc} le coefficient d'excitation, K_{eln} la constante de vitesse de diffusion élastique et M_n la masse du neutre n. Nous avons tracé les évolutions de E_{Ar} , E_{O_2} et E_O en fonction de T_e donnée dans [22], et qui ont été calculées en supposant que l'énergie des électrons a une distribution Maxwellienne. Le dernier terme de l'équation (III.42) concerne les pertes d'énergie dues au flux de particules chargées aux parois.

La puissance absorbée par les électrons dépend de la configuration du système. L'impédance de la charge plasma sur la bobine est calculée à partir de la théorie électromagnétique [23]. L'approche permet de calculer l'efficacité du transfert de puissance et d'évaluer la qualité du couplage entre la bobine d'excitation et le plasma. Le courant RF I_{coil} qui circule dans la bobine de cinq spires induit un champ électromagnétique dans la chambre cylindrique, qui lui-même génère le plasma. Le système est alors équivalent à une résistance R_{ind}

en série avec une inductance L_{ind} à travers laquelle le courant I_{coil} circule. Les expressions de ces deux composantes sont [23]:

$$R_{ind} = \frac{2\pi N^2}{L_C \omega \varepsilon_0} \operatorname{Re} \left[\frac{ikR J_1(kR)}{\varepsilon_p J_0(kR)} \right] \quad (\text{III. 44})$$

$$L_{ind} = L_{coil} \left(1 - \frac{R^2}{R_C^2} \right) + \frac{2\pi N^2}{L_C \omega^2 \varepsilon_0} \operatorname{Im} \left[\frac{ikR J_1(kR)}{\varepsilon_p J_0(kR)} \right] \quad (\text{III. 45})$$

Où $k = k_0 \varepsilon_p^{1/2}$, avec $k_0 = \omega/c$, ω la fréquence RF radian et c la vitesse de la lumière. J_1 et J_0 sont les fonctions de Bessel, ε_0 est la permittivité du vide et ε_p est la permittivité complexe du plasma:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega - i\nu_m)} \quad (\text{III. 46})$$

Où $\omega_{pe} = \sqrt{n_e e^2 / m_e \varepsilon_0}$ est la fréquence plasma électronique et ν_m est la fréquence de collisions électrons-neutres. L_{coil} est l'inductance de la bobine qui dépend du rayon R_C et la longueur L_C de la bobine:

$$L_{coil} = \frac{\mu_0 \pi N^2 R_C^2}{L_C} \quad (\text{III. 47})$$

La puissance électronique absorbée par unité de volume est calculée comme suit :

$$P_{abs} = \frac{1}{2V} R_{ind} I_{coil}^2 \quad (\text{III. 48})$$

Une fois que les puissances absorbées et dissipées sont connues, les équations différentielles, qui sont l'équation de bilan de puissance globale et les équations de bilan de particules, sont intégrées numériquement jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. Les grandeurs de sortie de cette intégration sont les densités des espèces et la température des électrons. Les flux de particules au niveau du porte substrat sont alors calculés à partir de ces quantités.

III.3.3. Décharge continue

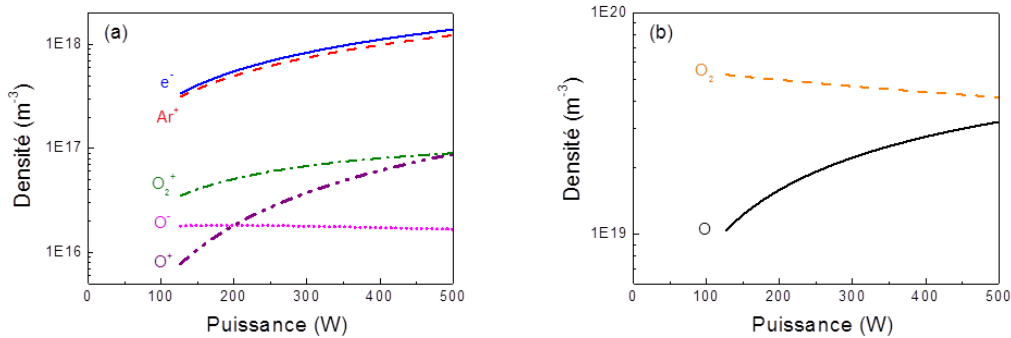


Figure III. 3. Evolution (a) des densités des particules chargées et (b) des densités des espèces neutres d'oxygène en fonction de la puissance plasma pour une pression de 4 Pa et un plasma Ar + 10% O₂.

III.3.3.1. Paramètres plasma

Nous rapportons sur la Figure III. 3 les densités des particules chargées (Figure III. 3.a) et des deux espèces neutres d'oxygène (Figure III. 3.b), en fonction de la puissance de la décharge pour une pression de 4 Pa et 10% O₂. Comme il est bien connu pour les décharges inductives pures [11; 23], le plasma ne peut être maintenu en dessous d'une certaine puissance et c'est pourquoi la puissance la plus faible considérée ici est de 130W.

Toutes les densités d'espèces chargées augmentent avec la puissance à l'exception de la densité des O⁻ qui est presque indépendante de la puissance dans la gamme de puissance explorée, avec une valeur d'environ $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$. La densité électronique varie de $3,4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ à 130W à $1,4 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ à 500W. Puisque Ar⁺ est l'ion dominant, sa densité est très proche de la densité des électrons.

La densité de O₂⁺ est dix fois plus basse que celle de Ar⁺. Celle de O⁺ est négligeable à des puissances faibles mais devient comparable à O₂⁺ à proximité de 500 W lorsque la dissociation devient significative.

En ce qui concerne les espèces neutres d'oxygène (Figure III. 3.b), dans la plage de puissance étudiée, la densité de l'oxygène atomique augmente de 10^{19} m^{-3} à 130 W à $3,2 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ à 500 W et une légère diminution de la densité de l'oxygène moléculaire est observée en raison des réactions de dissociation.

Sur la Figure III. 4, nous présentons l'évolution de l'électronégativité (Figure III. 4.a), et de la température des électrons (Figure III. 4.b) en fonction de la puissance pour une pression de 4 Pa pour quatre fractions différentes d'oxygène (5%, 10%, 15% et 20%). L'électronégativité, définie comme le rapport n_{O}/n_e , diminue lorsque la puissance augmente et lorsque la fraction de O₂ diminue ; ceci en raison de la diminution de la densité de O₂ avec ces deux grandeurs. La décroissance de la densité de n_{O₂} avec la puissance (observée sur la Figure III. 3) est due à l'augmentation de la densité des électrons qui implique une augmentation de la dissociation. L'électronégativité est liée à la température des électrons et c'est pourquoi nous observons la même tendance. La température électronique décroît légèrement avec la puissance pour une concentration donnée de O₂ et une légère augmentation de T_e est observée lorsque la fraction O₂ augmente. Bien que les potentiels d'ionisation de l'oxygène moléculaire et atomique (12,06 eV et 13,61 eV respectivement) soient plus faibles que celle de l'atome d'argon (15,76 eV), le caractère électronégatif du plasma Ar/O₂ explique l'augmentation de T_e avec la fraction de O₂.

Quant à l'influence de la pression sur la température électronique les calculs montrent qu'une augmentation de la pression conduit à une diminution de la température électronique. Par exemple, pour un mélange Ar + 10% O₂ on obtient à 500 W: $T_e = 3,68$ eV à 1,3 Pa (10 mTorr), $T_e = 2,82$ eV à 4 Pa (30 mTorr) et $T_e = 2.28$ eV à 12 Pa (90 mTorr).

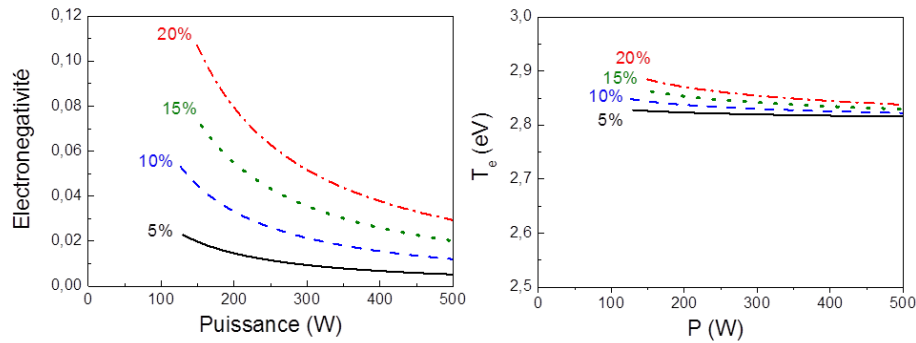


Figure III. 4. Electronégativité (a) et température électronique (b) en fonction de la puissance pour une pression de 4 Pa et pour quatre différents pourcentages de O₂ dans l'argon.

Sur la Figure III. 5, nous rapportons l'évolution de la dissociation de l'oxygène, définie comme le rapport $n_O/2n_{O_2}^0$ en fonction de la fraction de O₂ à 4 Pa (Figure III. 5.a), et en fonction de la pression avec une fraction de 10% O₂ dans l'argon pour deux puissances différentes (200 et 400W).

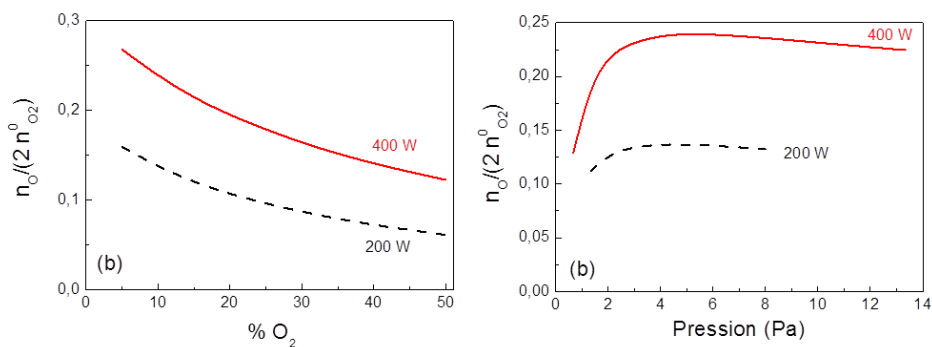


Figure III. 5. Le taux de dissociation de l'oxygène en fonction de la fraction de O₂ dans l'argon à 4 Pa (a) et en fonction de la pression avec 10% O₂ dans l'argon (b) pour deux puissances : 200 W (ligne pointillée) et 400 W (trait plein).

Le taux de dissociation de l'oxygène est compris entre 10 et 30% dans le cas étudié. La dissociation de l'oxygène est plus élevée pour des puissances plus élevées, ce qui peut être attendu. Ceci est une conséquence directe de l'augmentation de la densité électronique avec la puissance (voir Figure III. 3). Pour les deux puissances considérées, nous observons également que la dissociation de l'oxygène diminue avec la fraction de O₂ dans le mélange gazeux. Elle augmente au début avec la pression, pour atteindre un maximum aux environs de 4,5 Pa puis

diminue légèrement. Ces tendances peuvent être expliquées par le bilan d'oxygène atomique. Sous nos conditions, la réaction principale de production de O est la dissociation électronique de O₂ (R6, Table III.1), tandis que la principale voie de perte de O est la recombinaison au niveau des parois (R19, Table III.1) de sorte que la dissociation de l'oxygène peut être exprimée :

$$\alpha \approx 6,86 \times 10^{-15} \frac{\exp(6,29 / T_e) n_e}{K_{19}} \quad (\text{III. 49})$$

où K_{19} est le taux de recombinaison des atomes d'oxygène au niveau des parois, qui ne dépend que de la pression du gaz.

L'utilisation de cette expression simplifiée, nous permet de comprendre facilement les tendances des Figure III. 5 (a) et (b). La dissociation de l'oxygène décroît avec la fraction O₂ car n_e décroît et la température électronique est presque indépendante de la fraction de O₂. L'évolution avec la pression montre deux régimes: la dissociation augmente au début avec la pression, puis elle se stabilise à des pressions plus élevées. Cela est principalement dû aux variations de la densité électronique qui présente la même tendance en fonction de la pression. Cependant, il faut noter que dans ce cas, la température des électrons et K_{19} varient avec la pression. Néanmoins, ces deux quantités diminuent avec la pression de la même manière, de sorte que ces variations s'annulent.

III.3.3.2. Flux des espèces

Le flux des différentes espèces au niveau du substrat est l'un des paramètres importants dans le processus de dépôt. Comme l'a expliqué R. Cebulla et *al.* [24], le rapport entre le flux d'oxygène atomique sur le flux total des ions positifs joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt de ZnO, car il contrôle la croissance et régit la qualité des films.

La relation entre le flux et la densité pour chaque ion présent dans le plasma est $\Gamma_i = h_i u_{Bi} n_i$ tandis que pour les neutres, nous avons [11; 23]:

$$\Gamma_n = (1/4) n_n v_n \quad (\text{III. 50})$$

Où $v_n = \sqrt{(8kT_g / \pi m_n)}$ est la vitesse moyenne des neutres avec T_g exprimée en Kelvin.

Sur la Figure III. 6 (a) nous rapportons l'évolution des flux des ions positifs et de l'oxygène atomique en fonction de la puissance pour une pression du gaz de 4 Pa et 10% de O₂. L'évolution des flux avec la puissance suit celle des densités. Puisque dans notre calcul T_g est constante et T_e ne dépend pratiquement pas de la puissance. Tous les flux augmentent avec la puissance et le flux de Ar⁺ est le flux d'ions positifs dominant. Le flux des ions positifs

d'oxygène est un ordre de grandeur plus faible que celui de Ar^+ . Par exemple, pour une puissance de 400W, $\Gamma_{\text{O}^+} = 4,8 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{\text{O}_2^+} = 4,4 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{\text{Ar}^+} = 4,9 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et le flux des neutres $\Gamma_{\text{O}} = 5,6 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ est environ dix fois plus élevé que le flux des ions. Le flux de O^+ augmente plus vite que celui de O_2^+ et le dépasse à une puissance d'environ 380 W tandis que la densité de O^+ ne dépasse celle de O_2^+ qu'à une puissance supérieure à 500 W.

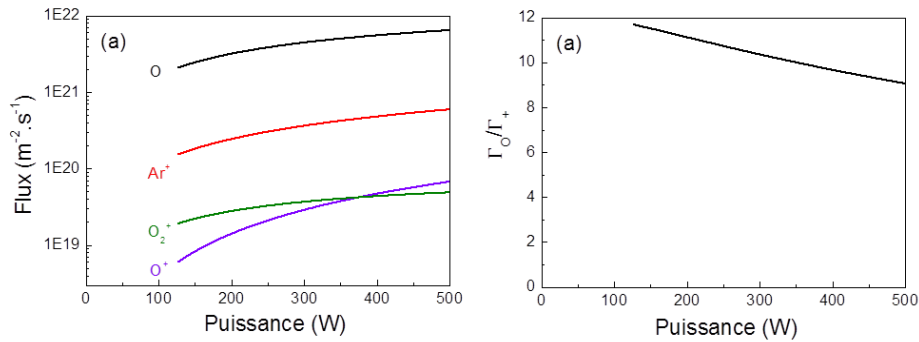


Figure III. 6. Les flux des espèces (a) et le rapport du flux O et le flux total des ions positifs (b) en fonction de la puissance à 4 Pa et 10% de O_2 .

Il est également intéressant de tracer le rapport du flux des neutres sur le flux total des ions positifs Γ_+ comme le montre la Figure III. 6 (b). Sur toute la plage de puissance étudiée, ce rapport diminue de 12 à 8, ce qui est dû principalement à la faible diminution de la température des électrons (voir Figure III. 4). Γ_+ et Γ_{O} sont proportionnels à la densité des électrons mais Γ_{O} n'est pas proportionnel à la puissance en raison de la diminution de la température des électrons (*cf.* équation III.49).

Sur la Figure III. 7 (a), nous présentons les flux de O, Ar^+ , O_2^+ et O^+ en fonction de la fraction de O_2 pour une pression de 4 Pa et une puissance de 400 W. Tous les flux des espèces oxygénées augmentent puis se stabilisent avec la fraction de O_2 tandis que celle de Ar^+ diminue. Quelle que soit la fraction de O_2 , le flux dominant aux parois est celui de l'oxygène atomique. Notons que le flux de O^+ devient presque indépendant de la fraction de O_2 pour des fractions en oxygène proches de 15%, avec une valeur de $6 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$; c'est le flux d'ions positifs minoritaire. Le flux de O_2^+ est environ deux ordres de grandeur inférieur à celui de l'oxygène atomique. L'ion dominant est Ar^+ jusqu'à environ 45% d'oxygène où sa densité devient comparable à celle de l'ion O_2^+ . Sur la Figure III. 7 (c) nous avons rapporté le rapport Γ_{O} sur Γ_+ en fonction de la fraction de O_2 . Ce rapport augmente linéairement de 3 à 50 sur la plage de fraction O_2 étudiée. Cette augmentation est due au fait que le flux de O et le flux de O_2^+ ont des évolutions similaires avec la fraction de O_2 tandis que le flux de Ar^+ diminue.

L'évolution des mêmes quantités avec la pression est présentée sur les Figure III. 7 (b) et Figure III. 7 (d) pour une fraction de O_2 de 10% et une puissance de 400 W. $\Gamma_{O_2^+}$ ne dépend pratiquement pas de la pression, avec une valeur de l'ordre de $4,6 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dans la gamme de pression étudiée, Γ_O augmente avec la pression et varie de $1,5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 1,3 Pa à $1,76 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 13,3 Pa. Γ_{Ar^+} diminue avec la pression tandis que Γ_O augmente au début entre 1,3 Pa et environ 4 Pa, puis diminue légèrement. La diminution Γ_{Ar^+} avec la pression est surtout due à la diminution de la densité de Ar^+ . Compte tenu des variations de flux, le rapport Γ_O/Γ_+ augmente avec la pression, de 2 à 60 dans la gamme de pression étudiée.

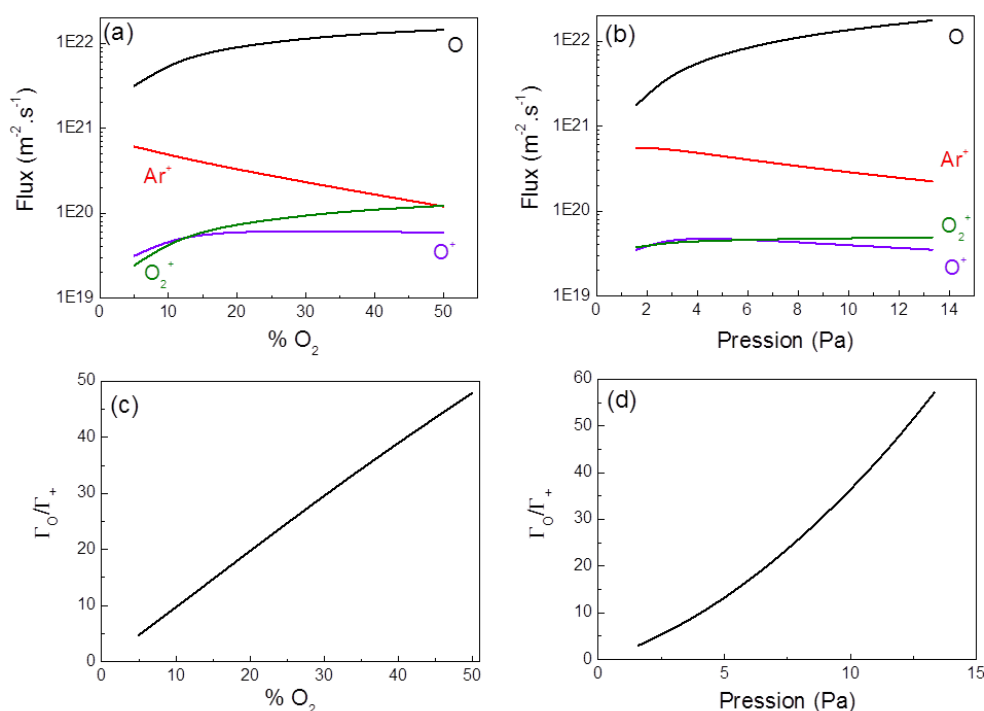


Figure III. 7. Evolution des flux des espèces en fonction de la fraction de O_2 à 4 Pa (a) et en fonction de la pression pour 10% de O_2 dans l'argon (b). Evolution du rapport entre le flux de O et le flux d'ions positifs total en fonction de la fraction de O_2 à 4 Pa (c) et en fonction de la pression pour 10% de O_2 dans l'argon (d). La puissance est de 400 W.

III.3.4. Décharge pulsée

Il existe deux façons de contrôler le rapport du flux des espèces réactives et le flux total des ions positifs: (i) faire varier la pression, la puissance de la décharge et/ou la fraction de O_2 dans l'argon, (ii) pulser la décharge.

Nous décrivons dans cette section le deuxième point, en considérant le cas suivant: 10% de O_2 , une pression de 4 Pa et une puissance de 400 W. Nous désignons par T_{on} et T_{off} le temps pendant lequel le générateur est sous tension et hors tension, respectivement. Le rapport cyclique peut être modifié en faisant varier ces deux grandeurs.

Dans un premier temps, le plasma est allumé jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint (2 ms) et nous suivons l'évolution des paramètres plasma lors de la post-décharge (2 ms). Le cycle est donc égal à un ici.

Sur la Figure III. 8(a) nous présentons l'évolution de la température électronique en fonction du temps. Quand le plasma est ON, nous trouvons les mêmes résultats que dans le cas d'une décharge non pulsée, avec une température électronique de 2,82 eV (Figure III. 4). Et lorsque le plasma est éteint (OFF), T_e passe rapidement à une faible valeur, avec un temps de décroissance inférieur à 0,1 ms. En conséquence, les taux de réactions d'ionisation et d'attachement décroissent très rapidement dans la post-décharge tandis que les taux de recombinaison augmentent. L'évolution des densités présentée sur la Figure III. 8(b) est liée à l'évolution de la température des électrons discutée précédemment. A partir de 2 ms, nous trouvons les résultats de la décharge à l'état d'équilibre de la Figure III. 3. Puis, après la post-décharge, toutes les densités décroissent.

Pour les densités des espèces chargées nous observons une décroissance en deux temps. Les pertes en volume par recombinaisons sont au début beaucoup plus importantes que les pertes en surface du fait que les densités sont toujours élevées, mais après la décroissance initiale rapide, la diffusion aux parois devient le processus de perte dominant, ce qui implique une décroissance plus lente dans la seconde partie de la post-décharge. En ce qui concerne l'oxygène atomique, comme il n'y a pratiquement pas de pertes en volume, nous n'avons pas de décroissance rapide juste après avoir éteint le plasma, et c'est pourquoi la diminution de la densité d'oxygène se fait sur une échelle de temps plus lente que celle des particules chargées. Néanmoins, comme le coefficient de recombinaison de l'oxygène à la paroi est assez élevé (0,16 à 4 Pa), la densité de l'oxygène atomique décroît rapidement.

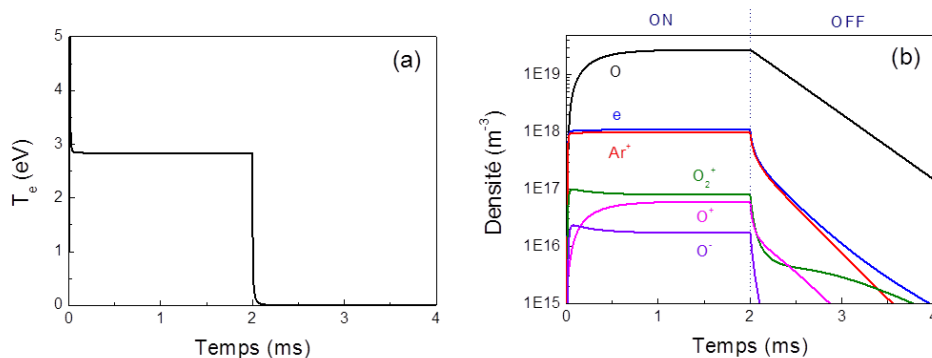


Figure III. 8. Evolution de (a) la température électronique et (b) la densité des espèces en fonction du temps pour une pression de 4 Pa, Ar +10% O₂ et une puissance de 400W.

L'évolution dans le temps des flux est présentée sur la Figure III. 9 et elle est corrélée à l'évolution des densités décrites ci-dessus. Une fois de plus, au bout de 2 ms, on trouve les résultats à l'état d'équilibre (Figure III. 6) avec $\Gamma_{\text{O}} = 5,6 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{\text{Ar}^+} = 4,9 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $\Gamma_{\text{O}^+} \approx \Gamma_{\text{O}_2^+} \approx 4,6 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Le rapport de flux neutre/ion correspondant est de 9,6. Comme pour les densités, au début de la post-décharge, les flux d'ions positifs diminuent beaucoup plus vite que celui de l'oxygène atomique à cause des réactions de recombinaison. En effet, à 0,5 ms dans la post-décharge, les flux d'ions positifs ont été réduits de plus de deux ordres de grandeur alors que le flux d'oxygène atomique a seulement été réduit d'un facteur 4 environ. En conclusion, nous avons une augmentation très significative du rapport $\Gamma_{\text{O}}(t)/\Gamma_{+}(t)$ sur un faible intervalle de temps, à la fin de la post-décharge.

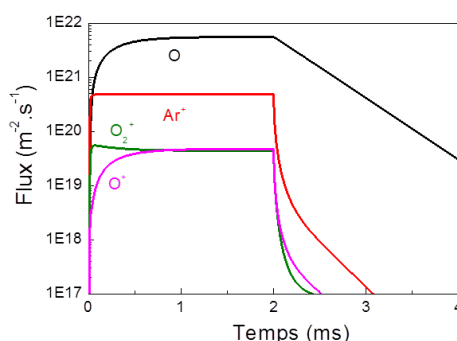


Figure III. 9. Evolution des flux des espèces en fonction du temps pour une pression de 4 Pa, Ar + 10% de O₂ et une puissance de 400 W.

Il est également intéressant d'examiner le rapport des flux moyens dans le temps. Sur la Figure III. 10, nous traçons le rapport des flux moyens dans le temps en fonction de T_{off} . La ligne horizontale en pointillés indique le rapport $\Gamma_{\text{O}}/\Gamma_{+}$ pour un plasma en régime stationnaire (la valeur de 9,6 mentionné ci-dessus). Comme prévu, quelle que soit la durée de la décharge (T_{on}) $\Gamma_{\text{O}}/\Gamma_{+}$ augmente avec T_{off} , i.e. diminue avec le rapport cyclique. La variation du rapport avec T_{off} est plus prononcée à des faibles valeurs de T_{on} car la densité de l'oxygène atomique n'atteint pas l'état stationnaire à des valeurs plus faibles de T_{on} . À partir de $T_{\text{off}} = 0,1 \text{ ms}$ à $T_{\text{off}} = 2 \text{ ms}$, le rapport $\Gamma_{\text{O}}/\Gamma_{+}$ est multiplié par un facteur de 1,4 pour $T_{\text{on}} = 1 \text{ ms}$ et d'un facteur de 3,3 pour $T_{\text{on}} = 0,1 \text{ ms}$. Par conséquent, après avoir coupé l'excitation, en faisant varier le rapport cyclique, nous pouvons contrôler le rapport moyen de flux neutre/ion qui joue un rôle clé dans les propriétés des films. Le rapport moyen peut être varié de manière significative (jusqu'à ~3). De plus, le taux de flux instantané $\Gamma_{\text{O}}(t)/\Gamma_{+}(t)$ peut être très important pendant de brèves périodes de temps.

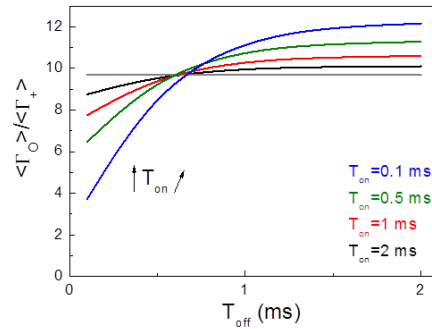


Figure III. 10. Rapport de la moyenne dans le temps des flux en fonction de T_{off} pour quatre valeurs différentes de T_{on} : 0.1 (bleu), 0.5 (vert), 1 (rouge) et 2 ms (noir). La ligne horizontale en gris correspond au rapport des flux à l'état stationnaire. La pression est de 4 Pa, la fraction de O_2 est de 10% et la puissance est 400W.

III.3.5. Conclusion

Nous avons vu que dans les conditions opératoires étudiées (4 Pa, 10% O_2 et quelques centaines de watts), la densité de l'oxygène atomique est de l'ordre de 10^{19} m^{-3} , et l'ion dominant est Ar^+ . La température électronique n'est pas sensible à la puissance de la décharge RF et est de l'ordre de 2,8 eV pour un plasma argon contenant une fraction de 10% O_2 à 4 Pa. A une pression de 20 Pa la température électronique est de l'ordre de 2,1 eV dans les mêmes conditions opératoires. L'électronégativité correspondante est très faible (quelques pour cent). Un paramètre important pour le processus de dépôt est le rapport du flux d'espèces réactives (Γ_O) sur le flux total des ions positifs ($\Gamma_{Ar^+} + \Gamma_{O^+} + \Gamma_{O_2^+}$), qui peut être contrôlé en faisant varier la puissance, la pression et la dilution. Nous observons que ce ratio diminue avec la puissance tandis qu'il augmente avec la fraction de O_2 et la pression. Une autre façon de faire varier Γ_O/Γ_+ est de pulser la décharge. En effet, lors de la mise hors tension, les taux de réaction de production des ions passent rapidement à zéro tandis que les taux de réaction de recombinaison augmentent, ce qui implique une décroissance plus lente pour les espèces neutres que pour les espèces chargées et donc le rapport Γ_O/Γ_+ augmente au cours de la post-décharge. Le rapport neutre/ion est très élevé dans la post-décharge comme le rapport des moyennes temporelles des flux peut aussi augmenter considérablement en faisant varier le rapport cyclique.

Cette étude théorique nous a permis de connaître l'influence des différents paramètres opératoires sur la réactivité du plasma.

Pour suivre l'évolution des espèces dans la décharge plasma nous avons réalisé une étude par spectroscopie d'émission et par sonde électrostatique dite sonde de Langmuir, pour détecter les espèces réactives et en mesurer la concentration en fonction des conditions opératoires.

III.4. Etude par spectroscopie d'émission optique de la décharge plasma.

Nous avons utilisé la spectroscopie d'émission optique pour estimer la température électronique grâce à la méthode Ricard, la température du gaz en utilisant la méthode de Boltzmann et aussi pour suivre l'évolution des espèces réactives avec les paramètres de la décharge plasma en mesurant les intensités des raies d'émission de ces espèces.

III.4.1. Température électronique par la méthode Ricard

III.4.1.1. Descriptif de la méthode

La méthode de Ricard permet d'estimer la température électronique à partir des raies émises par l'azote moléculaire. Elle donne de bons résultats dans le cas d'une excitation par collisions électroniques directes. Cette méthode - développée par André Ricard - consiste à mesurer le rapport de l'intensité de la bande N_2^+ (B) à 391,4 nm et l'intensité de la bande N_2 (C) à 394,3 nm [10].

Le rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ peut être relié à la température électronique par l'intermédiaire de l'abaque représenté sur la Figure III. 11:

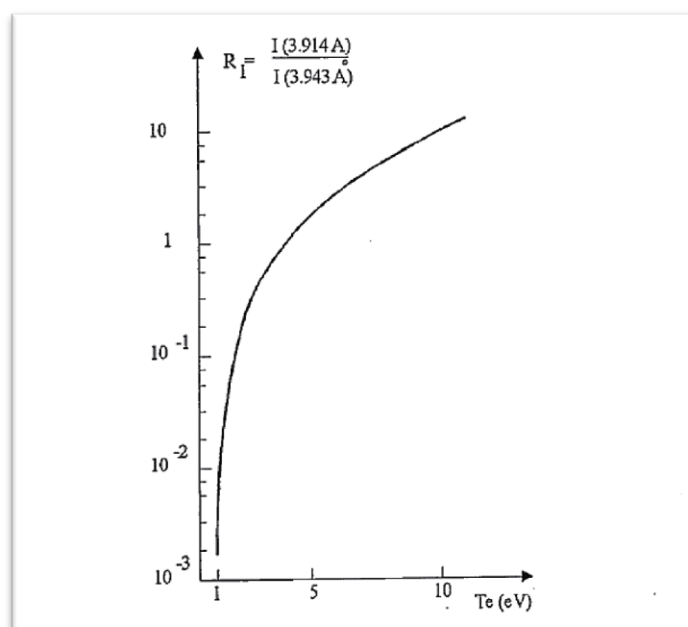
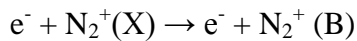
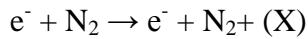


Figure III. 11. Variation du rapport d'intensité des bande N_2^+ 3914 Å et N_2 3943 Å avec la température électronique [10].

La courbe de la Figure III. 11 a été calculée pour une pression d'azote inférieure à 0,2 Torr (26 Pa). Aux pressions plus élevées, il faut tenir compte de deux paramètres supplémentaires [10] :

- Le quenching des états radiatifs N_2^+ (B) et N_2 (C) par collision avec les molécules d'azote.
- L'excitation électronique indirecte qui se produit suivant des mécanismes à plusieurs étapes, du type :



A forte pression, il est donc plus approprié d'utiliser des distributions de Boltzmann des états excités pour en déduire la température d'excitation, qui est égale à la température électronique à l'équilibre thermodynamique local.

Le débit du gaz plasma est maintenu à 100mL/min et la pression totale dans le réacteur à 20 Pa (0,2 mbar) pendant la durée des mesures afin de tenir compte des hypothèses de la méthode.

III.4.1.2. Conditions opératoires

L'acquisition des spectres est effectuée à l'aide d'un monochromateur Acton 500i, de 50 cm de focale, équipé de deux réseaux (1800 traits.mm⁻¹ et 1200 traits.mm⁻¹). La détection est assurée par une caméra CCD (modèle CCD-3000 de Jobin Yvon). La lumière est collectée au moyen d'une fibre optique de 200 µm de diamètre placée perpendiculairement au réacteur. La collimation a été faite en connectant la fibre à un tube en alumine de 100 mm de longueur et 3 mm de diamètre (Figure III. 12). Le système d'acquisition est piloté par ordinateur et les spectres recueillis sont traités et exploités à l'aide du logiciel WinSpec®. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure III. 13. Une lampe à mercure a été utilisée pour calibrer l'appareillage par rapport aux intensités des raies et les longueurs d'ondes d'émission des raies.

Nous avons mesuré la température électronique à trois points différents (à proximité du substrat (A), au centre du plasma (B) et à la sortie de l'injecteur (C)) (Figure III. 14), en variant la puissance de la décharge entre 100 et 600 W. La décharge plasma est toujours générée par le générateur RF (13,56 kHz) en couplage capacitif grâce à 5 spires en cuivre enroulées sur le réacteur tubulaire en quartz de 50 mm de diamètre. Une régulation automatisée du générateur à sa boîte d'accord permet d'avoir une puissance réfléchie nulle.

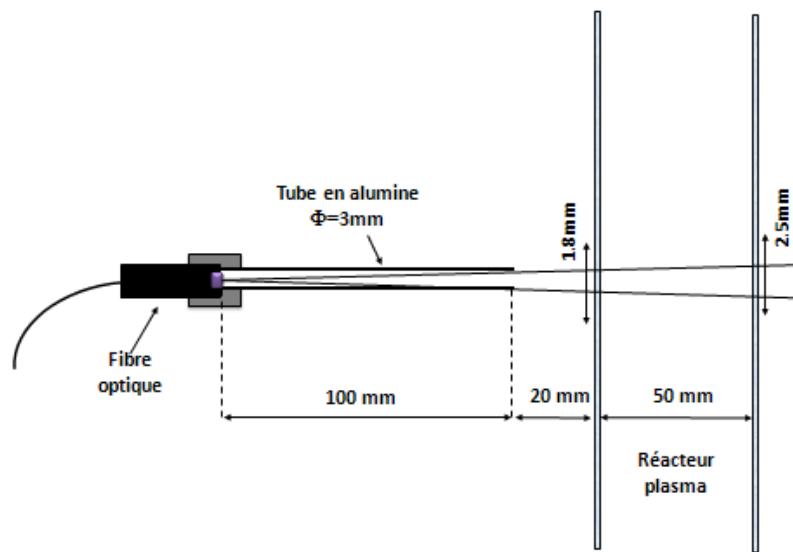


Figure III. 12. Fibre optique et montage de collimation

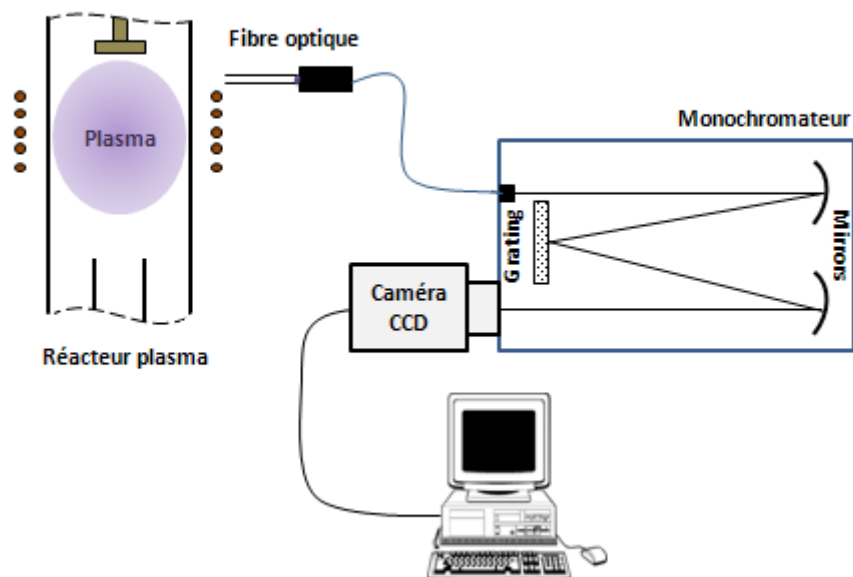


Figure III. 13. Dispositif expérimental pour le diagnostic par spectroscopie d'émission

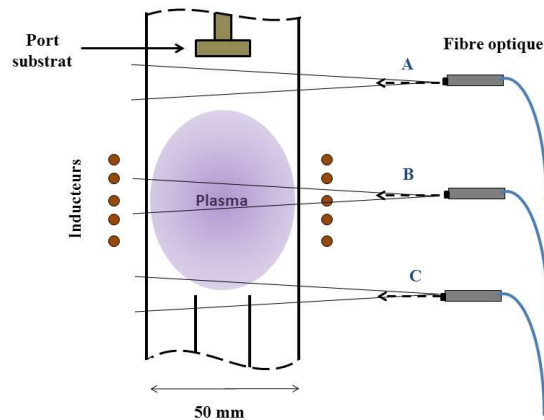


Figure III. 14. Schéma des trois points de mesure dans le réacteur.

Toutes les mesures menées ont été réalisées avec le même montage et les mêmes réglages optiques. Nous avons utilisé un réseau de 1800 traits/min avec un temps d'acquisition de 10 ms en accumulant 20 spectres. L'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre était de 0,250 μm . Les raies d'azote utilisées sont présentées sur la Figure III. 15.

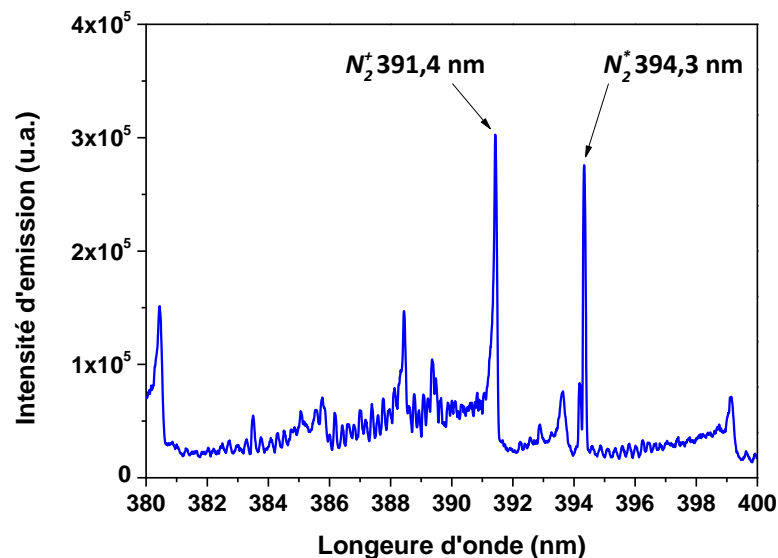


Figure III. 15. Spectre d'émission d'un plasma Ar+1% Azote à une puissance plasma de 300W. Réseau du spectromètre 1800 traits.min⁻¹, acquisition au niveau du porte substrat

Afin de calculer le rapport $I(N_2^+)/I(N_2)$, nous avons utilisé l'intensité nette des raies, qui correspond à la surface sous le pic. Nous avons utilisé le logiciel Fityk® pour calculer la surface sous les pics par un fit gaussien (cf. Figure III. 16). En rapportant le rapport $I(N_2^+)/I(N_2)$ sur

l'abaque de la Figure III. 11, nous avons pu estimer la température électronique du plasma aux trois différents points du réacteur, et l'influence de la puissance sur cette dernière.

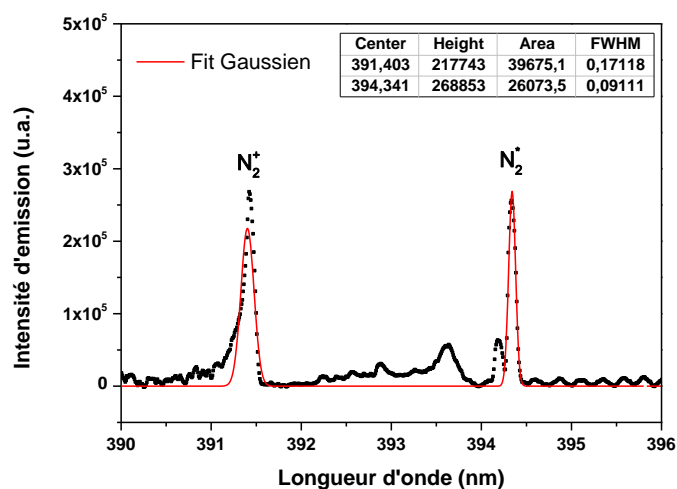


Figure III. 16. Fit gaussien obtenu sous Fytik® pour les raies N_2^+ à 391,4 nm et N_2^* à 394,3 nm.

III.4.1.3. Résultats et interprétations

La Figure III. 17 montre l'évolution de la température électronique à différents endroits du réacteur en fonction de la puissance de la décharge. La température électronique augmente légèrement de 3 à 3,3 eV au niveau du porte substrat avec l'augmentation de la puissance de 100 à 600 W. La T_e à l'extrémité inférieure du plasma (sortie de l'injecteur) est légèrement plus élevée et elle augmente aussi de 3,1 à 3,5 eV avec l'augmentation de la puissance de 100 à 600 W. La température mesurée au centre du plasma est de l'ordre de 3,2 eV et présente une allure constante en fonction de la puissance appliquée.

D'une manière générale, et en considérant l'erreur dans les mesures ($\Delta T_e = 0,3$ eV), la température électronique n'est pas influencée par la puissance de la décharge aux trois points du réacteur et elle est de l'ordre de $3,2 \pm 0,3$ eV. Ces résultats expérimentaux sont assez proches des résultats théoriques obtenus par modélisation.

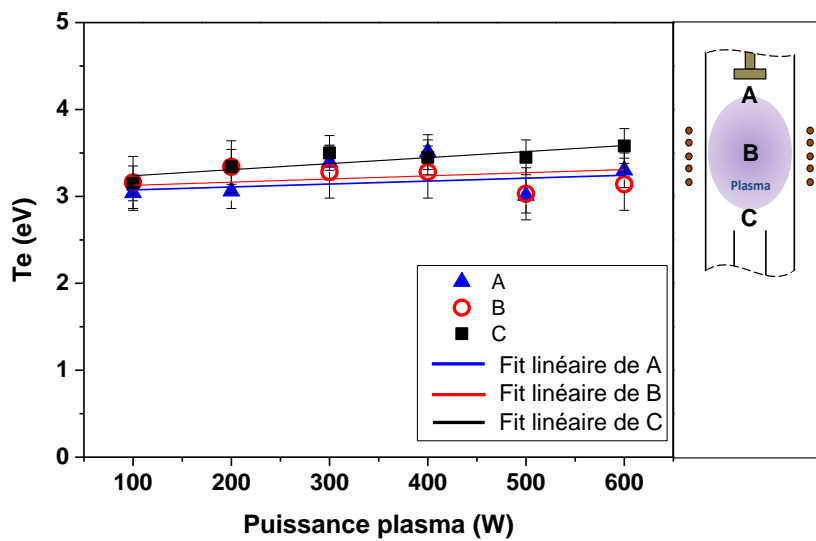


Figure III. 17. Température électronique en fonction de la puissance à trois points différents, A : au niveau du porte substrat, B : au centre du plasma et C : à la sortie de l'injecteur. Plasma Ar + 1% N₂ (100 mL/min) ; Pression= 20 Pa.

III.4.2. Evolution des espèces réactives (Ar et O)

L'oxygène joue un rôle important dans la transformation des nitrates en oxyde. Beaucoup de travaux montrent que la décomposition du précurseur dans ce type de procédés se fait à la fois par impact électronique mais également par réaction avec l'oxygène atomique [25; 26]. Il a été démontré que la présence des radicaux O et OH favorise la transformation des nitrates en oxydes ou Perovskites par augmentation du caractère oxydant de la décharge plasma [27; 28]. Il s'avère donc nécessaire de connaître l'évolution des densités de ces espèces en fonction des paramètres opératoires. La densité de l'oxygène atomique dans un réacteur plasma est fonction de plusieurs paramètres, tels que la pression partielle de l'oxygène, les paramètres de la décharge (tension, courant, fréquence et champ magnétique), le volume et la forme du réacteur et enfin les matériaux en contact avec le plasma (parois, porte substrat et substrat à traiter) [29].

Nous avons suivi l'évolution de l'oxygène atomique et de l'argon excité dans le réacteur en fonction de la puissance de la décharge et le débit des gaz plasma. Pour ce faire, nous avons mesuré l'intensité des raies d'oxygène et d'argon émises entre 775 et 805 nm (O : 777.19, 777.41 et 777.53 nm, Ar : 794.81, 800.61 et 801.47 nm) (Figure III. 18). Nous avons fait varier le pourcentage d'oxygène dans le plasma de 5 à 20% pour un débit total Ar/O₂ de 100 mL/min.

Dans la suite nous avons utilisé la raie O à 777,19 nm, qui représente la raie la plus intense parmi les trois raies de O observées au voisinage de 777 nm.

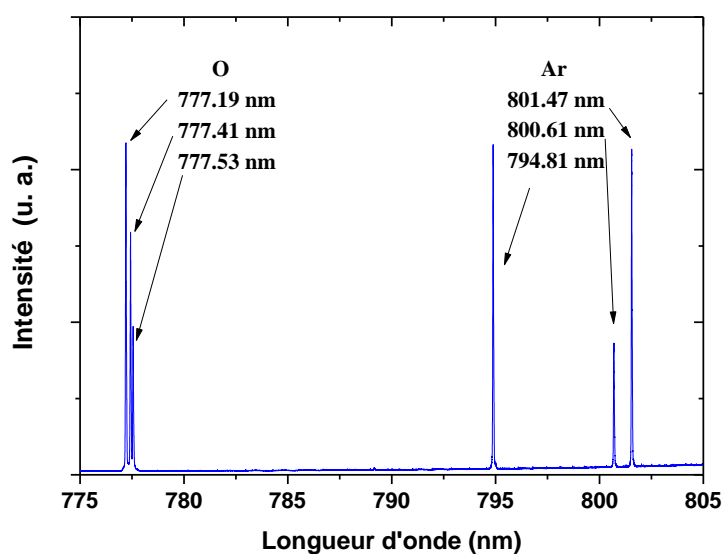


Figure III. 18. Spectre d'émission d'un plasma Ar + 5% O₂ à 200 W au niveau du porte substrat.

Sur la , on rapporte l'intensité de la raie d'oxygène (O 777,19 nm) en fonction du pourcentage d'oxygène dans le plasma Ar/O₂ (100mL/min) à différentes puissances de la décharge. On remarque une nette augmentation de l'intensité de l'oxygène atomique avec la puissance de la décharge. On constate aussi que cette intensité atteint une valeur maximale à un pourcentage d'oxygène de 12% à 200 W, 20% à 300 W, 22% à 400 W et 27% à 500 W.

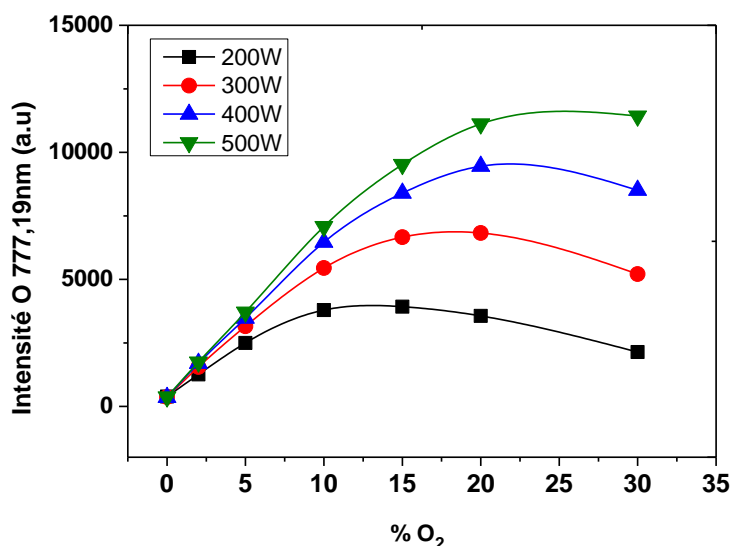
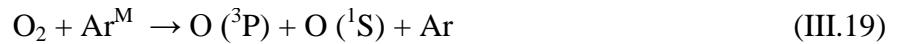


Figure III. 19. Evolution de l'intensité de la raie O 777,19 nm avec la puissance plasma et le pourcentage d'oxygène dans le gaz plasma au niveau du port substrat.

Cela peut être expliqué par la diminution du ratio d'argon, qui joue le rôle d'un réactif. En effet, la plupart des espèces excitées dans un plasma Ar/O₂ basse pression sont produites par

collisions électroniques ou lourd-lourd [5; 8]. Un pourcentage d'argon élevé par rapport à celui de l'oxygène, favorisera la formation de l'oxygène atomique excité par les réactions ci-dessous [5] :



Donc plus le pourcentage d'oxygène augmente ou plus le pourcentage d'argon diminue et moins on favorise la formation de l'oxygène atomique par collisions. On peut estimer que jusqu'à 10% O₂, on est en excès d'argon, au-delà de cette valeur, il faut fournir plus de puissance pour exciter la totalité du mélange gazeux.

L'augmentation de la fraction d'oxygène dans le plasma peut aussi faire diminuer la température électronique [30]. Ceci engendra une diminution de la production des métastables d'argon capables de dissocier l'oxygène.

III.4.2.1. Effet de la distance spires-substrat

Nous avons étudié l'évolution de l'oxygène atomique au niveau du port substrat en fonction de la distance de celui-ci par rapport au plasma. La fibre était focalisée à 1cm du porte substrat, puis nous avons fait varier la distance entre le porte substrat et les spires entre 4 et 10 cm. (Figure III. 20). Nous avons aussi fait varier le pourcentage d'oxygène dans le gaz plasma et la puissance de la décharge.

On constate qu'à faible pourcentage d'oxygène dans le gaz plasma (5 à 10%), l'intensité de l'oxygène atomique diminue en s'éloignant du centre du plasma quel que soit la puissance de la décharge (Figure III. 21 (a) et (b)). L'intensité de l'oxygène diminue d'abord fortement avec la distance puis reste constante. La diminution est d'autant plus forte que la puissance appliquée est élevée. Cela peut être expliqué par la diminution rapide de la densité de puissance le long du réacteur. En effet, cette dernière est plus élevée au centre du plasma et chute très rapidement dès qu'on s'éloigne du centre. Plus on s'éloigne de ces spires plus la densité diminue. Cependant, pour des concentrations plus élevées d'oxygène au-delà de 10% cette tendance commence à disparaître, on constate même, aux puissances faibles, inférieures à 200 W, une légère augmentation de l'intensité d'oxygène lorsqu'on s'éloigne des spires, liée probablement aux réactions de dissociation de l'oxygène en post-décharge et plus particulièrement à faible puissance plasma (200 W) (Figure III. 21 (c) et (d)).

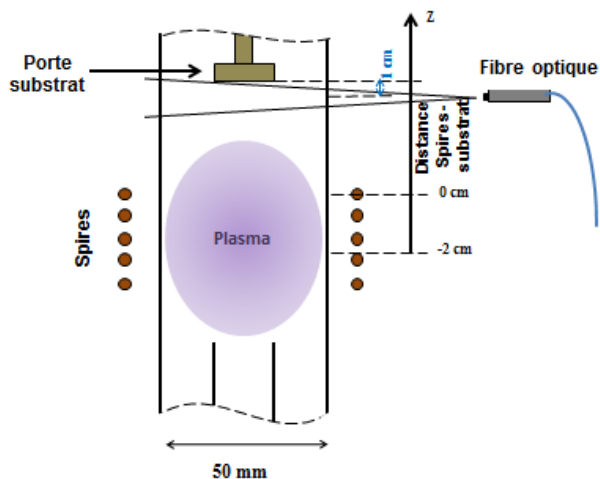


Figure III. 20. Dispositif d'acquisition par spectroscopie en variant la distance entre le centre du plasma et le substrat. La fibre est placée à 1cm du substrat.

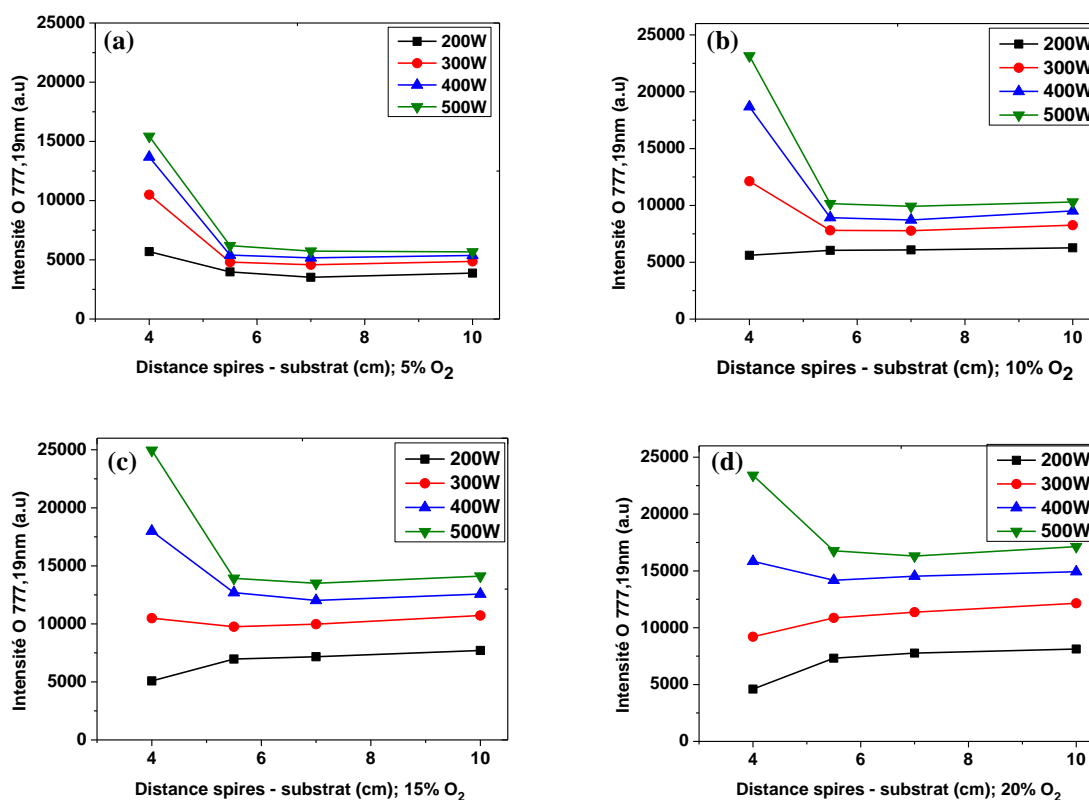


Figure III. 21. Evolution de l'intensité de l'oxygène atomique avec la distance plasma-substrat et la puissance. (a) 5% O₂, (b) 10% O₂, (c) 15% O₂ et (d) 20% O₂.

III.4.2.2. Evolution de l'oxygène atomique par rapport à l'argon

Afin de déterminer l'évolution de l'oxygène atomique par rapport à l'argon, nous avons calculé les rapports des intensités des raies d'oxygène (O 777,19 nm) et d'argon (Ar 801,49 nm) en fonction de la puissance de la décharge RF, le pourcentage de l'oxygène dans le plasma d'argon ainsi que la distance qui sépare le port substrat des spires. Nous avons ajouté le point ($d = -2$ cm), qui correspond au point situé au milieu des spires (le centre du plasma). Les résultats obtenus sont rapportés sur la Figure III. 22.

On remarque que quelque soit la puissance et le pourcentage de O_2 , on a une diminution du rapport I_O/I_{Ar} entre le point (-2 cm) et le point (4 cm), puis ce rapport tend vers une valeur constante entre 5,5 cm et 10 cm. On peut donc conclure que la densité en oxygène atomique est la plus élevée au centre du plasma, puis elle diminue en s'éloignant de ce point jusqu'à atteindre une valeur constante entre 5,5 et 10 cm. On remarque aussi une légère augmentation du rapport I_O/I_{Ar} au point $z=10$ cm pour des pourcentages d'oxygène et puissance élevés (15-20% O_2 , 400-500 W). Cela peut être expliqué par la formation d'un plasma local au niveau du port substrat, lorsque ce dernier est loin des spires (Figure III. 23). Ceci peut provoquer la recombinaison des métastables d'argon ou leur perte aux parois selon la réaction : $Ar^M + \text{paroi} \rightarrow Ar$.

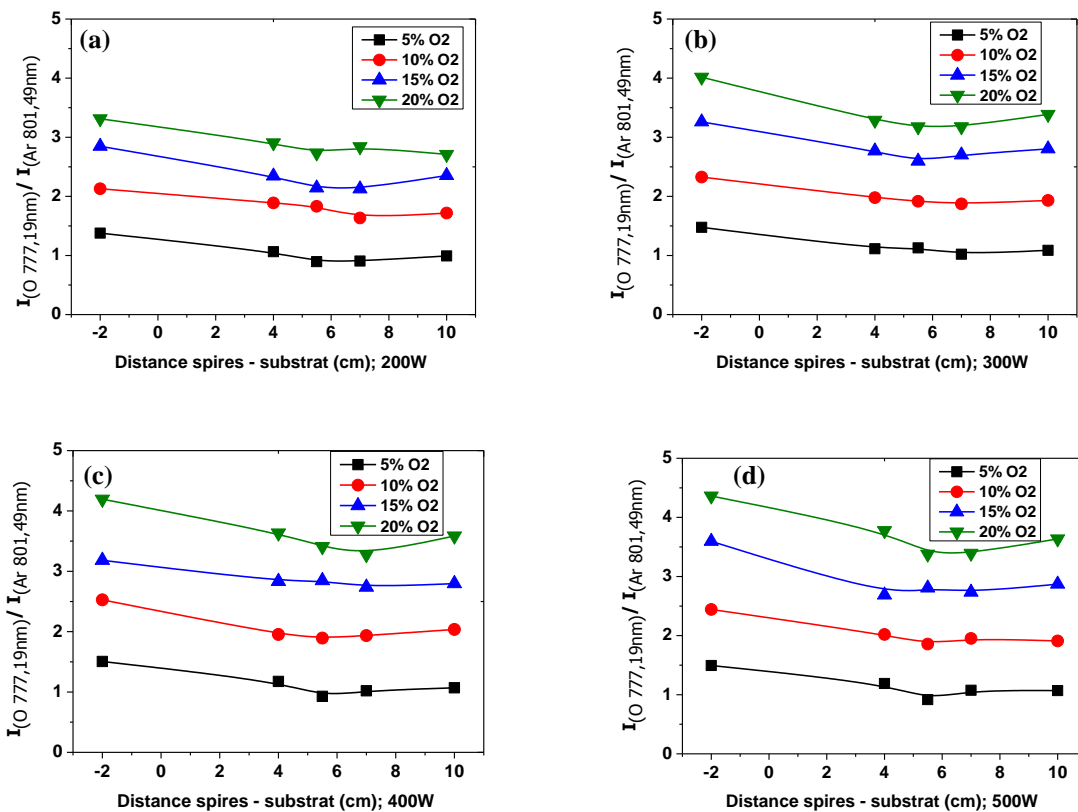


Figure III. 22. Evolution du rapport I_O/I_{Ar} avec la distance substrat-spires (d) et le pourcentage d'oxygène dans le gaz plasma à (a) 200 W, (b) 300 W, (c) 400 W et (d) 500 W.

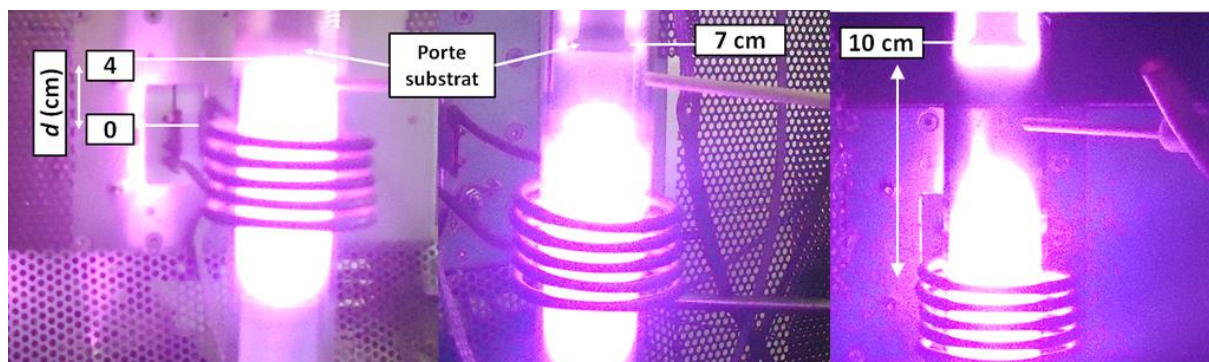


Figure III. 23. Photographie montrant l'allure du plasma en fonction de la distance séparant le porte substrat des spires (d). Plasma d'argon à une puissance de 400 W.

III.4.2.3. Discussions

Nous avons suivi les densités de l'oxygène atomique afin de rendre compte des processus d'ionisation et de dissociation de l'oxygène dans le plasma hors équilibre.

L'augmentation de la teneur en oxygène moléculaire s'accompagne d'une augmentation de la teneur en oxygène atomique qui atteint un maximum à une distance de 4 cm des spires inductives et à des pourcentages de 15-20 % d'oxygène dans le gaz plasma.

Ces résultats nous permettent de voir qu'il existe un optimum de concentration en oxygène, espèce responsable, avec les électrons, des phénomènes de dissociation du précurseur nitré mais également responsable des processus d'oxydation.

III.4.3. Température rotationnelle à partir des bandes rotationnelles de OH°

Le but de cette étude est de remonter à la température du gaz plasma en calculant la température rotationnelle des radicaux OH.

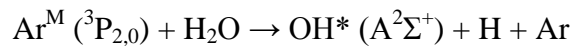
III.4.3.1. Descriptif de la méthode

Nous avons utilisé les raies de la branche Q_2 de la transition ($A^2\Sigma^+ - X^2II$) située entre 308 et 322 nm (Figure III. 24). L'intensité d'une raie de transition $n \rightarrow m$ peut s'exprimer de la manière suivante [31]:

$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h \nu_{nm} \cdot N_0 e^{-E_n/k.T}$$

Où A_{nm} est la probabilité de transition $n \rightarrow m$, h est la constante de Planck ($6,6262 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν_{nm} est le nombre d'onde auquel se produit la transition (cm^{-1}), N_0 est une constante, E_n l'énergie de l'état n (cm^{-1}), k la constante de Boltzmann ($0,695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température de rotation (K). En traçant la courbe $\log(I_{nm}) - \log(A_{nm})$ en fonction de E_n , on obtient une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température de rotation des OH°.

Les métastables de l'argon sont susceptibles de réagir avec H₂O pour former OH° selon la réaction suivante [32; 33] :



Nous allons donc avoir une double distribution de la population rotationnelle des OH°: la 1^{ère} correspond à OH° initial issu de l'excitation de OH par impact électronique direct et la 2^{ème} correspond à OH formé par réaction des métastables d'argon sur la molécule H₂O. Cette double population permet de déterminer donc deux températures de rotation: la première caractéristique de la température du plasma et la seconde caractéristique de la réaction des métastables d'argon sur les molécules de H₂O [32]. La courbe tracée aura donc deux pentes [33] :

- La droite définie par les points correspondant à des valeurs de K inférieures à 6 est caractéristique à la température du gaz. K étant le numéro de raies, défini dans la Table III. 2.
- La droite définie par les points correspondant à des valeurs de K supérieures à 9 est caractéristique de l'action des métastables de l'argon sur la dissociation de l'eau.

Nous avons étudié l'influence de la puissance de la décharge et le pourcentage d'oxygène dans le gaz plasma sur la température rotationnelle. Nous avons aussi suivi cette température au cours de l'injection des gouttelettes de précurseur. L'électrovanne nous permet de contrôler le temps d'admission du précurseur dans le réacteur ainsi que le temps entre chaque injection. Nous avons fixé le temps d'ouverture de la vanne à 0,5 s et le temps de fermeture à 10 s.

Table III. 2. Données spectroscopiques des raies utilisées pour le calcul de la température rotationnelle de OH° [34].

K	ν (cm-1)	λ (nm)	A	E (² Σ)
1	32348,15	309,14	5,30	32474,30
2	32345,55	309,08	11,00	32541,98
3	32345,55	309,08	18,20	32643,45
5	32338,86	309,23	34,40	32947,05
6	32323,96	309,37	42,60	33148,73
7	32304,83	309,55	51,00	33383,26
8	32281,74	309,77	59,30	33650,38
9	32254,86	310,03	67,70	33949,67
10	32224,23	310,33	76,00	34280,64
11	32189,94	310,66	84,20	34642,92
12	32151,97	311,02	92,50	35035,86
13	32110,35	311,43	100,70	35459,02
14	32065,05	311,87	108,90	35911,59
15	32016,08	312,34	117,10	36393,24

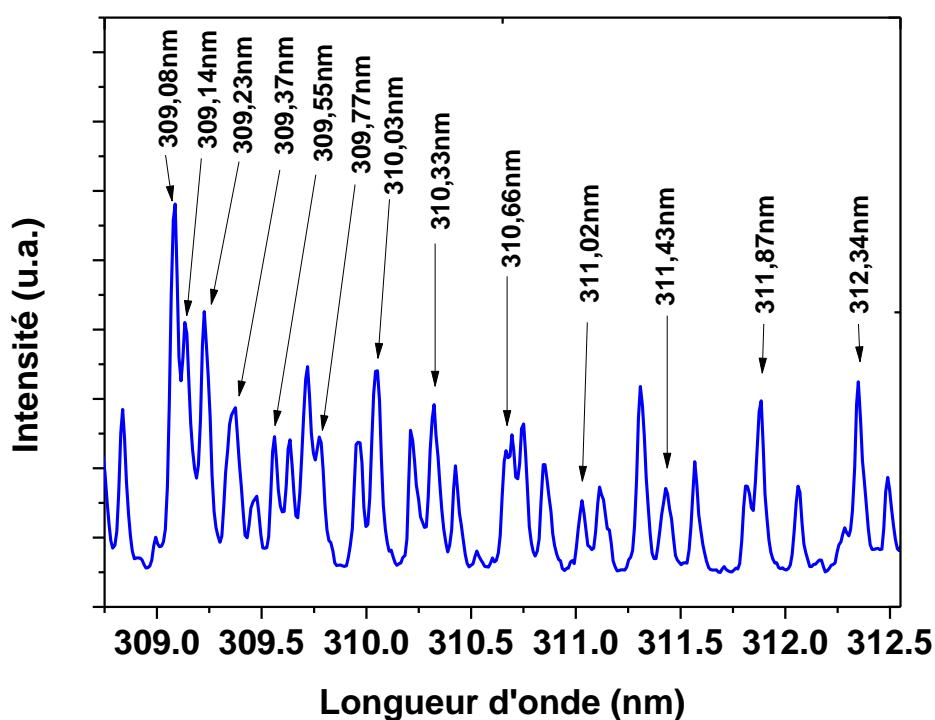


Figure III. 24. Spectre d'émission réalisé sur un plasma d'argon avec injection d'une solution de nitrate de zinc dissous dans de l'eau distillée. Mise en évidence des raies d'émission de la branche Q_2 du système $OH^\circ (A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$. Puissance = 200 W.

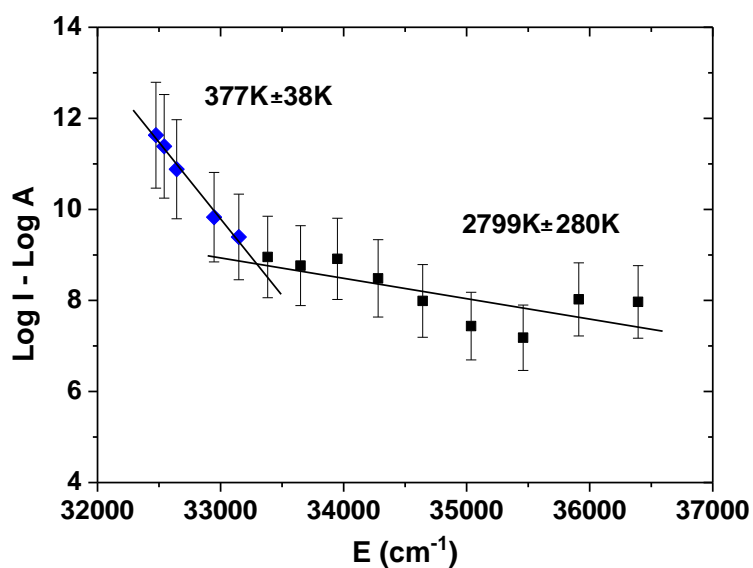


Figure III. 25. Exemple de droite de Boltzmann pour un plasma d'argon à une puissance de 300 W, après injection d'une solution de chlorure de zinc. Les points \blacklozenge correspondent à des valeurs de K inférieures à 6 et les points \blacksquare correspondent à des valeurs de K supérieures à 9.

La Figure III. 25 montre un exemple de tracé de droite de Boltzmann dans le cas d'un plasma d'argon à une puissance de décharge de 300 W. Les pentes des droites de tendance de ces deux groupes de points nous ont permis de calculer la température du gaz, qui est de l'ordre de $377\text{K}\pm 38\text{K}$, ainsi que la température des métastables de l'argon, qui est de l'ordre de $2799\text{K}\pm 280\text{K}$.

III.4.3.2. Evolution de la température du gaz dans le réacteur

Afin de suivre l'évolution de la température du gaz après l'injection dans le réacteur, nous avons fait des acquisitions 5 s après l'injection d'une solution de chlorure de zinc aux trois points du réacteur ; A : au niveau du porte substrat, B : au centre du plasma et C : à la sortie de l'injecteur (Figure III. 14).

La Figure III. 26 montre l'évolution de la température du gaz avec la puissance de la décharge plasma aux trois points de mesures. Les valeurs de la température calculées varient de $370\text{K}\pm 40\text{K}$ à $400\text{K}\pm 40\text{K}$. On remarque qu'à faible puissance (100 W), la température est la même aux trois points de mesure. D'une manière générale et en tenant compte des erreurs de mesures, la température rotationnelle des OH° est constante avec la puissance plasma.

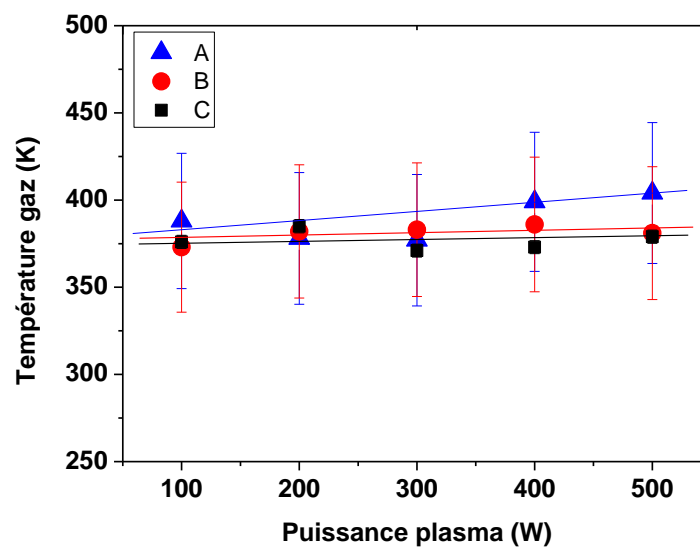


Figure III. 26. Evolution de la température du gaz avec la puissance de la décharge aux trois points du réacteur ; A : au niveau du port substrat, B : au centre du plasma et C : à la sortie de l'injecteur. Plasma 100% Ar, injection d'une solution de chlorures de zinc. Acquisition 5 s après l'injection.

III.4.3.3. Evolution de la température du gaz au cours de l'injection des précurseurs

Il a été difficile d'estimer la température du gaz au début de l'injection. En effet, l'augmentation de la pression qui suit l'injection du précurseur entraîne l'extinction du plasma pendant une fraction de seconde. Il est donc difficile d'observer les bandes rotationnelles des radicaux OH les deux premières secondes qui suivent l'injection.

La Figure III. 27 montre l'évolution de la température du gaz entre deux injections de 0,5 s séparées de 10 secondes. On constate qu'au début du cycle d'injection, la température du gaz est constante pour les quatre puissances ($385\text{K}\pm 40\text{K}$). Elle atteint une valeur maximale ($445\text{K}\pm 45\text{K}$) au milieu du cycle d'injection pour 400 et 500 W puis diminue à la fin du cycle. Dans le cas d'une puissance de 200 et 300 W, la température est constante pendant les 8 secondes qui suivent l'injection puis chute légèrement à la fin du cycle (10 s) à $330\text{K}\pm 30\text{K}$.

On peut déduire de ces mesures que la température du gaz se situe entre $330\text{K}\pm 30\text{K}$ et $445\text{K}\pm 45\text{K}$. D'un point de vue pratique, il sera possible de déposer des oxydes sur des matériaux sensibles à la température.

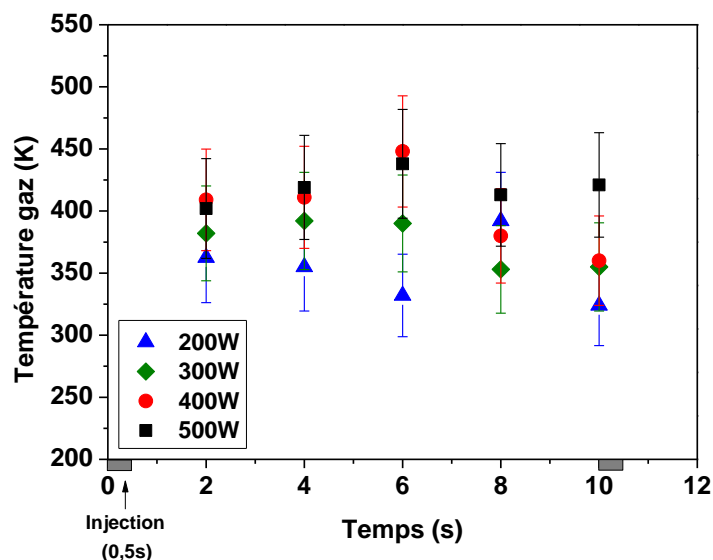


Figure III. 27. Evolution de la température du gaz au cours de l'injection avec la puissance plasma au niveau du porte substrat (point A). Plasma 100% Ar (100 mL/min), Pression 20 Pa et injection d'une solution de chlorure de zinc.

III.5. Etude par Sonde Langmuir de la décharge plasma

La caractérisation par sonde Langmuir est une technique simple et rapide à utiliser, pour déterminer des grandeurs caractéristiques des plasmas tels que le potentiel plasma, la température électronique et la densité des électrons et des ions.

III.5.1. Théorie et principe de fonctionnement d'une sonde électrostatique

Le principe consiste à plonger une électrode conductrice de forme et de taille appropriée dans le plasma ou sa périphérie. La tension de cette l'électrode est variée par rapport à une électrode de référence à l'aide d'une alimentation externe et le courant collecté est mesuré. La réponse courant-tension (I-V) résultant de cette mesure permet de déduire les propriétés ou paramètres du plasma.

La sonde collecte un courant I_S qui varie en fonction de sa polarisation V_S par rapport au potentiel plasma V_P .

Quand $V_S \ll V_P$ le courant collecté par la sonde est négatif

Quand $V_S \gg V_P$ le courant collecté est positif

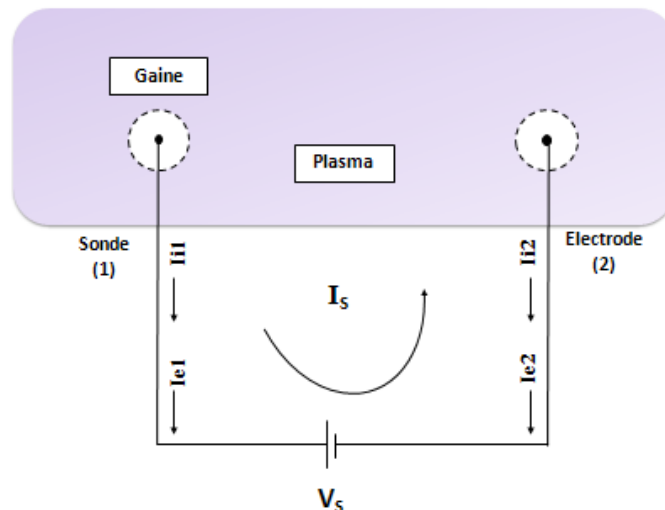


Figure III. 28. Circuit électrique équivalent d'un système de sonde

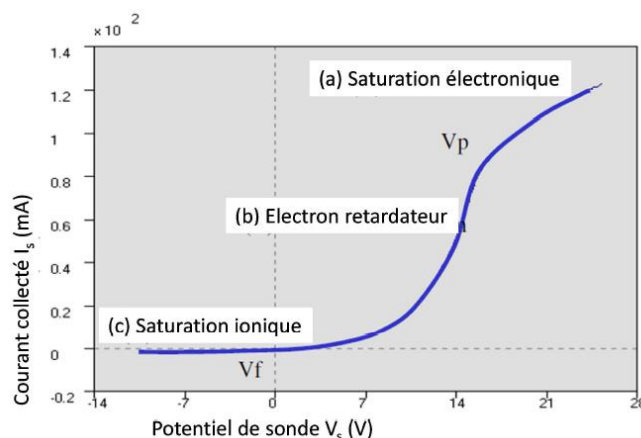


Figure III. 29. Courbe I-V obtenue par la sonde SmartProb

- Zone de saturation ionique : Pour $V_S \ll V_P$ les ions positifs sont attirés vers la sonde fortement négative où ils se neutralisent (création d'une gaine d'ions autour de la sonde), et les électrons sont repoussés à sa proximité. Le courant électronique est négligeable, le courant de sonde correspond au courant ionique I_i . Lorsque V_S croît, les électrons les plus énergétiques franchissent le potentiel induit par la sonde. Ces électrons donnent naissance à un faible courant électronique qui contribue au courant de sonde total.

- Zone de potentiels retardateurs : Dans cette zone, le potentiel de sonde est encore inférieur au potentiel plasma ($V_S < V_P$). Cependant la sonde attire de plus en plus d'électrons de telle manière que le courant de cette dernière est essentiellement un courant électronique.

- Zone de saturation électronique : Pour $V_S > V_P$ les électrons et ions négatifs sont attirés par la sonde. Dans cette zone le courant ionique est négligeable par rapport au courant électronique.

La théorie classique des sondes électrostatiques repose sur deux hypothèses [35]:

- les collisions sont négligeables dans la gaine, mais suffisamment nombreuses dans le plasma pour rendre les populations isotropes.
- la sonde, de dimension petite par rapport aux libres parcours moyens de collisions, collecte et neutralise toute particule chargée qui arrive à sa surface.

Dans les plasmas froids, les électrons et les ions du plasma sont représentés par des populations Maxwelliennes.

III.5.2. Méthodes de détermination des paramètres plasma

La méthode « Dérivée Seconde Zéro » est la méthode de routine utilisée via le logiciel SmartSoft (Scientific Systems) pour déterminer les paramètres plasma à partir d'une courbe I-V. Elle permet de calculer V_p , V_f , T_e et n_e . Un exemple d'une courbe I-V et sa dérivée seconde est donné sur la Figure III. 30.

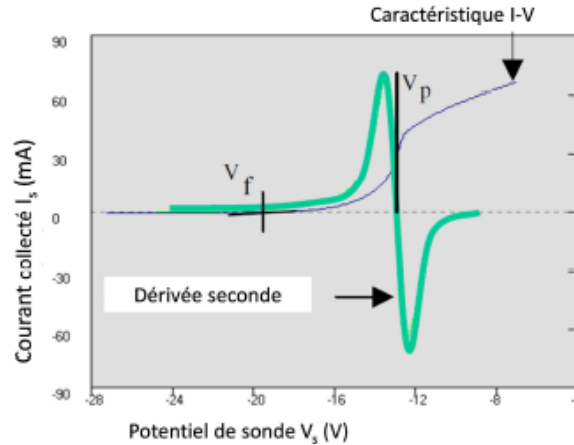


Figure III. 30. Allure d'une courbe I-V (courbe bleue) et sa dérivée seconde (courbe verte)

a. Détermination du potentiel flottant V_f

Lorsque $V_s = V_f$ la sonde repousse les électrons de manière à équilibrer les flux électronique et ionique ; ainsi le courant net est nul à travers la sonde. V_f correspond, sur la Figure III. 30, au potentiel de sonde où le courant est nul.

b. Détermination du potentiel plasma V_p

Le potentiel plasma V_p correspond au potentiel de sonde dans lequel la dérivée seconde de la caractéristique I-V est égale à zéro ($d^2I/dV^2 = 0$; cf. Figure III. 30).

c. Détermination de la température électronique T_e

La température électronique est calculée grâce la relation (III.51)

$$\frac{I(V_p)}{\int_{V_f}^{V_p} I(V)dv} = \frac{1}{kT_e} \quad (\text{III. 51})$$

d. Détermination de la densité électronique n_e

La densité électronique n_e est déterminée grâce à la relation ci-dessous:

$$n_e = \frac{I(V_p)}{A_p} \left(\frac{2\pi m_e}{e^2 kT_e} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 52})$$

Avec $I(V_p)$ le courant mesuré au potentiel plasma, m_e la masse de l'électron, e la charge électronique, k la constante de Boltzmann et A_p l'aire de la sonde.

e. Détermination de la densité ionique n_{i+}

Pour la détermination de n_{i+} le logiciel SmartProbe utilise une autre méthode d'analyse « Intersecting Slope » (Scientific Systems) basée sur l'équation suivante :

$$n_{i+} = \frac{I_{0+}}{A_p} \left(\frac{2\pi m_+}{e^2 k T_e} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 53})$$

Avec I_{0+} le courant ionique thermique.

Le principe de ces équations est donné dans l'annexe A.III.1.

III.5.3. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé une sonde Langmuir de marque SmartProbe™ de chez Scientific Systems. Dans notre cas, la sonde en tungstène est de géométrie cylindrique de 0,4 mm de diamètre et 10 mm de longueur exposé au plasma. La sonde a été introduite par le haut du réacteur à la place du porte substrat. Un schéma du dispositif est présenté sur la Figure III. 31. Le système est relié à un ordinateur et un logiciel « SmartSoft » permet la détermination des paramètres plasma à partir de la caractéristique I-V enregistrée.

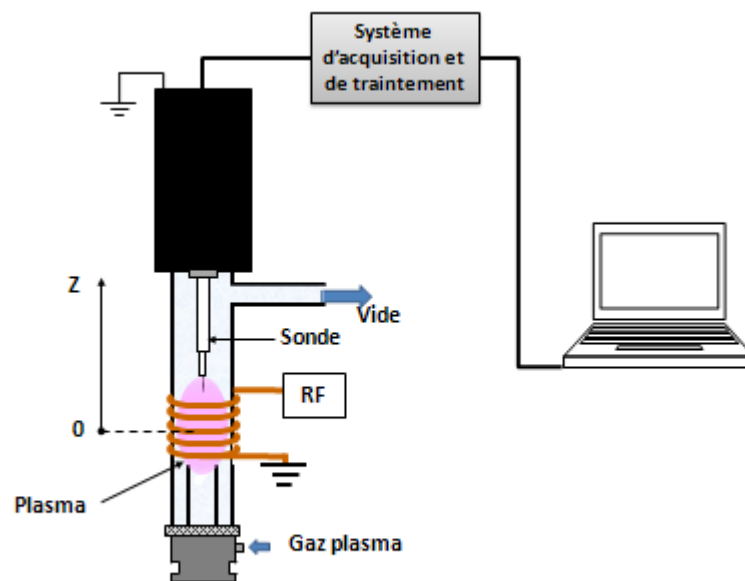


Figure III. 31. Schéma de la sonde SmartProbe couplée au réacteur Spray Plasma

III.5.4. Difficultés liées à nos conditions opératoires

Rappelons que la sonde est montée à la place du porte substrat. Le chemin parcouru par la sonde est schématisé sur la Figure III. 32. Les acquisitions de caractéristique I-V sont réalisées

tous les 5 mm depuis le centre du plasma (position à 0 cm) jusqu'à l'extrémité supérieure du tube en quartz (position à 12 cm).

Dans le cas d'un système de sonde simple, ce qui est notre cas (sonde + électrode de référence), le potentiel entre le plasma et la sonde (électrode 2) peut varier sans affecter le potentiel entre le plasma et l'électrode de référence (électrode 1). Cela revient à dire que le potentiel de l'électrode V_{S1} suit la variation du potentiel de la sonde V_S sans affecter le potentiel plasma V_P [36]. Ce qui implique que $V_{S1} + V_S = V_P$ d'après la loi de Kirchhoff d'un circuit électrique équivalent d'un système de sonde [36] (Figure III. 28).

Si la surface de l'électrode de référence A_{S2} est suffisamment grande par rapport à la surface de la sonde A_{S1} , le courant ionique I_{i2} collecté par l'électrode de référence peut alors excéder le courant électronique I_{e1} collecté par la sonde (cf : Figure III. 28), et cela même quand la sonde se trouve au potentiel plasma ($V_{S1}=0$). Il est alors possible de faire varier le potentiel de sonde V_S sans changer de manière significative le potentiel présent sur l'électrode de référence par rapport au potentiel plasma et obtenir une saturation ionique et électronique complète.

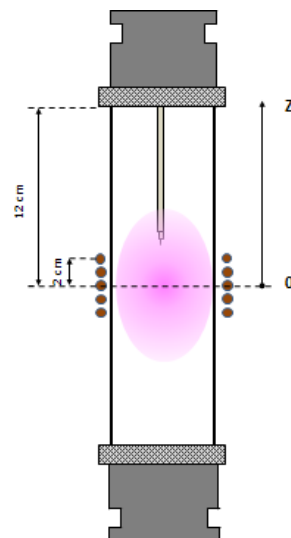


Figure III. 32. Schéma montrant le parcours de la sonde du centre du plasma (0 cm) jusqu'à l'extrémité supérieure du réacteur (~12 cm).

Swift et Schwar [37], montrent que le rapport des surfaces de la sonde et de l'électrode de référence, dépend des conditions de la décharge. C'est-à-dire de la masse des ions et des températures ionique et électronique. Dans le cas d'une température ionique de 1000K, une température électronique de 2eV et un potentiel flottant de 3 V, le rapport des surfaces s'écrit :

$$\frac{A_{S2}}{A_{S1}} \geq 30 \left(\frac{m_i}{m_e} \right)^{1/2}$$

Dans le cas de l'argon, le rapport de surfaces nécessaire pour atteindre la saturation électronique est de 8000. P. Chabert et N. Braithwaite [23] suggèrent quant à eux que ce rapport doit être de l'ordre de 1000 pour un plasma d'argon à 5 Pa.

Notre dispositif expérimental ne possède pas de parois métalliques en contact direct avec le plasma puisque le corps du réacteur est en quartz sauf les extrémités inférieures et supérieures qui sont en inox. Le rapport de surfaces entre notre sonde et l'électrode de référence est assez faible dans notre cas, il est donc difficile d'évacuer tout le courant ionique et atteindre la saturation électronique. De ce fait, les températures et densités électroniques mesurés sont inexploitable.

III.5.5. Résultats et interprétations

III.5.5.1. Profil des paramètres plasma dans l'argon pur

L'évolution de la densité ionique dans le cas d'un plasma d'argon est représentée sur la Figure III. 33. Nous avons étudié les cas de quatre puissances plasma : 50, 100, 150 et 200 W. On remarque que pour les quatre puissances, la densité des ions diminue avec la distance par rapport au centre plasma pour atteindre une valeur constante de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} entre 7 et 10 cm. La densité augmente aussi avec la puissance de la décharge RF, elle passe par exemple de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à 50 W à $1,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ à 200 W dans le cas d'une distance de 2 cm et de $5,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à 50 W à $3,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à 200 W dans le cas d'une distance de 4 cm.

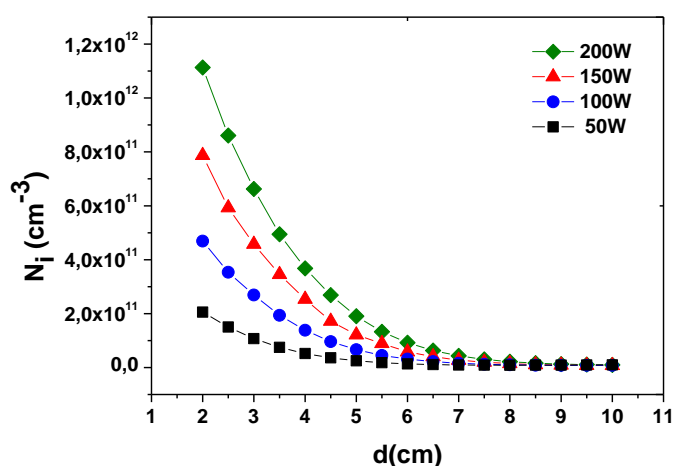


Figure III. 33. Profil de la densité ionique entre 2 et 10 cm du centre plasma pour quatre puissances différentes d'un plasma d'argon.

III.5.5.2. Effet de la puissance de la décharge:

L'évolution de la densité des ions (N_i) avec la puissance de la décharge est représentée sur la Figure III. 34. On constate une légère augmentation de N_i entre 50 et 250 W ($1,7 \times 10^{10}$ à $3,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Mais à partir de 300 W, cette augmentation devient plus nette ($4,13 \times 10^{10}$ à $1,1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), ce qui peut être due à la nette augmentation du volume plasma pour des puissances supérieures à 200 W (cf. Figure III. 35).

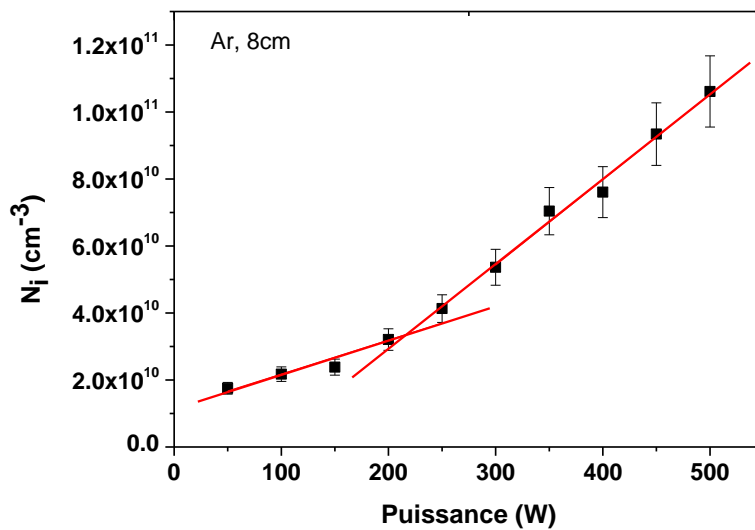


Figure III. 34. Evolution de la densité ionique (N_i) avec la puissance de la décharge plasma dans le cas d'un plasma d'argon à une distance de 8 cm du centre.

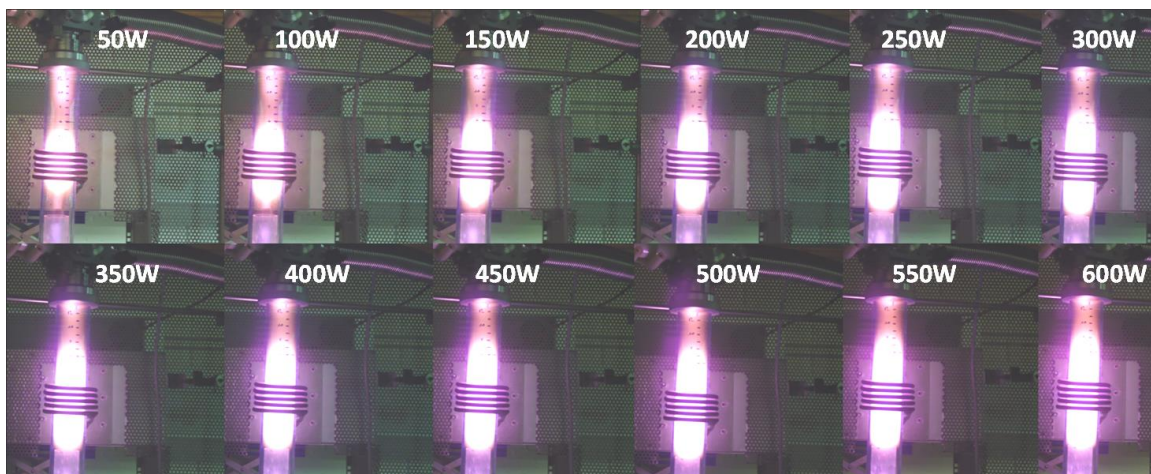


Figure III. 35. Images montrant l'évolution du volume plasma avec la puissance de la décharge.

III.5.5.3. Effet de l'oxygène:

Afin de voir l'influence de l'oxygène sur les paramètres plasma, nous avons fait varier son pourcentage dans l'argon de 0 à 25%, tout en gardant un débit total constant de 100 mL/min et une puissance de 200 W. Sur la Figure III. 36, nous rapportons l'évolution de la densité des ions argon (ions majoritaires) dans le réacteur avec le pourcentage de O₂ dans le gaz plasma pour une puissance de 200 W. Plus le pourcentage de O₂ dans l'argon augmente plus la densité ionique diminue quel que soit la position dans le réacteur. Pour un plasma contenant 25% en oxygène, la densité des ions reste constante tout le long du recteur. Pour des quantités inférieures à 25%, N_i diminue avec la distance par rapport au centre plasma.

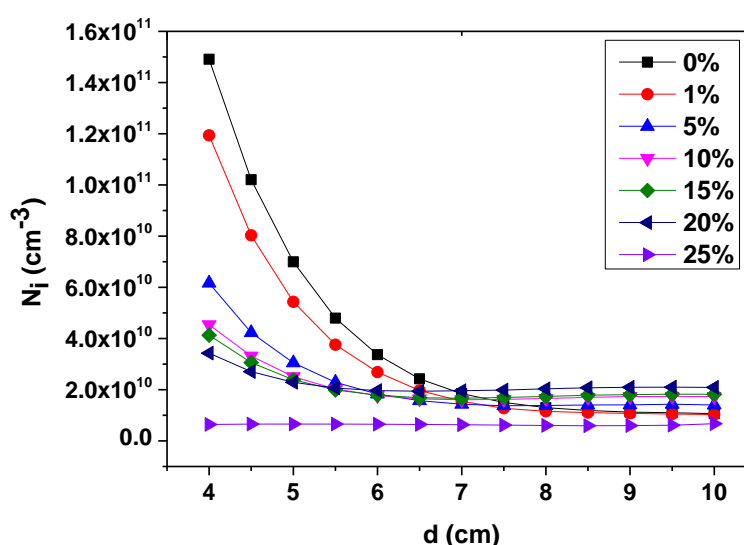


Figure III. 36. Evolution de la densité ionique des Ar⁺ dans le réacteur avec le pourcentage d'oxygène dans le gaz plasma. Débit total 100mL/min et puissance de la décharge de 200W.

III.5.5.4. Effet de la pression:

Nous avons vu par modélisation que la pression dans le réacteur influence les paramètres plasma. Nous avons étudié l'influence de cette dernière sur la densité des ions Ar⁺ en faisant varier le débit total du mélange gazeux de 5 à 200 mL/min et ainsi faire varier la pression totale dans le réacteur. Nous avons étudié les cas d'un plasma d'argon contenant 10% de O₂ à une puissance de 200 W. Les mesures ont été faites à une distance de 4 cm des spires. Les résultats sont reportés avec les résultats obtenus par modélisation sur la Figure III. 37. On remarque que la densité des ions Ar⁺ diminue de 1,6 × 10¹¹ cm⁻³ à 10¹¹ cm⁻³ avec l'augmentation de la pression de 0,05 mbar à 0,35 mbar. La même tendance a été observée par modélisation mais avec des valeurs de densité trois fois plus élevées que les résultats expérimentaux.

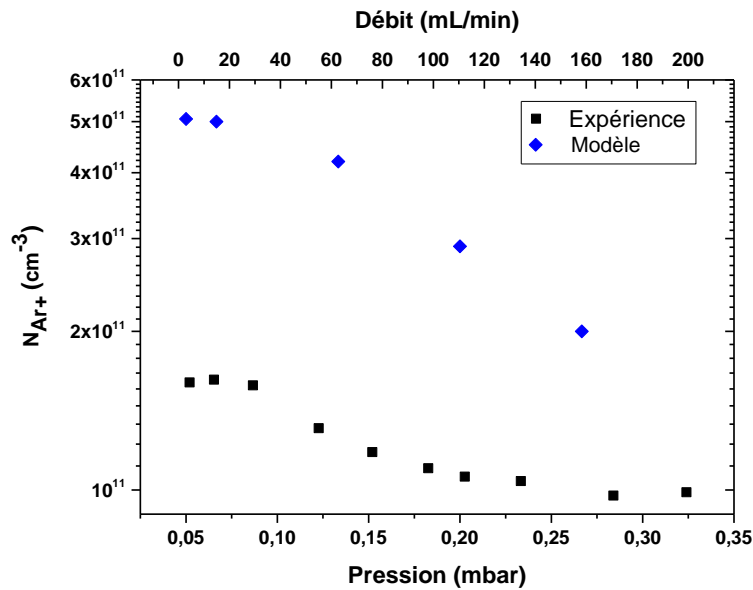


Figure III. 37. Evolution de la densité ionique des Ar^+ dans le réacteur avec la pression. Débit total 100 mL/min ($\text{Ar}+10\%\text{O}_2$), puissance de la décharge 200 W ($d_{\text{spires-substrat}} = 4$ cm dans les mesures expérimentales).

III.6. Comparaison modèle/expériences et conclusions

Nous avons mesuré par sonde de Langmuir la densité ionique du plasma en fonction des paramètres opératoires. La densité ionique correspond ici à la densité des ions Ar^+ puisqu'il s'agit de l'ion majoritaire dans le plasma Ar/O_2 étant donné le faible pourcentage de O_2 avec lequel nous travaillons. Nous avons vu grâce à la modélisation que toutes les densités des espèces (à l'exception de O^-) augmentent avec la puissance de la décharge. Nous avons pu confirmer ce résultat expérimentalement pour les ions Ar^+ , leur densité augmentant d'un facteur dix avec l'augmentation de la puissance de la décharge plasma de 100 à 500 W. Lorsque l'on ajoute une fraction d'oxygène au gaz plasma, la densité ionique mesurée par sonde de Langmuir pour une puissance de 200 W, diminue de $1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à $6,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour une augmentation de la fraction de O_2 de 0 à 25%. La même tendance a été prédite par le modèle global, le flux des ions Ar^+ diminuant avec la fraction de O_2 .

Les mesures par OES nous ont permis d'étudier l'évolution des espèces réactives dans le réacteur. Nous avons pu déterminer la distance optimale pour laquelle nous avons une forte intensité des raies d'oxygène par rapport aux ions Ar^+ . Cette distance est comprise entre 2 et 5,5 cm. Nous avons pu aussi estimer la température électronique, qui est de l'ordre de $(3,3 \pm 0,3)$ eV pour un plasma d'argon à une puissance de 300 W et une pression de 20 Pa. Par modélisation, cette température est de l'ordre de 2,1 eV dans les mêmes conditions (Annexe A.III.4).

Nous avons pu démontrer par modélisation et expérimentalement, que la température électronique n'est que peu influencée par la puissance de la décharge plasma dans nos conditions expérimentales. En revanche, la pression dans le réacteur joue sur cette dernière. En effet, T_e diminue avec l'augmentation de la pression. Ceci est dû à l'augmentation des collisions avec la pression, ce qui entraîne une diminution des pertes par diffusion des particules. Même constat pour la densité des ions Ar^+ qui diminue avec l'augmentation de la pression.

Nous avons vu dans les résultats de modélisation que l'augmentation de la teneur en oxygène provoque une augmentation des densités des espèces clés des processus d'oxydation de molécules, ces espèces étant O_2^+ , O^+ et O . Une présence importante de ces espèces permettra de favoriser l'oxydation du zinc et donc la formation des couches de ZnO . Cependant, les résultats expérimentaux par OES nous indiquent qu'il existe un optimum de la fraction de dioxygène pour avoir un maximum d'espèces atomiques et ionisées d'oxygène dans le plasma.

Grâce à la mesure de la température rotationnelle des radicaux OH , nous avons pu estimer la température du gaz plasma dans le réacteur. Cette dernière ne varie pas avec la puissance de la décharge plasma et est de l'ordre de $400\text{K} \pm 40\text{K}$. Ce résultat peut être intéressant dans le cas d'utilisation de substrats sensibles aux hautes températures tels que les polymères.

Annexes chapitre III

A.III.1. Théorie d'une sonde électrostatique

La densité de courant électronique s'écrit :

$$j_e = e \int f(\vec{v}) \vec{v} n d^3v \quad (\text{III. 54})$$

Où \vec{n} est la normale à la surface de la sonde, \vec{v} la vitesse et $f(\vec{v})$ la fonction de distribution des électrons du plasma supposé à l'équilibre thermodynamique (fonction de distribution Maxwellienne) et qui s'écrit :

$$f(\vec{v}) = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi kT_e} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_e v^2}{2kT_e} \right) \quad (\text{III. 55})$$

Où m_e , n_e et T_e sont respectivement la masse, la densité et la température des électrons.

La sonde perpendiculaire à l'axe x, collecte les électrons dont la vitesse v_x , dirigée vers la sonde est supérieure à la valeur :

$$v_{\min} = \left(\frac{2e|V|}{m_e} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 56})$$

Où $V = V_s - V_p \leq 0$

La densité de courant peut alors être réécrite de la façon suivante :

$$j_e = \int_{v_{\min}}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) v_x dv_x dv_y dv_z \quad (\text{III. 57})$$

Ou bien en utilisant la fonction de distribution en énergie :

$$j_e = \frac{2\pi e}{m_e^2} \int_{-eV}^{+\infty} \varepsilon f(\varepsilon) \left[1 + \frac{eV}{\varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III. 58})$$

Où $\varepsilon = m_e v^2 / 2$.

On aura donc sur la surface A_p de la sonde et pour $V_s \leq V_p$ le courant électronique suivant :

$$I_e = A_p n_e e \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{eV}{kT_e} \right) \quad (\text{III. 59})$$

Dans le cas où $V_s = V_p$, on obtient le courant de saturation électronique donné par :

$$I_{se} = A_p n_e e \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 60})$$

Le courant de saturation doit être théoriquement constant à partir de $V_s=V_p$ et sur toute la zone de saturation électronique. Mais expérimentalement, cette portion est rarement horizontale du fait de la croissance de la gaine d'électrons autour de la sonde.

Le courant de saturation doit être théoriquement constant à partir de $V_s=V_p$ et sur toute la zone de saturation électronique. Mais expérimentalement, cette portion est rarement horizontale du fait de la croissance de la gaine d'électrons autour de la sonde.

Deux théories ont été établies pour palier à ce problème :

a. Théorie « Orbital Motion Limited »

Dans le cas où la gaine n'est pas très petite par rapport au rayon de la sonde, l'effet des trajectoires des particules doit être considéré. Mott-Smith et Langmuir [38] ont étudié le cas de l'attraction de particules à l'entrée de la gaine avec une distribution Maxwellienne. Leur modèle est connu sous le nom de modèle OML (Orbital Motion Limited) dans lequel le courant collecté est limité par le moment angulaire des ions dont la trajectoire est une orbite autour de la sonde cylindrique. Cette approche requiert que les ions au-delà de la gaine aient une distribution Maxwellienne ou un potentiel $V(r)$ autour de la sonde dont la variation est lente de telle sorte qu'il n'y a pas de rayon critique entre la surface de la sonde et l'infini à l'intérieur duquel tous les ions sont captés. Cette condition n'est jamais vraiment respectée. Le courant OML à une sonde cylindrique est donné par :

$$I_i = A_p j_r \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \chi^{1/2} + e^\chi \left(1 - \text{erf} \left(\chi^{1/2} \right) \right) \right] \quad (\text{III. 61})$$

Où A_p est la surface de la sonde, χ la tension normalisée

$$\chi = - \frac{e(V - V_p)}{k_B T_i} \quad (\text{III. 62})$$

et j_r le courant ionique aléatoire

$$j_r = \frac{1}{4} n_i e \sqrt{\frac{8k_B T_i}{\pi m_i}} \quad (\text{III. 63})$$

Pour $\chi \gg 1$ (tension élevée ou température faible) on obtient :

$$I_i = A_p n_i e \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left(- \frac{e(V - V_p)}{m_i} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 64})$$

Donc pour la théorie OML on peut écrire l'équation du courant comme suit :

$$I_i^2 = A_p^2 n_i^2 e^2 \frac{2}{\pi^2} \left(-\frac{e(V - V_p)}{m_i} \right) \quad (\text{III. 65})$$

b. La théorie Allen, Boyd et Reynolds

Du fait des restrictions des hypothèses de la théorie OML, plusieurs chercheurs ont contribué au développement de modèles plus sophistiqués. Allen, Boyd et Reynolds [39] ont présentés un modèle relativement simple pour les sondes sphériques dans lequel les ions sont froids ($T_i = 0$) et leur déplacement est radial. Chen [40] avait étendu cet approche au cas d'une sonde cylindrique et la théorie est connue sous le nom de la théorie de sonde à mouvement radial (radial-motion probe theory). Les électrons sont supposés Maxwelliens de telle sorte que leur distribution spatiale est décrite par le facteur de Boltzman. Les ions arrivent de l'infini et sont accélérés radialement par le champ électrique qui entoure la sonde. L'équation de Poisson qui en découle, pour la sonde sphérique, devient:

$$\frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\chi}{d\xi} \right) + \xi^2 \exp(-\chi) - J \chi^{-1/2} = 0 \quad (\text{III. 66})$$

L'intégration numérique de cette équation donne la courbe $\chi(\xi)$ de pour différentes valeurs de J :

$$J = \frac{I_i}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{k_B T_e} \sqrt{\frac{m_i}{2k_B T_e}} \quad (\text{III. 67})$$

A.III.2. Exemple de courbe I-V et calcul du courant de saturation électronique

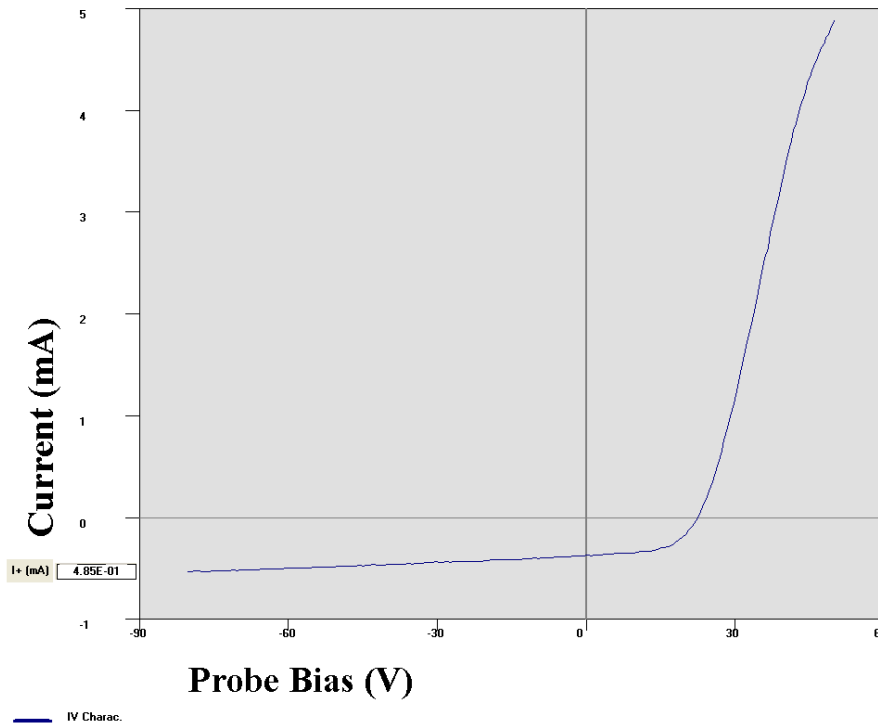


Figure III. 38. Acquisition de la caractéristique (I-V) via le logiciel « SmartSoft », dans le cas d'un plasma Ar + 1% O2 à 20Pa et une puissance de 200W.

$I_+ = 0,485 \text{ mA}$ (mesuré sur la courbe I-V)

L'aire de notre sonde cylindrique est $A=2,76 \times 10^{-5} \text{ m}^2$

Le courant électronique est donné par la relation vue précédemment : $I_e = \frac{1}{4} n_e \cdot v_e \cdot e \cdot A$

Avec dans notre cas : $v_e = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} = 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ et $u_B = \sqrt{\frac{eT_e}{M_g}} = 10^3 \text{ m.s}^{-1}$

$$n_e = n_+ = \frac{I_+}{h_e u_B \cdot e \cdot A}$$

Après application numérique on trouve $n_e = n_+ = 1,1 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$

En remplaçant n_e dans la 1^{ère} équation on trouve $I_e = 121,5 \text{ mA}$

La valeur du courant électronique maximale qu'on atteint dans notre cas est de l'ordre de 5 mA. Cette valeur est inférieure au courant de saturation électronique calculé théoriquement (121,5 mA). Ce qui implique qu'on n'atteint pas la saturation électronique avec notre système de sonde, et par conséquent les valeurs de température et densité électronique donné par le logiciel sont erronées.

A.III.3. Evolution de la pression avec le débit de gaz plasma

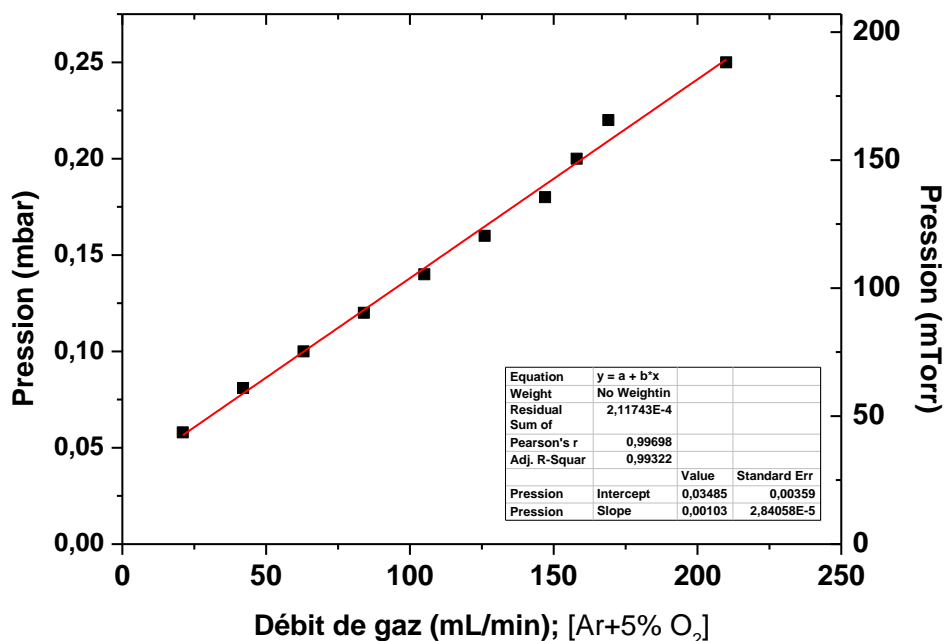


Figure III. 39. Evolution de la pression dans le réacteur avec le débit total des gaz plasma. Cas d'un mélange Ar + 5% O₂.

A.III.4. Evolution de la température électronique avec la puissance de la décharge et la fraction d'oxygène par modélisation à 20 Pa

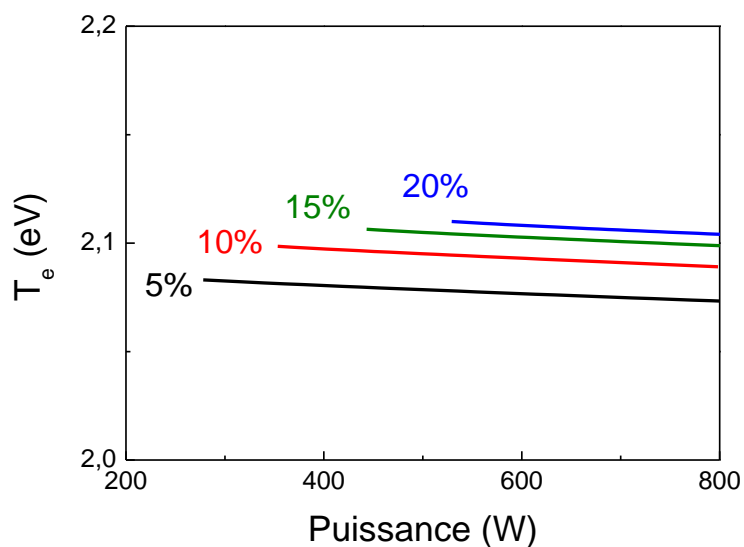


Figure III. 40. Evolution de la température électronique par modélisation, avec la puissance de la décharge et la fraction de O₂ dans l'argon à une pression de 20 Pa dans le réacteur (débit total de 100 mL/min).

Références chapitre III

- [1] F. Massine, Plasmas froids : Génération, caractérisation et technologies Publications de l'Université de Saint-Étienne, 2004.
- [2] D.A.O. Hope, T.I. Cox, V.G.I. Deshmukh, Langmuir probe and optical emission spectroscopic studies of Ar and O₂ plasmas, *Vacuum* 37 (1987) 275-277.
- [3] A. Bogaerts, A. Quentmeier, N. Jakubowski, R. Gijbels, Plasma diagnostics of an analytical Grimm-type glow discharge in argon and in neon: Langmuir probe and optical emission spectrometry measurements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 1337-1349.
- [4] A. Ricard, H. Michel, P. Jacquot, M. Gantois, Analysis of a reactive sputter ion plating discharge for TiN deposition using optical emission spectroscopy, *Thin Solid Films* 124 (1985) 67-73.
- [5] S. Saloum, M. Naddaf, Diagnostic study of low-pressure Ar- remote plasma generated in HCD-L 300 system: Relative density of O atom, *Vacuum* 82 (2008) 66-71.
- [6] T. Kitajima, J. Nakashima, T. Nakano, T. Makabe, Oxygen atom density in rare gas diluted O₂ radio frequency plasma, *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 489-493.
- [7] P. Tristant, Z. Ding, Q.B. Trang Vinh, H. Hidalgo, J.L. Jauberteau, J. Desmaison, C. Dong, Microwave plasma enhanced CVD of aluminum oxide films: OES diagnostics and influence of the RF bias, *Thin Solid Films* 390 (2001) 51-58.
- [8] S. Iordanova, I. Koleva, Optical emission spectroscopy diagnostics of inductively-driven plasmas in argon gas at low pressures, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 344-356.
- [9] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, Active species characterization in RF remote oxygen plasma using actinometry OES and electrical probes, *Vacuum* 85 (2010) 439-442.
- [10] A. Ricard, Plasma réactifs, Edition Société Française du vide, 1995.
- [11] M. Lieberman, A. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing 2nd ed, 2005.
- [12] M.F.A.M. van Hest, A. Klaver, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, Argon-oxygen plasma treatment of deposited organosilicon thin films, *Thin Solid Films* 449 (2004) 40-51.
- [13] S.I. Nikitenko, Isotope effect in hydrogen peroxide formation during H₂O and D₂O sonication, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 249-253.
- [14] X. Chen, S.L. Suib, Y. Hayashi, H. Matsumoto, H₂O Splitting in Tubular PACT (Plasma and Catalyst Integrated Technologies) Reactors, *Journal of Catalysis* 201 (2001) 198-205.
- [15] C. Lazzaroni, K. Baba, M. Nikravec, P. Chabert, Model of a low-pressure radio-frequency inductive discharge in Ar/O₂ used for plasma spray deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 485207-485215.
- [16] E. Krishnakumar, S.K. Srivastava, Cross-sections for electron impact ionization of O₂, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 113 (1992) 1-12.
- [17] E. Hinnov, J.G. Hirschberg, ELECTRON-ION RECOMBINATION IN DENSE PLASMAS, *Physical review* 125 (1962) 795-&.
- [18] F.X. Bronold, K. Matyash, D. Tskhakaya, R. Schneider, H. Fehske, Radio-frequency discharges in oxygen: I. Particle-based modelling, *Journal of Physics D-Applied Physics* 40 (2007) 6583-6592.
- [19] J.T. Gudmundsson, E.G. Thorsteinsson, Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes, *Plasma Sources Science & Technology* 16 (2007) 399-412.
- [20] A.J. Midey, A.A. Viggiano, Rate constants for the reaction of Ar⁺ with O₂ and CO as a function of temperature from 300 to 1400 K: Derivation of rotational and vibrational energy effects, *Journal of Chemical Physics* 109 (1998) 5257-5263.
- [21] E.G. Thorsteinsson, J.T. Gudmundsson, The low pressure Cl₂/O₂ discharge and the role of ClO, *Plasma Sources Science & Technology* 19 (2010).
- [22] J.T. Gudmundsson, The ion energy distribution in a planar inductive oxygen discharge, *Journal of Physics D-Applied Physics* 32 (1999) 798-803.
- [23] P. Chabert, N. Braithwaite, Physics of Radio frequency Plasmas (Cambridge: Cambridge University Press), 2011.

- [24] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 1087-1095.
- [25] K. Aumaille, Etude comparative des procédés de dépôt de couches minces par plasma d'organosilicés: TEOS, HMDSO et HMDSN Thèse de Doctorat de l'université de Nantes, 2000.
- [26] N. Bauduin, Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression. Caractérisation énergétique et réactionnelle de la décharge par techniques spectroscopiques et modélisation Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2001.
- [27] F. ROUSSEAU, Etude des mécanismes de formation des couches d'oxyde Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode des pile a combustible SOFC. Modélisation et caractérisation expérimentale, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2005.
- [28] M. Nikravech, K. Baba, B. Leneindre, F. Rousseau, Role of reactive species in processing materials at laboratory temperature by spray plasma devices, *Chemical Papers* 66 (2012) 502-510.
- [29] M. Mozetič, A. Zalar, Recombination of neutral oxygen atoms on stainless steel surface, *Applied Surface Science* 158 (2000) 263-267.
- [30] U. Cvelbar, M. Mozetič, D. Babič, I. Poberaj, A. Ricard, Influence of effective pumping speed on oxygen atom density in a plasma post-glow reactor, *Vacuum* 80 (2006) 904-907.
- [31] J.M. Hollas, Spectroscopie-Cours et exercices, Dunod, Paris, 1998.
- [32] N. Sokabe, Rotational Excitation of OH ($A^2\Sigma^+$, $v'=0$) resulting from dissociative collision of H₂O with metastable argon atoms, *Journal of The Physical Society of Japan* Vol.33 (1972) p. 473.
- [33] K. Tabayashi, K. Shobotake, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 835-844.
- [34] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, The ultraviolet bands of OH Fundamental data, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 2 (1962) 97-199.
- [35] M. Mikikian, Piégeage de poussière dans la gaine d'un plasma de décharge continue, Thèse de Doctorat de l'université de Provence, Aix-Marseille I, 1999.
- [36] E. TEBOULE, Mesures par sondes Langmuir résolues en temps dans des plasmas micro-ondes impulsionsnels, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 2000.
- [37] J.D. Swift, M.J.R. Schwar, Illife Book, London, 1971.
- [38] H.M. Mott-Smith, I. Langmuir, The Theory of Collectors in Gaseous Discharges, *Physical review* 28 (1926) 727-763.
- [39] J. E. Allen, R. L. F. Boyd, P. Reynolds, The collection of positive ions by a probe immersed in a plasma, *Proc. Phys. Soc. B* 70 (1957) 297.
- [40] F.F. Chen, Numerical computations for ion probe characteristics in a collisionless plasma, *J. Nucl. Energy: Part C* 7 (1956) 47.

Chapitre IV

Caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées à l'aluminium et optimisation des paramètres de dépôt

Contenu

IV.1. Introduction.....	137
IV.2. Élaboration.....	137
IV.2.1. Choix des précurseurs et solvants.....	137
IV.2.2. Effet du substrat sur l'orientation cristalline des films	141
IV.3. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés structurales et optiques	142
IV.3.1. Effet de la distance injecteur-substrat.....	143
IV.3.2. Effet de la concentration du précurseur	146
IV.3.3. Effet de la température du substrat	149
IV.3.4. Effet de la durée du dépôt.....	151
IV.3.5. Conclusion.....	153
IV.4. Influence du plasma et rôle de l'oxygène atomique sur les propriétés structurales et optiques des films .	153
IV.4.1. Effet de la composition du gaz plasma et rôle de l'oxygène.....	154
IV.4.2. Effet de la distance spires-substrat	163
IV.4.3. Choix de la puissance de la décharge	164
IV.4.4. Conclusion.....	165
IV.5. Dopage de ZnO à l'aluminium.....	165
IV.5.1. Propriétés de structure	166
IV.5.2. Analyse XPS de film de Al-ZnO.....	168
IV.5.3. Propriétés optique et électrique	170
IV.6. Discussion et conclusion.....	172
ANNEXES.....	173
A.IV.1. Fichier JCPDS 36-1451 de ZnO pour une anode CuK α	173
A.IV.2. Image MEB d'un film Al-ZnO sur substrat de verre	173
Références chapitre IV.....	174

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques structurales, optiques et électriques des films de ZnO et Al-ZnO élaborés par la technique Spray Plasma. Nous allons aussi voir l'influence des principaux paramètres opératoires tels que la nature du précurseur et sa concentration et la température du substrat. Nous allons aussi étudier le rôle du plasma Ar-O₂ sur les caractéristiques des films déposés et corréler les résultats avec la caractérisation du plasma exposée dans le chapitre précédent.

IV.2. Élaboration

Le précurseur de zinc et le solvant sont les premiers paramètres à étudier pour déposer des films minces de ZnO. Les substrats de verre représentent le choix idéal pour des applications en TCO et photovoltaïque, néanmoins nous nous sommes intéressés à l'influence du substrat utilisé sur l'orientation cristalline des films.

IV.2.1. Choix des précurseurs et solvants

Nous avons vu dans le chapitre I, que les précurseurs les plus utilisés dans les procédés spray sont l'acétate de zinc, le chlorure de zinc et le nitrate de zinc. Nous avons commencé ce travail avec l'utilisation des nitrates de zinc dissous dans de l'eau distillée. Ce couple de précurseur/solvant représente le choix le moins couteux. De plus l'utilisation des nitrates a donné des résultats intéressants dans plusieurs travaux de thèse sur les oxydes Pérovskite [1]. Nous avons utilisé donc les nitrates pour optimiser le système d'injection décrit dans le chapitre II. Par la suite nous avons utilisé d'autres précurseurs de manière à réaliser une étude paramétrique.

Nous avons étudié l'influence de la nature et de la concentration du précurseur sur les propriétés structurales des films déposés en comparant dans un premier temps deux solutions de 0,2 mol/L de nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂) et de chlorure de zinc (ZnCl₂). Le solvant est de l'eau distillée. Nous avons utilisé ces deux solutions pour déposer des films de ZnO sur des substrats de verre à une température de 200°C et en gardant tous les autres paramètres opératoires constants.

La Figure IV. 1 montre les diffractogrammes RX des films déposés, et en médaillon de cette figure le coefficient de texturation (TC) des films selon les axes (100), (002), (101) et (103). Ces résultats montrent un caractère polycristallin des couches déposées avec une structure cristalline hexagonale Würtzit (JCPDS 36-1451). Les couches ont une orientation préférentielle

selon l'axe c traduit par un axe (002) plus intense ou un coefficient de texturation de cet axe plus élevé. Nous remarquons que dans le cas des chlorures, cette orientation est meilleure que dans les cas des nitrates.

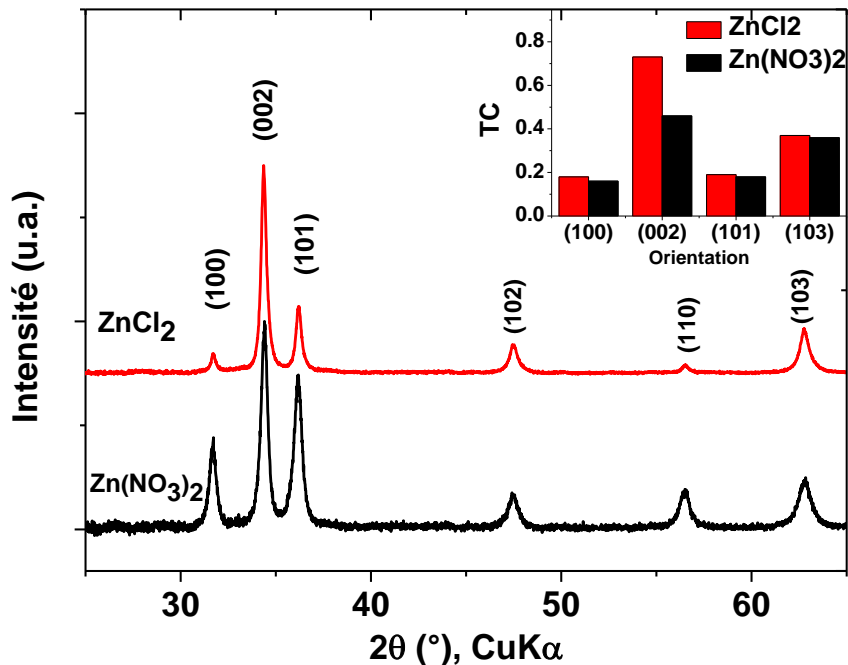


Figure IV. 1. Diffractogrammes RX de couches minces de ZnO sur substrat de verre déposées avec deux précurseurs différents : — ZnCl₂, — Zn(NO₃)₂. En médaillon le coefficient de texturation (TC) des plans (100), (002), (101) et (103). C = 0.2 M, Plasma Ar+5% O₂, T_{sub} = 200°C, P = 300W.

Nous avons utilisé les intensités des pics de diffraction RX pour calculer la taille des grains et les micro-distorsions dans les films avec trois méthodes différentes (expliquées dans le chapitre II) : Scherrer, Williamson-Hall et Halder-Wagner. Nous avons ensuite comparé les tailles obtenues avec les images MET des films élaborés.

La Figure IV. 2 montre les tracés des droites selon les méthodes Williamson-Hall et Halder-Wagner pour les films déposés avec une solution de ZnCl₂ et Zn(NO₃)₂. Les résultats calculés sont représentés dans la Table IV. 1. Les images MET correspondant aux deux films ainsi que la distribution de la taille des grains sont présentées sous deux agrandissements (×10000 et ×20000) sur la Figure IV. 3.

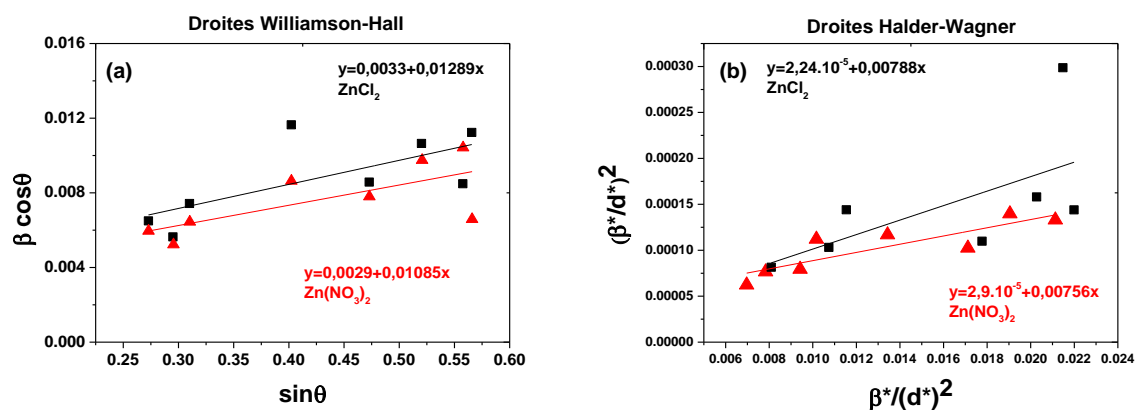


Figure IV. 2. Droites selon les méthodes Williamson-Hall (a) et Halder-Wagner (b) pour l'estimation des tailles des grains et des micro-distorsions.

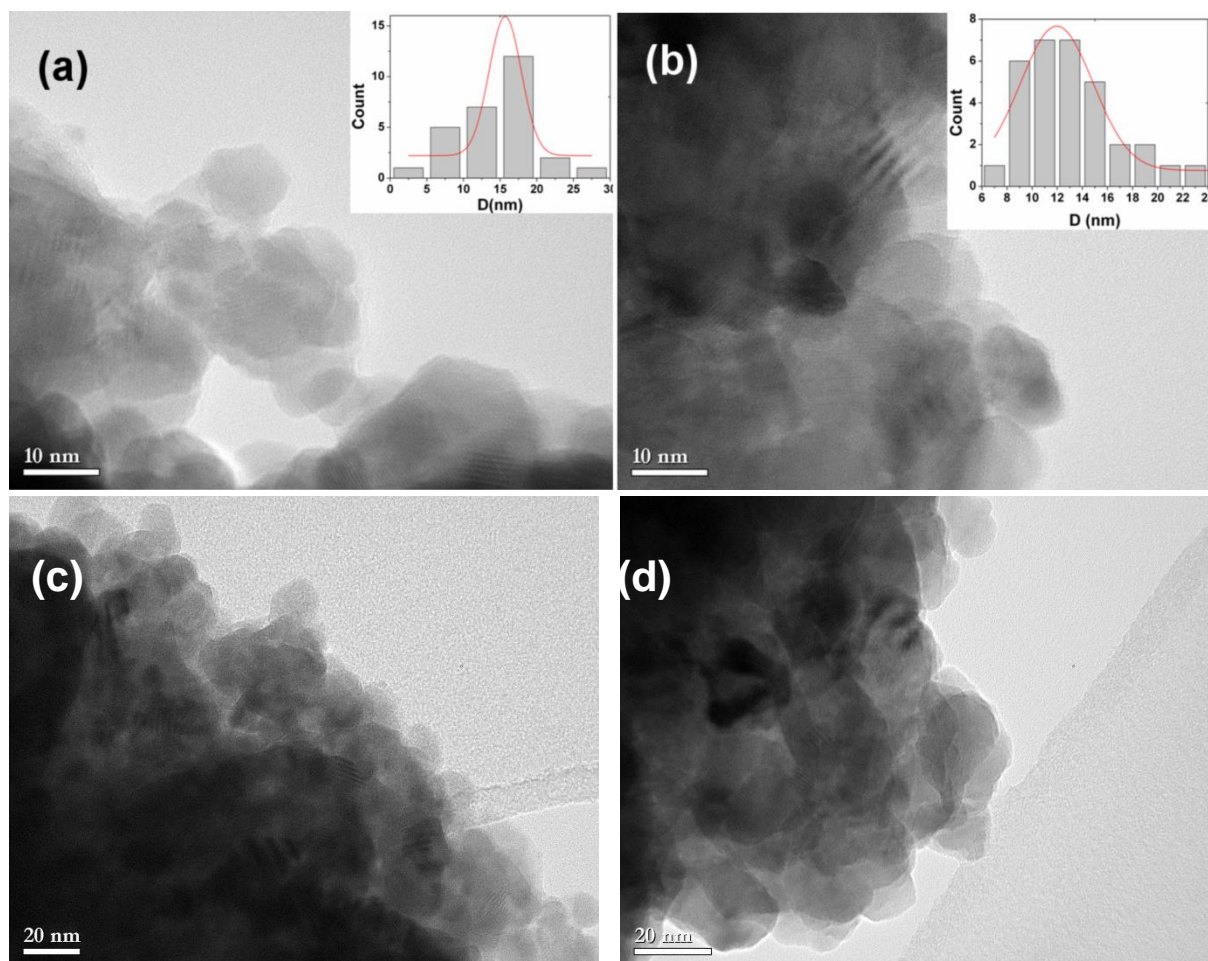


Figure IV. 3. Images MET et distribution de taille de couches minces de ZnO sur substrat de verre élaborées avec deux précurseurs différents. (a) et (c) ZnCl_2 , $\times 10$ et $\times 20$ resp. (b) et (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\times 10000$ et $\times 20000$ resp. $C = 0.2$ M, Plasma Ar+5% O_2 , Puissance = 300W et $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$.

D'après les calculs, dans le cas des films déposés en utilisant des chlorures de zinc, les grains ont une taille moyenne légèrement plus élevée que ceux déposés avec des nitrates. Ce résultat a été confirmé par les images MET, où la taille moyenne des grains avec ZnCl_2 est de

l'ordre de 15,6 nm tandis qu'avec $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ elle est de l'ordre de 11,9 nm. Les résultats qui se rapprochent le plus des image MET, sont ceux effectués avec la méthode Scherrer (24,6 et 23,2 nm). La méthode Halder-Wagner donne des résultats plus proches de la méthode Scherrer que la méthode Williamson-Hall. Cette différence de la taille observée entre les images et les calculs implique que l'inclusion des contraintes sous diverses formes a un grand effet sur la taille moyenne des cristallites [2]. Cette hypothèse est en parfait accord avec le taux de microdistorsion calculé, qui est plus élevé selon la méthode Williamson-Hall (Table IV. 1). On peut aussi remarquer que ce taux de microdistorsion est environ 1,15 fois plus élevé dans le cas des chlorures que dans le cas des nitrates et il en est de même pour la taille des grains qui est environ 1,3 fois plus élevée dans le cas des chlorures.

Table IV. 1. Taille des cristallites (D) et taux de microdistorsion (ϵ) calculés par différentes méthodes pour des films élaborés à partir de solution de ZnCl_2 et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Précurseurs	Méthode Scherrer	Méthode Williamson-Hall		Méthode Halder-Wagner		TEM
	D (nm)	D (nm)	ϵ (%)	D (nm)	ϵ (%)	D (nm)
ZnCl_2	24,6	46,3	0.36	34,4	0,13	15,6
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	23,2	42,0	0.32	20,4	0.11	11,9

Nous avons aussi réalisé des films de ZnO en utilisant l'acétate de zinc dissous dans l'eau comme précurseur, afin de comparer ces films avec ceux obtenus en utilisant les nitrates ou les chlorures de zinc. La Figure IV. 4 (a) montre le diffractogramme RX d'un film de ZnO sur substrat de verre déposé à partir d'une solution 0,2 M d'acétate de zinc dissous dans de l'eau distillée. La température du substrat est de 200°C, le plasma est composé d'argon et de 5% O_2 avec une puissance de la décharge de 300W. Le diffractogramme obtenu montre la présence d'une structure wurtzit de ZnO. Le diffractogramme présente beaucoup de bruit de fond par rapport aux diffractogrammes précédents (cf: Figure IV. 1) ce qui est dû probablement à une mauvaise cristallisation du film. Ce qui peut expliquer aussi la croissance aléatoire du film selon plusieurs plans cristallins. Le calcul par la méthode Williamson-Hall (Figure IV. 4 (b)) a montré un plus fort taux de microdistorsion dans le film (0,70%) par rapport aux films déposés en utilisant le nitrate ou le chlorure de zinc.

Cette différence de qualité cristalline en fonction de la solution de départ peut être expliquée par les différents mécanismes de réaction en surface durant la croissance des films. Selon J. A. Thornton et son modèle relatif à la croissance des couches minces [3], quand cette dernière est initiée par une forte concentration de nuclei, les films obtenus ont une structure avec des grains fins. L'acétate de zinc a une plus faible énergie de dissociation, de ce fait il y a plus de centres de nucléation lors de la croissance de films de ZnO à partir de l'acétate. Ceci peut

expliquer la mauvaise qualité cristalline observée dans les films préparés à partir d'une solution d'acétate et l'augmentation de la taille des grains dans ces films par rapport aux solutions de nitrates ou chlorures qui possèdent une énergie de dissociation plus élevée (10 et 30 Kcal/mole respectivement, 0,1 Kcal/mole pour l'acétate).

Ce résultat nous a donc encouragés à favoriser l'utilisation des nitrates et chlorures de zinc comme précurseur de zinc dans notre procédé.

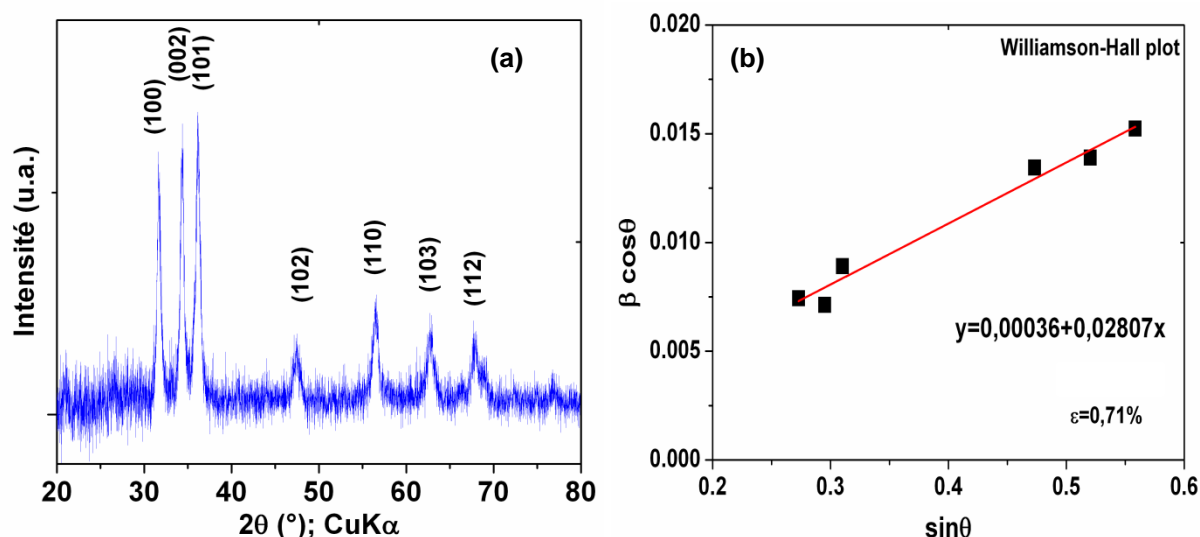


Figure IV. 4. (a) Diffractogramme RX d'un film de ZnO élaboré à partir d'une solution 0,2 M d'acétate de zinc dans l'eau, sous plasma $\text{Ar}+5\%\text{O}_2$, une température substrat de 200°C et une puissance plasma de 300W. (b) Le tracé Williamson-Hall de ce film pour estimer le taux de micro-contrainte.

IV.2.2. Effet du substrat sur l'orientation cristalline des films

Rappelons que l'orientation cristalline recherchée, est l'orientation selon l'axe-c. Cette orientation est caractérisée dans la structure hexagonale par une intensité du pic de diffraction RX (002) plus élevée que les intensités des autres pics. Cette caractéristique est notamment recherchée pour l'effet de diffusion de lumière élevé dans des films orientés selon l'axe-c.

Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de ces substrats sur l'orientation cristalline des films déposés. Nous avons déposé des films de ZnO sur des substrats de silicium (100) et des substrats d'aluminium pour la caractérisation en photoluminescence.

Nous avons remarqué qu'il n'y a pas d'influence de la nature du substrat sur l'orientation des films de ZnO dans le cas de substrats de verre et de silicium. Par contre, une orientation préférentielle selon l'axe (101) a été largement favorisée dans le cas du substrat d'aluminium (cf. Figure IV. 5).

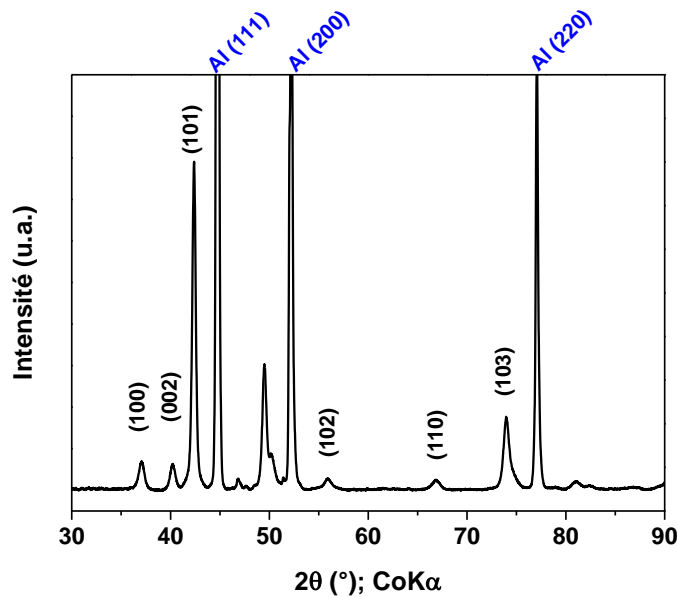


Figure IV. 5. Diffractogramme RX (Anode en Co) d'un film de ZnO déposé à partir d'une solution 0,1M de nitrate de zinc sur substrat d'aluminium, sous plasma Ar/O₂, avec une température substrat de 200°C et une puissance plasma de de 300W.

La technique Spray Plasma permet le dépôt de couches minces de ZnO à partir de solutions de sel contenant du zinc dissous dans un solvant. Les films déposés à partir de solution de nitrates, de chlorures ou d'acétates de zinc dissous dans l'eau distillée sont tous polycristallins et appartiennent à la structure wurtzite. Les résultats les plus intéressants sont obtenus avec des solutions de nitrates ou de chlorures, tandis qu'avec l'acétate, les films sont semi amorphes et nécessitent un traitement thermique pour améliorer la qualité cristalline. Nous avons vu aussi que les substrats de verre ou silicium n'influencent pas la croissance des films, qui est préférentielle selon l'axe-c. Ce qui n'est pas le cas pour les substrats d'aluminium, qui favorisent une croissance selon l'axe (101).

IV.3. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés structurales et optiques

Dans cette partie nous allons voir l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des dépôts. La distance parcourue par les gouttelettes entre le point d'injection et le substrat où la formation du film aura lieu peut influencer le taux d'évaporation de ces gouttelettes, leur vitesse et l'écoulement dans le réacteur. Ensuite, la concentration en précurseur de zinc dans la solution à nébuliser, doit certainement avoir un rôle important sur l'épaisseur des films et la taille des grains. Un autre paramètre important est la durée du dépôt, qui devrait jouer sur la quantité de matière arrivant sur le substrat et ainsi sur la vitesse de croissance et l'épaisseur des films.

IV.3.1. Effet de la distance injecteur-substrat

Nous avons choisi quatre distances ($d_{inj-sub}$). Etant donné que la longueur de la tige sur laquelle repose le porte substrat et celle du réacteur sont limitées, nous avons réalisé des expériences en maintenant la distance substrat-injecteur à quatre valeurs différentes : 27 cm, 29 cm, 31 cm et 34 cm (Figure IV. 6). Puis nous avons réalisé des dépôts à partir d'une solution de $Zn(NO_3)_2$ 0,2M (3 at % Al), tout en gardant une distance fixe entre le porte substrat et le plasma. La température du substrat est fixée à 200°C et la puissance plasma à 300W.

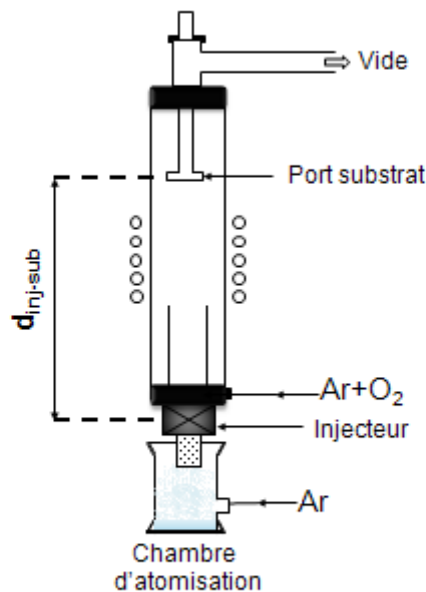


Figure IV. 6. Schéma du réacteur montrant la distance injecteur – substrat ($d_{inj-sub}$)

Les diffractogrammes RX des couches déposées sont présentés sur la Figure IV. 7. Nous remarquons que les quatre films déposés sont polycristallins avec une structure wurtzite. Il apparaît aussi que les deux films déposés à des distances injecteur-substrat intermédiaires (29 et 31 cm) sont mieux cristallisés et présentent un pic (002) plus intense. Nous avons donc calculé le degré d'orientation selon l'axe (002) à partir des intensités des pics de diffraction RX. Les résultats sont présentés sur la Figure IV. 8. Cette figure montre que le degré d'orientation selon l'axe (002) est meilleur aux deux positions intermédiaires de 29 et 31 cm et il est plus élevé à la position 31 cm. Il est possible qu'à faible distance de l'injecteur (27 cm), les gouttelettes injectées n'aient pas assez de temps pour subir une évaporation totale et atteignent le substrat sous forme de liquide, et à une distance élevée (34 cm), elles s'évaporent totalement avant de

rebondir sur le substrat et de ce fait la quantité de matière arrivant sur le substrat est faible. D'où la mauvaise qualité cristalline des films dans ces deux dernières positions.

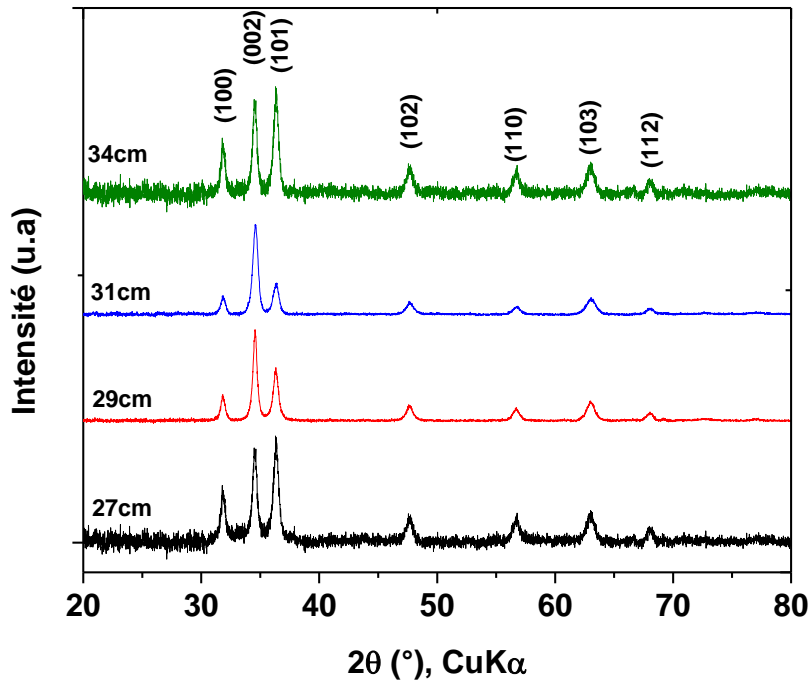


Figure IV. 7. Diffractogrammes RX de couches de ZnO déposées sur verres à différentes distances injecteur-substrat. Effet de la distance injecteur-substrat - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,2M (3 at % Al), 100% Ar; 300W; $T_{\text{sub}}=200^\circ\text{C}$

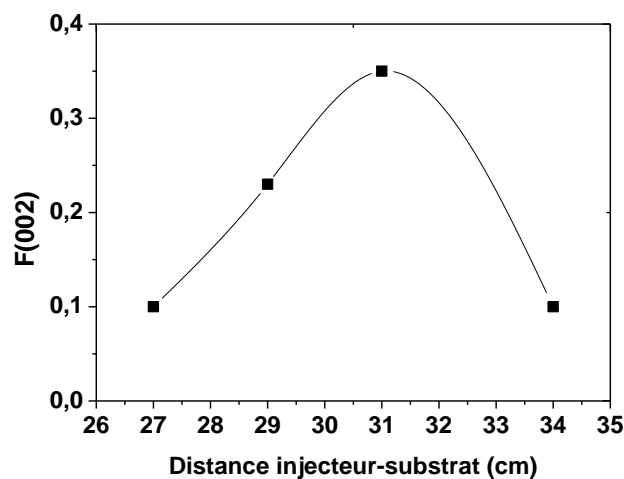


Figure IV. 8. Degré d'orientation selon l'axe (002) ($F_{(002)}$) en fonction de la distance injecteur substrat de films de ZnO déposés sur verre.

Nous avons aussi calculé la taille des cristallites et le taux de microdistorsion de ces films par la méthode Williamson-Hall. Les résultats sont regroupés dans la Table IV. 2. La taille des cristallites des films déposés varie entre 26 et 35,4 nm et elle est plus élevée dans le cas des films

déposés à une $d_{inj-sub}$ de 31cm. Les taux de microdistorsion calculés, présentés à la Table IV. 2, montrent également une valeur plus élevée dans les films obtenus à 31 cm.

Table IV. 2. Taille des cristallites D et taux de microdistorsion ϵ pour différentes distances injecteur-substrat.

Distance injecteur-substrat (cm)	D (nm)	Microdistorsion (%)
27	26.0	0.15
29	28.7	0.11
31	35.4	0.24
34	30.9	0.13

La Figure IV. 9 montre les images AFM (2D et 3D) et les rugosités de films de ZnO déposés pour les quatre différentes distances injecteur-substrat (27, 29, 31 et 34cm). Ces images montrent que les films déposés présentent une rugosité moyenne entre 11 et 28 nm. La rugosité est plus faible (11nm) dans le cas des films déposés à $d_{inj-sub}$ de 34 cm. Ceci peut être expliqué comme précédemment par l'évaporation totale des gouttelettes injectées le long du parcours de 34 cm, ce qui donne lieu un processus de dépôt CVD classique où la rugosité des films est généralement assez faible. Pour les autres distances, la rugosité est plus élevée aux positions intermédiaires (29 et 31 cm) et elle atteint un maximum pour 29 cm.

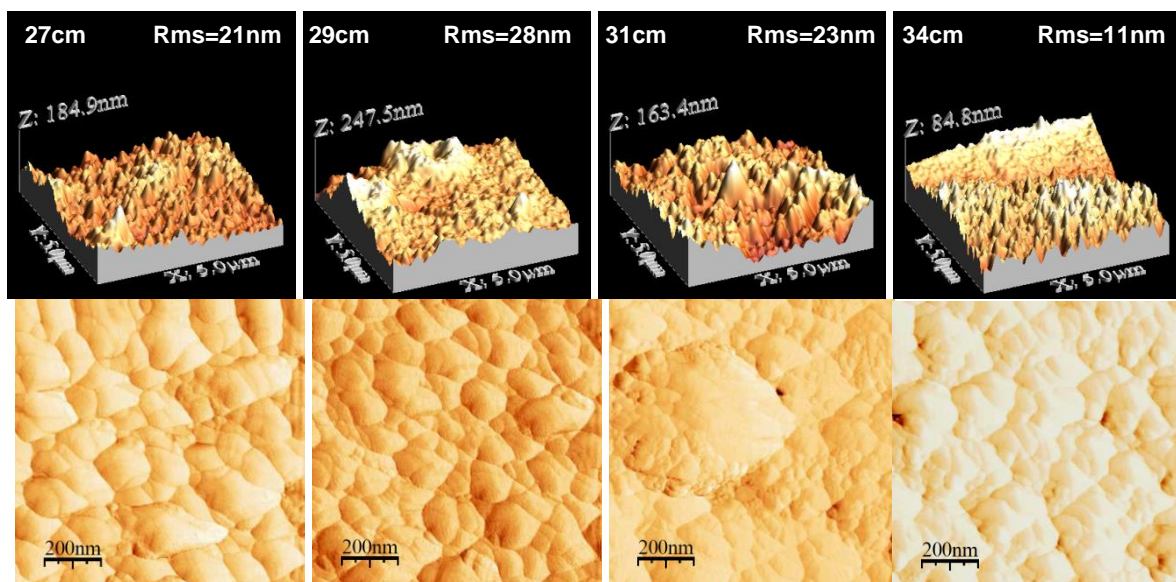


Figure IV. 9. Images AFM 3D et 2D de dépôt de ZnO sur substrat de verre à différentes distances injecteur-substrat. 0,2 M $Zn(NO_3)_2$, 3 at% Al; Plasma 100% Ar; 300W; $T_{sub}=200^\circ C$.

Sur la Figure IV. 10, nous rapportons les spectres de transmission UV-Vis enregistrés dans la gamme spectrale comprise entre 300 et 800 nm, des quatre films déposés en variant $d_{inj-sub}$. La figure montre que les films présentent une transmittance entre 70 et 85%. Les films déposés à une distance de 31 cm présentent la meilleure transmittance. Une valeur faible de la transmission

pourrait être due à de nombreux facteurs tels que les défauts d'oxygène, la présence de particules sur la surface et la diffusion de la lumière à la surface rugueuse [4]. Ceci peut expliquer la plus faible valeur de la transmittance de l'échantillon déposé à $d = 29$ cm qui a la plus haute valeur de rugosité.

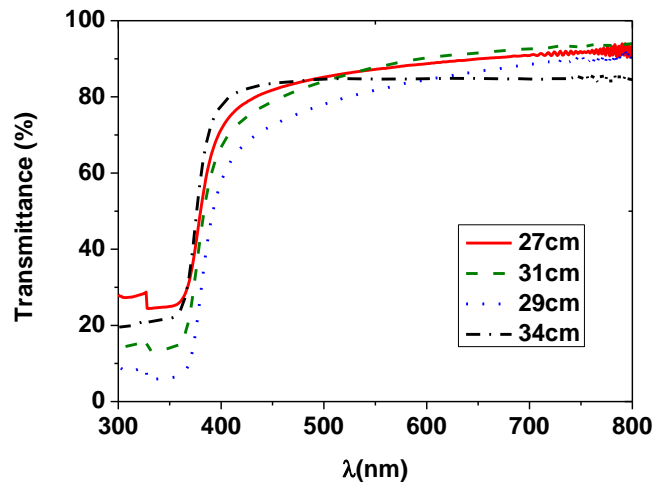


Figure IV. 10. Spectres de transmission UV-Vis des couches de ZnO obtenues à différentes distances injecteur-substrat.

IV.3.2. Effet de la concentration du précurseur

Pour étudier l'influence de la concentration de la solution de précurseur, nous avons préparé quatre solutions de nitrate de zinc dans l'eau distillée de concentrations différentes (0,1, 0,2, 0,3 et 0,4M). Puis nous avons réalisé des dépôts en fixant la distance injecteur-substrat à 31 cm et la température du substrat à 200°C.

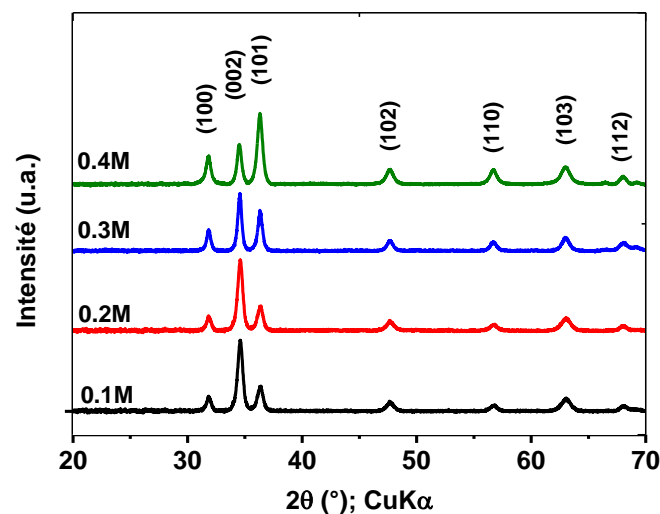


Figure IV. 11. Diffractogrammes RX de couches de ZnO en fonction de la concentration de $Zn(NO_3)_2$. Plasma 100% Ar, 300W, T_{sub} 200°C.

Les diffractogrammes RX de la Figure IV. 11 montrent l'obtention de couches de ZnO nanostructurées avec la structure hexagonale wurtzite pour les quatre concentrations. Nous avons calculé à partir des intensités des pics de diffraction le degré d'orientation selon l'axe (002) par la méthode Lotgering, et la taille des grains et le taux de microdistorsion par la méthode Williamson-Hall. Les résultats sont présentés sur la figure IV.12.

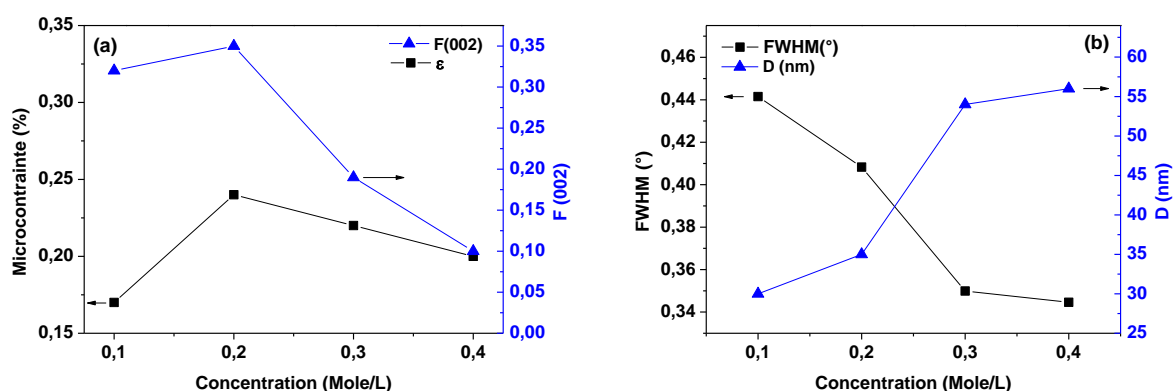


Figure IV. 12. (a) Le degré d'orientation selon l'axe (002) et le taux de microdistorsion, (b) la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) et la taille des grains calculée par la méthode Williamson-Hall des films de ZnO en fonction de la concentration de la solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Nous pouvons voir qu'avec une concentration en nitrate de zinc de 0,2 M, nous avons la meilleure orientation préférentielle selon l'axe c. Ce résultat est en bon accord avec le taux de microdistorsion calculé et qui présente un maximum à cette concentration de solution (figure IV.12 (a)). En effet, le taux de contrainte augmente initialement puis diminue, indiquant une relaxation de contrainte du film pour des concentrations supérieures à 0,2 M [5], ce qui suggère que l'orientation selon l'axe-c est plus élevée lorsque la contrainte est plus élevée.

La taille des grains (D) calculée pour les films déposés augmente de 29,7 à 56,1 nm avec l'augmentation de la concentration de la solution de 0,1 à 0,4 M (figure IV.12 (b)). Les valeurs de FWHM du pic (002) diminuent avec la concentration (figure IV.12 (b)). Cela peut indiquer une meilleure cristallinité des films à plus forte concentration de la solution [6]. Des résultats semblables ont été observés par M. Dutta et al [7].

Les images AFM 2D et 3D et les rugosités moyennes des films déposés avec différentes concentrations de solutions sont présentées sur la Figure IV. 13. La zone de scan est de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ pour les images 2D et 3D. Les films ont une rugosité moyenne comprise entre 12,7 et 27,8 nm. La valeur la plus élevée est obtenue avec une concentration de 0.2M. Les images 2D ne nous ont pas permis de confirmer l'augmentation de la taille des grains avec la concentration.

Nous avons donc utilisé la microscopie électronique en transmission (MET) pour confirmer cette tendance.

La Figure IV. 14 montre les images MET et la distribution des tailles de grains pour les films de ZnO déposés à partir de la plus faible concentration (0,1M) et de la plus forte concentration (0,4M). Les tailles moyennes observées à partir des images MET sont présentées dans la table IV.3. Les valeurs obtenues indiquent clairement que la taille moyenne des grains augmente avec la concentration de la solution de nitrate de zinc.

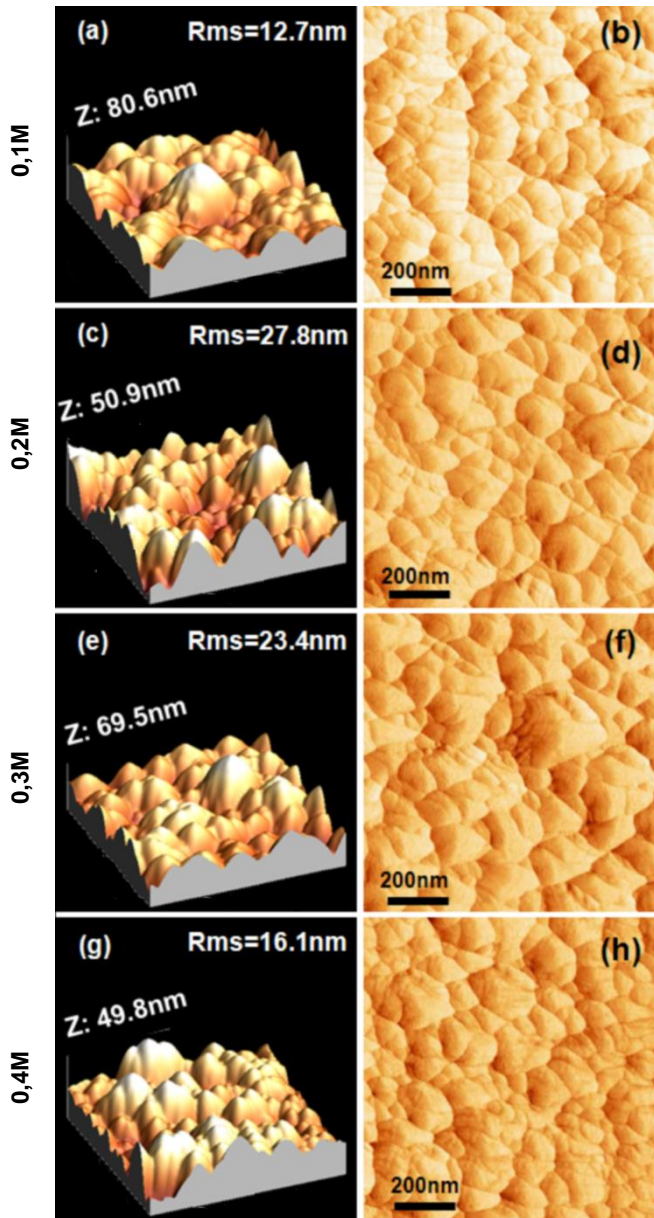


Figure IV. 13. Images AFM de dépôt de ZnO sur substrat de verre à différentes concentrations en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

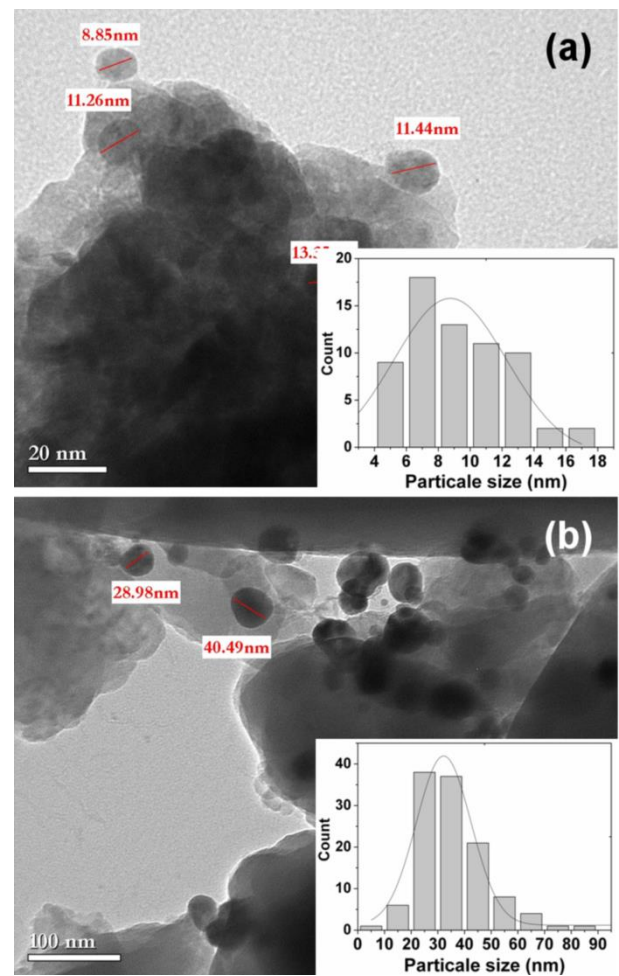


Figure IV. 14. Images MET et distribution de taille de grains des dépôts de ZnO sur substrat de verre à différentes concentrations en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. (a) 0,1 M et (b) 0,4 M.

Table IV. 3. Taille des cristallites à partir des DRX (D), FWHM du pic (002), taux de microdistorsion (ϵ), Lotgering factor F002, rugosité moyenne (Rms), épaisseur et taille moyenne des grains à partir des images MET (D_{moy}) des films en fonction de la concentration de la solution de nitrate de zinc.

C (Mole/L)	D (nm) DRX	FWHM ($^{\circ}$)	Strain ϵ (%)	F(002)	Rms (nm)	épaisseur (μm)	D_{moy} (nm) MET
0.1	29.7	0.4415	0.17	0.32	12.7	0.896	8
0.2	35.4	0.4083	0.24	0.35	27.8	1.099	--
0.3	54.0	0.3499	0.22	0.19	23.4	1.381	--
0.4	56.1	0.3446	0.20	0.10	16.1	2.957	32

Les spectres de transmission optique des films de ZnO déposés avec les quatre solutions de concentrations différentes en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur la Figure IV. 15. Les films ont une transmittance optique moyenne comprise entre 50 et 85% dans le domaine du visible. La transmittance diminue avec l'augmentation de la concentration en nitrate de zinc. Cela est probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur du film de 0,896 à 2,957 μm (Table IV.3). L'optimum entre l'orientation préférentielle de l'axe c et une bonne transmission dans le domaine visible est obtenu avec une solution de 0,2 M.

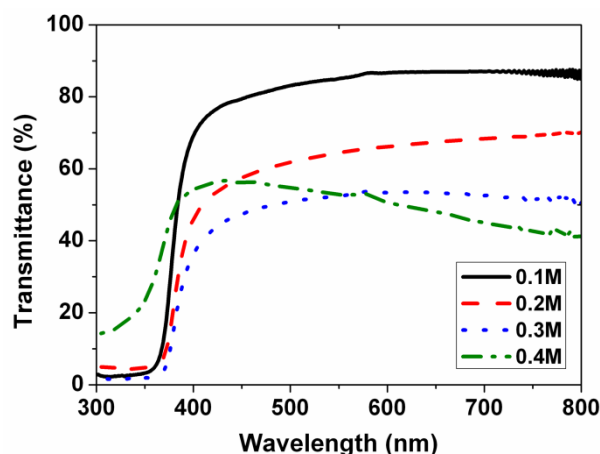


Figure IV. 15. Spectres de transmission UV-Vis des couches de ZnO obtenues à différentes concentrations en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

IV.3.3. Effet de la température du substrat

Pour étudier l'effet de la température du substrat sur l'orientation cristalline des films, nous avons effectué des dépôts à température ambiante sans chauffer le porte substrat (20-30 $^{\circ}\text{C}$), puis en maintenant cette dernière à 200 et à 300 $^{\circ}\text{C}$.

Les diffractogrammes RX de ces films sont présentés sur la Figure IV. 16. Tous les films obtenus sont polycristallins avec la structure hexagonale. On remarque aussi que l'intensité du pic (002) est plus faible pour les films obtenus sans chauffage du substrat ou à une température

de 300°C. Par contre elle est plus élevée pour les films obtenus à 200°C. Le degré d'orientation selon l'axe (002) calculé avec le facteur Lotgering ou le coefficient de texturation montrent que l'orientation selon l'axe-c est meilleure pour les films élaborés à 200°C (Table IV.4). La taille des cristallites calculée à partir des largeurs des pics de diffraction est comprise entre 26,2 et 37,5 nm. Cette dernière augmente avec la température du substrat. On constate aussi l'augmentation du taux de microdistorsion de 0,22 à 0,30% avec la température du substrat de 25 à 300°C. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction du plan 002 décroît de 0,415 à 0,388° avec la température du substrat. Ce résultat indique qu'une température de croissance élevée peut améliorer la cristallinité du film ZnO en raison de la coalescence des petites cristallites pour former de grandes cristallites dans les films [8].

Dans notre cas, une température de substrat de 200°C représente un bon compromis pour avoir une meilleure orientation selon l'axe-c et une bonne qualité cristalline des films élaborés par Spray Plasma.

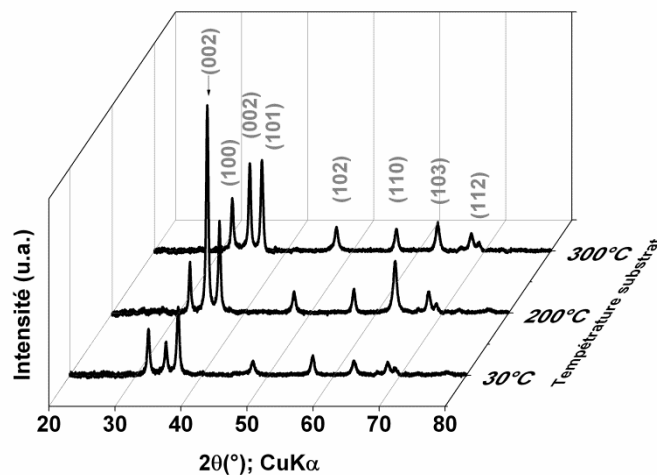


Figure IV. 16. Diffractogrammes RX de films de ZnO déposés sur substrat de verre à différentes températures du substrat. Solution 0,1M de $Zn(NO_3)_2$.

Table IV. 4. Taille des grains (D), taux de microdistorsion (ϵ), la largeur à mi-hauteur du pic (002) FWHM et le degré d'orientation selon l'axe (002) de films de ZnO en fonction de la température du substrat.

$T_{\text{sub}} (^{\circ}\text{C})$	D (nm)	ϵ (%)	FWHM($^{\circ}$)	F002
30	26,2	0,22	0,415	0,24
200	33,1	0,25	0,395	0,73
300	37,5	0,30	0,388	0,40

IV.3.4. Effet de la durée du dépôt

Pour étudier l'effet du temps de dépôt sur les couches, nous avons fait une série d'expériences de durée allant de 10 à 60 min. Les autres paramètres de dépôt, à savoir la concentration, la température du substrat, la puissance et la composition du plasma, sont fixés.

Les diffractogrammes RX de ces dépôts montrent des couches nanostructurées de ZnO avec toujours la structure hexagonale (Figure IV. 17). La taille des grains et le taux de microdistorsion sont présentés dans la Table IV. 5. On remarque que les couches obtenues pour des durées comprises entre 10 et 30 min ont la même orientation cristalline avec un pic (002) plus intense et une valeur de contrainte de 0,22%. Au delà de 30 min de dépôt, la contrainte augmente à 0,25% à 60 min et l'intensité du pic (101) augmente de plus en plus aussi. La taille des grains quant à elle, augmente avec le temps de dépôt de 26 à 81 nm (Table IV. 5). Cela témoigne de la croissance des grains sur les centres de nucléation que constitueraient les premières particules déposées. En effet, l'énergie de surface des film diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et en même temps la mobilité de surface des espèces ainsi que la migration des joints de grains augmentent, entraînant l'augmentation de la taille des cristallites [9].

Le facteur Lotgering (F002) calculé pour les différents dépôts nous indique que la meilleure orientation préférentielle selon l'axe-c est obtenue pour une durée de dépôt de 30 min (Table IV. 5). La vitesse du dépôt dans ces conditions est de l'ordre de 5,2 $\mu\text{m/h}$ (~ 86 nm/min).

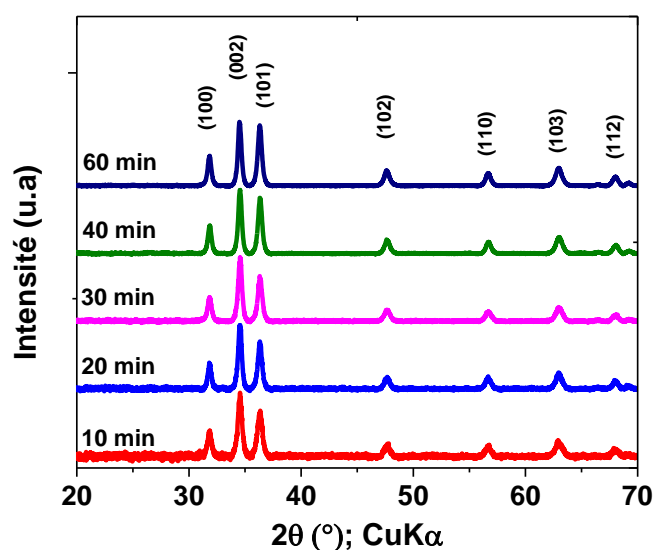


Figure IV. 17. Diffractogrammes RX de couches de Al-ZnO en fonction du temps de dépôt. 0,3M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Plasma 100% Ar - 300W, T_{sub} 200°C.

Table IV. 5. Taille des cristallites (D), le taux de microdistorsion (ϵ) et l'épaisseur de couches de ZnO déposées pendant différentes durées.

Durée du dépôt (min)	Épaisseur (μm)	D (nm)	ϵ (%)	F002
10	0,817	26,7	0,22	0,15
20	1,285	53,1	0,22	0,17
30	1,306	54,4	0,22	0,19
40	1,820	77,7	0,25	0,14
60	2,810	80,8	0,27	0,12

La Figure IV. 18 montre les images AFM 2D et 3D et les rugosités moyennes des films de ZnO déposés avec des durées de dépôt de 10, 20, 30 et 60 min. La zone de scan est de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ pour les images 2D et $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ pour les images 3D. Les films présentent une rugosité moyenne entre 15 et 22 nm. On peut également voir à partir des images 2D que la taille de grain augmente avec le temps de dépôt. Ceci est en bon accord avec la taille des grains calculée par la méthode Williamson-Hall à partir des intensités des pics de diffraction RX.

Sur la Figure IV. 19, nous rapportons les spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde entre 300 et 800 nm des films de ZnO déposés avec pour différentes durées de dépôt. Les films ont une transmittance optique moyenne entre 55 et 90% dans le domaine du visible. On remarque que la transmittance diminue avec la durée du dépôt probablement en raison de l'augmentation de l'épaisseur des films avec la durée du dépôt (*cf.* Table IV.5).

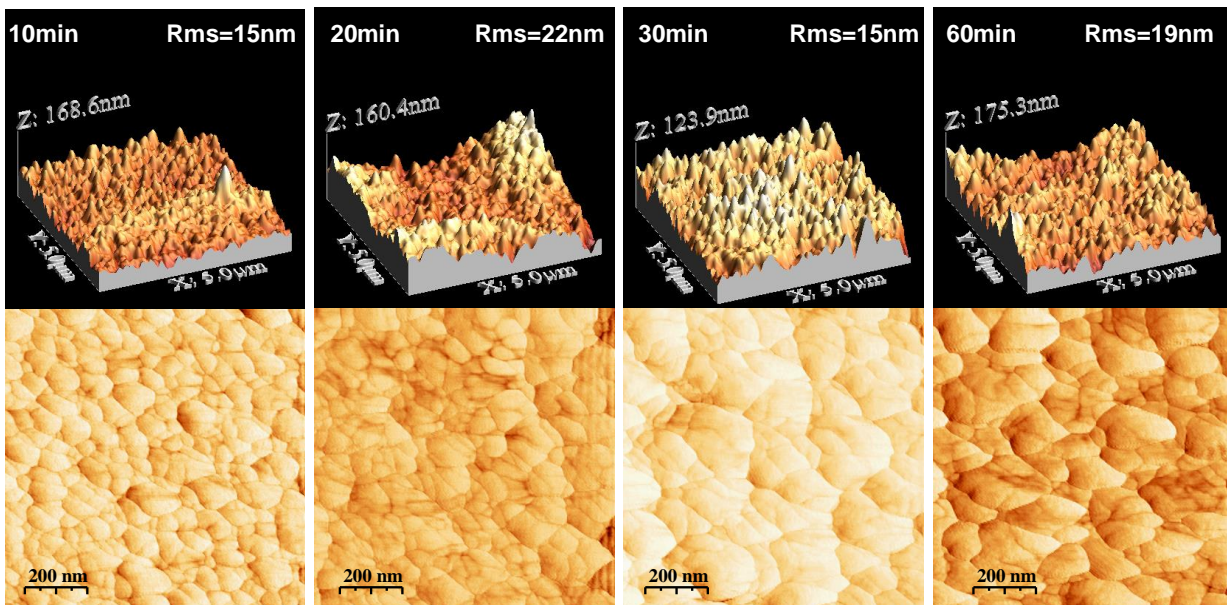


Figure IV. 18. Images AFM de dépôts de ZnO sur substrat de verre à différentes durées de dépôt. 0,3M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, plasma 100% Ar, 300W, T_{sub} 200°C.

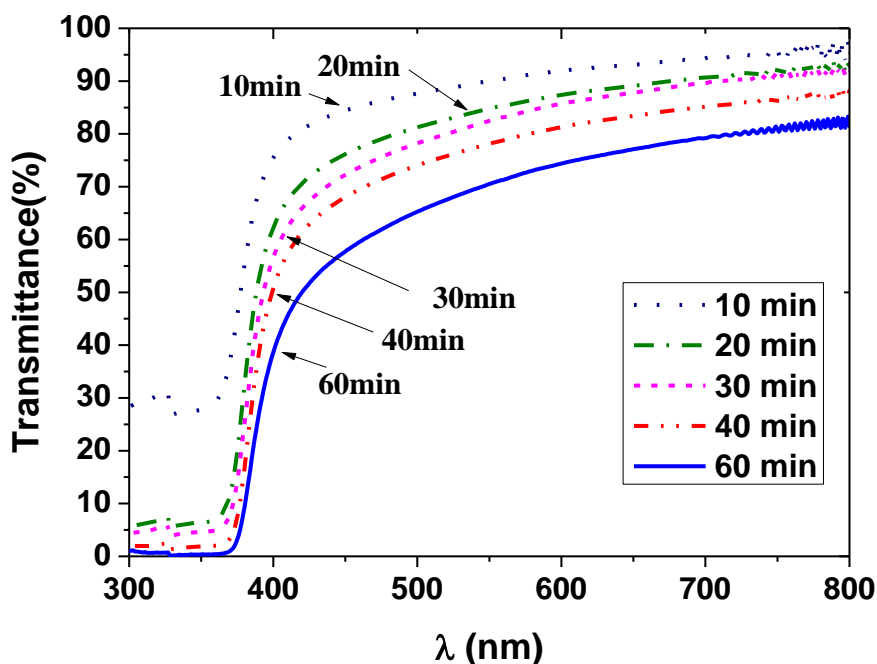


Figure IV. 19. Spectres de transmission UV-VIS des couches de ZnO déposées sur substrat de verre pour différentes durées de dépôt.

IV.3.5. Conclusion

Cette étude nous a permis de déterminer les paramètres optimaux du procédé Spray Plasma pour obtenir des couches minces de ZnO nanostructurées orientées selon l'axe c et une transmittance de plus de 80% dans le domaine du visible. Ces paramètres sont résumés dans la table ci-dessous.

Table IV. 6. Conditions opératoires idéales après optimisation de la qualité cristalline et des propriétés optiques des films de ZnO

Concentration (mol/L)	Température substrat (°C)	Distance injecteur- substrat (cm)	Durée dépôt (min)
0,2	200	31	30

IV.4. Influence du plasma et rôle de l'oxygène atomique sur les propriétés structurales et optiques des films

Le plasma avec sa réactivité élevée, joue un rôle important dans la transformation du précurseur en film mince sur le substrat. La puissance de la décharge plasma et la distance de l'excitation par rapport au substrat influencent la concentration des espèces réactives du plasma telles que O^* et O . La quantité d'oxygène, oxydant du zinc dans notre procédé a aussi un effet

sur les propriétés finales des films déposés. L'objectif ici est d'établir un lien entre la qualité des dépôts et les paramètres du plasma. En effet le plasma est le siège de formation de radicaux et d'espèces chargées pouvant interagir avec les molécules du précurseur et du film déposé contribuant ainsi à changer sa stœchiométrie notamment en oxygène dans le cas des films d'oxyde. Les paramètres que nous avons retenus dans cette étude sont la composition du gaz plasmagène et la distance plasma-substrat.

IV.4.1. Effet de la composition du gaz plasma et rôle de l'oxygène

Nous avons étudié l'effet du pourcentage d'oxygène dans le gaz plasma (argon) sur les propriétés structurales et optiques des films de ZnO. Nous avons utilisé les nitrates de zinc et les chlorures de zinc comme précurseurs de zinc dans cette étude.

Nous avons effectué des dépôts sur substrat de verre à 200°C, à partir d'une solution de 0,2M de chlorure ou nitrate de zinc. Nous avons fait varier le pourcentage d'oxygène dans l'argon de 0 à 20% tout en gardant un débit total fixe de 100 mL/min. Tous les autres paramètres sont gardés fixes (puissance 300W, $d_{inj-sub}=31$ cm, $t=30$ min).

La Figure IV. 20 montre les diffractogrammes RX de films de ZnO déposés à partir d'une solution de 0,2M de $ZnCl_2$ et différents pourcentages de O_2 dans le gaz plasma (0, 5, 10 et 20%). Les quatre films sont polycristallins avec une structure hexagonale. Il apparaît que les films déposés sous un plasma contenant 5% d'oxygène ont la meilleure cristallinité et un pic (002) plus intense. Le degré d'orientation selon l'axe (002) calculé, augmente de 0,21 pour 0% O_2 à 0,42 pour 5% O_2 , puis chute à environ 0,03 pour des pourcentages entre 10 et 20% en oxygène (Figure IV. 21). La taille des grains et le taux de microdistorsion sont présentés sur la Figure IV. 21. Ces deux grandeurs suivent la même tendance avec le pourcentage de O_2 et il en est de même pour le facteur F_{002} . La taille des grains varie entre 22 et 37 nm et elle est plus grande pour une fraction de O_2 dans le plasma de 5%. Ceci est peut-être dû à la contrainte élevée dans ces films comme l'indique le taux de microdistorsion qui est maximum à cette même concentration de O_2 . Pour interpréter ce résultat il faut revenir au rôle de la concentration d'oxygène dans le plasma.

L'oxygène est une molécule diatomique susceptible de dissiper l'énergie du plasma aux parois du réacteur par relaxation vibrationnelle lorsque sa concentration est trop élevée à une puissance donnée. On peut raisonnablement estimer que jusqu'à 5% d'oxygène la puissance est suffisamment élevée pour dissocier une forte fraction de l'oxygène conduisant à l'inclusion d'un excès d'oxygène radicalaire dans la maille cristalline de ZnO, ce qui sera confirmé par l'analyse XPS des échantillons que nous présenterons plus tard.

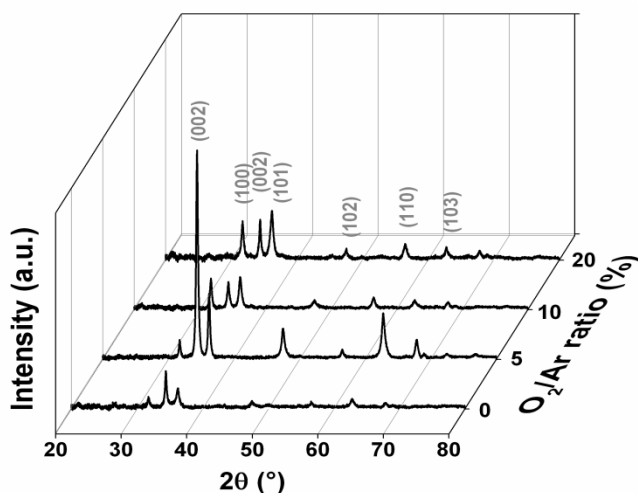


Figure IV. 20. Diffractogrammes RX de couches de ZnO déposées sur verre avec une solution 0,2M de ZnCl_2 et différents rapports O_2/Ar . Le débit total des gaz est 100 mL/min, la puissance plasma 300W et $T_{\text{sub}}=200^\circ\text{C}$.

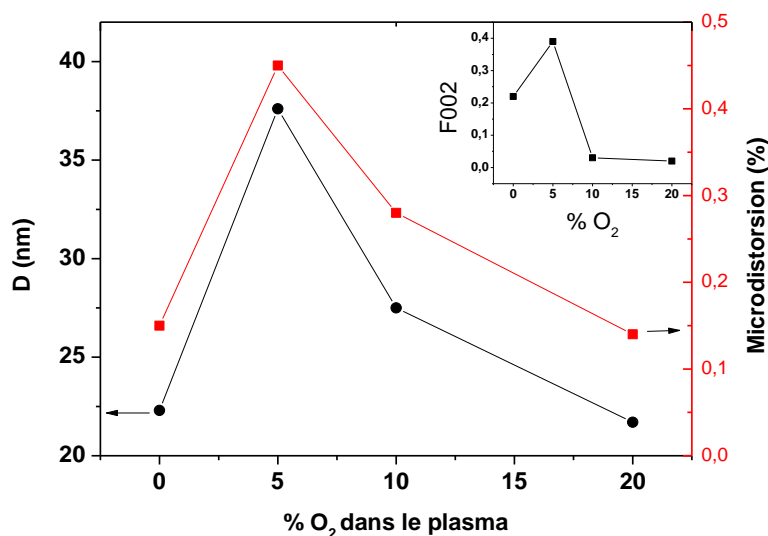


Figure IV. 21. La taille des grains, et le taux de microdistorsion calculé par la méthode Williamson-Hall en fonction du % de O_2 . En médaillon le facteur de texturation selon l'axe (002). 0.2M ZnCl_2 , puissance plasma 300W, $T_{\text{sub}} 200^\circ\text{C}$.

Les spectres de transmission optique dans le domaine du visible de ces quatre films sont présentés sur la Figure IV. 22. La transmittance varie de 65 à 80% et elle est plus élevée pour les films déposés sous plasma contenant 5% de O_2 et plus faible pour les films déposés sous plasma d'argon pur.

L'ajout d'oxygène dans le plasma d'argon participe à l'amélioration de la qualité cristalline et optique des films. Néanmoins, il existe une limite à ne pas dépasser qui est de l'ordre de 5% dans le cas où on utilise une solution de chlorure de zinc.

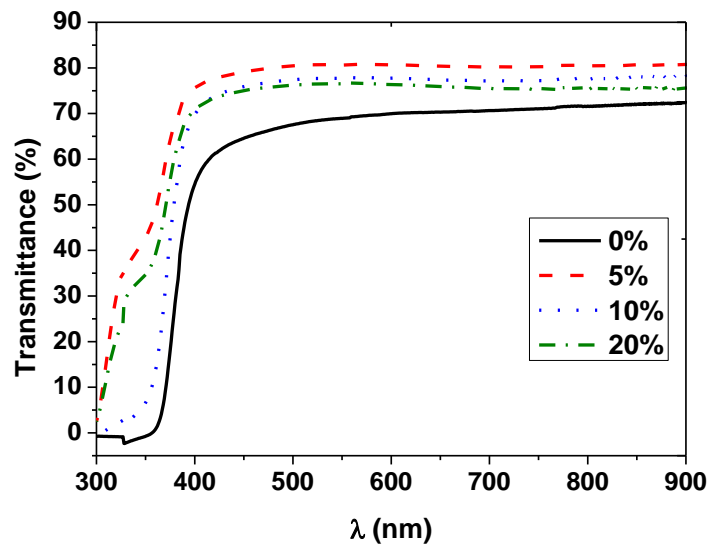


Figure IV. 22. Spectres de transmission UV-VIS des couches de ZnO déposées sur substrat de verre avec différents rapports O_2/Ar .

Nous avons fait la même étude en utilisant une solution de $0,2M$ de $Zn(NO_3)_2$ et 3 pourcentages de O_2 dans l'argon: 0, 5 et 10%. Les diffractogrammes RX de ces trois films sont présentés sur la Figure IV. 23. Comme dans le cas d'une solution de Chlorure, à un pourcentage en O_2 de 5%, nous avons la meilleure orientation selon l'axe-c. La taille des grains dans ce cas est comprise entre 21 et 47 nm et elle atteint son maximum pour 5% O_2 (Figure IV. 24).

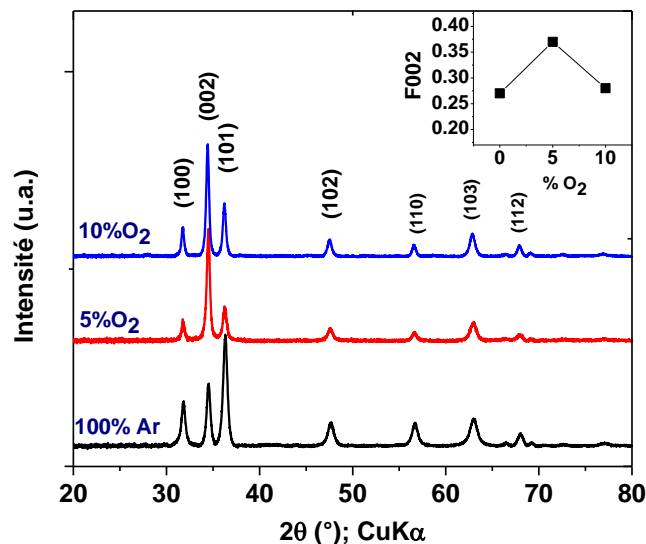


Figure IV. 23. Diffractogrammes RX de couches de ZnO déposées sur verre avec une solution de $0,2M$ de $Zn(NO_3)_2$ et différents rapports O_2/Ar . Le débit total des gaz est 100 mL/min , puissance plasma $300W$ et $T_{sub}=200^\circ C$. —100% Ar, — Ar+5% O_2 et — Ar+10% O_2 . En médaillon, le degré d'orientation selon l'axe-c en fonction du % O_2 dans le gaz plasma.

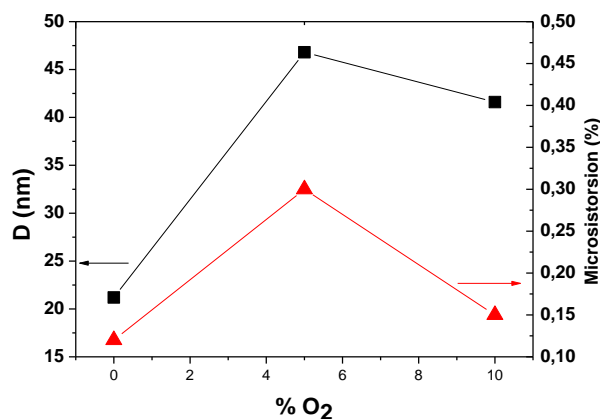


Figure IV. 24. La taille des cristallites et le taux de microdistorsion de couches de ZnO déposées sur substrats de verre en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz plasma (Argon). 0.2M Zn(NO₃)₂, puissance plasma 300W, T_{sub} 200°C.

Pour affiner cette étude, nous avons fait une autre série de dépôt en ajoutant un pourcentage entre 0 et 5% (1%) et en supprimant le point à 10% O₂. Les trois films ont une orientation préférentielle selon l'axe-c et la meilleure est obtenue toujours avec un pourcentage de 5% de O₂ dans le plasma (Figure IV. 25). La taille des grains augmente avec le pourcentage de O₂ de 34,9 à 49,1 nm et le taux de microdistorsion est relativement le même pour les trois films et est de l'ordre de 0.30% (Table IV. 7).

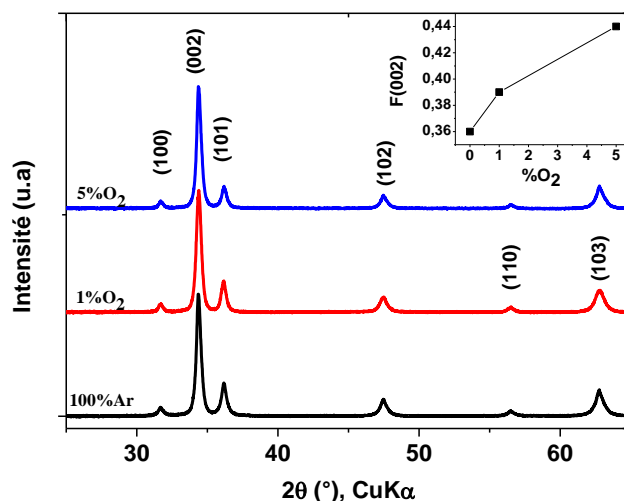
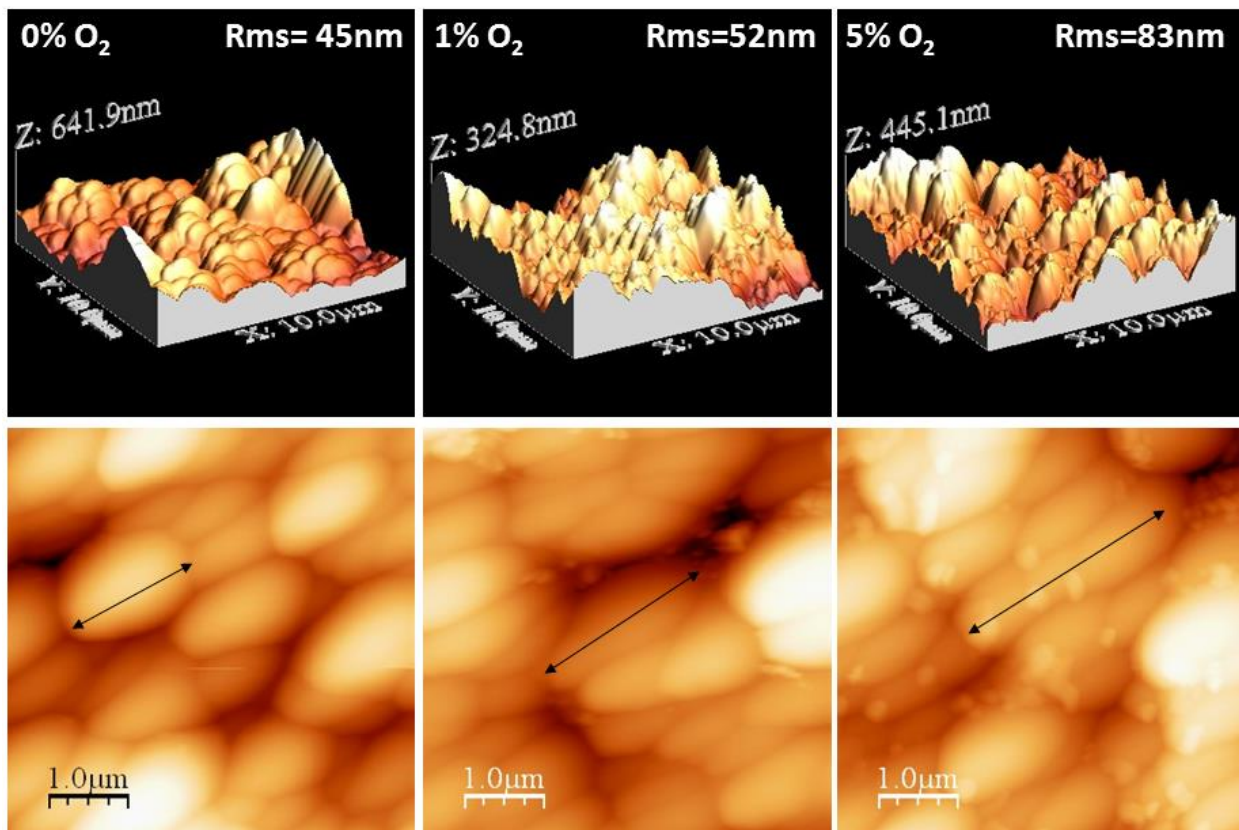


Figure IV. 25. Diffractogrammes RX de couches de ZnO déposées sur substrats de verre en utilisant un plasma —100% Ar, — Ar+1% O₂ et — Ar+5% O₂. 0.2M Zn(NO₃)₂, puissance plasma 300W, T_{sub} 200°C. En médaillon, le degré d'orientation selon l'axe-c en fonction du % O₂ dans le gaz plasma.

Table IV. 7. Taille des grains (D), taux de microdistorsion (ϵ) et le degré d'orientation selon l'axe (002) de films de ZnO en fonction du pourcentage de O₂ dans l'argon

% O ₂	D (nm)	ϵ (%)	F(002)
0	34,9	0,29	0,36
1	52,5	0,30	0,39
5	49,1	0,31	0,44

Les images AFM 3D de ces films montrent l'augmentation de leur rugosité de 45 à 83 nm avec l'augmentation de O₂ dans le plasma. Les films deviennent de plus en plus texturés aussi. Les images 2D montrent que les grains s'allongent selon la même direction avec le % O₂.

**Figure IV. 26.** Images AFM de dépôt de ZnO sur substrat de verre en fonction du pourcentage O₂ dans le plasma. 0.2M Zn(NO₃)₂, puissance plasma 300W, T_{sub} 200°C.

Nous avons pu confirmer que quel que soit le précurseur de zinc utilisé (nitrates ou chlorures), un pourcentage d'oxygène de 5% dans le gaz plasma présente un optimum pour avoir la meilleure orientation selon l'axe-c, la meilleure qualité cristalline et une bonne transmittance dans le domaine du visible. Nous avons vu dans le chapitre I, que certains auteurs (Y. Ma et al [10], Choopun et al. [11] et K.H. Nam et al. [12]) ont démontré qu'au-delà d'une certaine quantité ou pression partielle d'oxygène, la qualité et les propriétés électriques ou structurales des films se dégradent.

La quantité d'oxygène dans le plasma joue sur la concentration des radicaux O qui interviennent dans l'oxydation du zinc. Plus la concentration de ces derniers augmente plus on favorise la formation de ZnO et la qualité cristalline des films s'améliore par nucléation et croissance. Il est donc possible d'après les résultats précédents, d'atteindre un maximum de concentration en radicaux O quand le pourcentage de O₂ et de l'ordre de 5%. Pour vérifier cette hypothèse, nous nous sommes référés aux mesures par spectroscopie d'émission de la raie d'oxygène O 777,19nm présentées dans le chapitre III. Sur la Figure IV. 27 nous rapportons l'évolution avec le pourcentage d'oxygène dans le plasma d'argon de l'intensité de la raie d'oxygène (O 777,19nm) ainsi que le rapport des intensités des raies d'oxygène (O 777,19nm) et d'argon (Ar 801,49nm) pour une puissance de décharge de 300 W (identique à nos conditions de dépôt). On constate qu'en variant le pourcentage d'oxygène de 0 à 30%, l'intensité de la raie O 777,19 augmente pour atteindre un maximum entre 15 et 20% puis diminue à 30%. Le taux de O par rapport à l'argon excité (en bleu) augmente avec la quantité d'oxygène dans le plasma.

D'après les mesures par spectroscopie d'émission donc, la concentration en radicaux O est atteinte pour des pourcentages d'oxygène compris entre 15 et 20%. Ce qui ne corrobore pas notre hypothèse citée précédemment où les meilleurs dépôts sont obtenus un pourcentage de 5%.

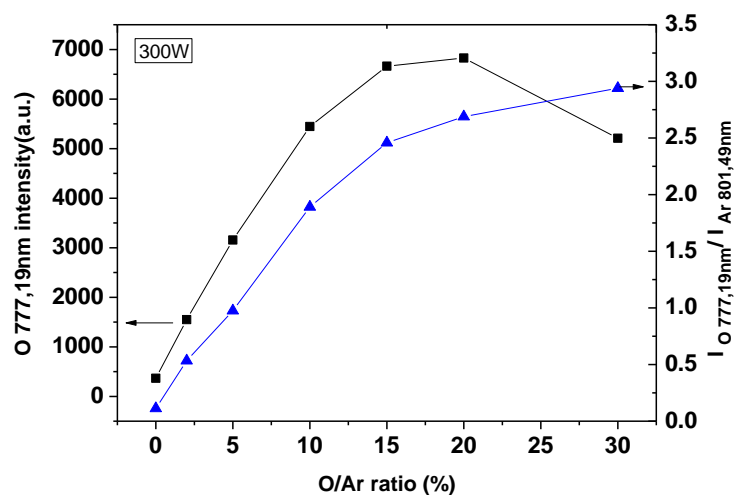


Figure IV. 27. Evolution de l'intensité de la raie O 777,19 nm et du rapport des intensités de O(777 nm) et Ar(801 nm) avec le pourcentage O₂ pour une puissance de 300W.

Nous nous sommes aussi intéressés au rôle de l'oxygène provenant de l'eau (solvant) contenant les nitrates. Est-ce que cet oxygène intervient dans la réaction d'oxydation du zinc ou la réaction se fait elle grâce aux radicaux O provenant de la dissociation de O₂ dans le plasma ?

Pour ce faire, nous avons préparé une solution de 0,2M de chlorure de zinc, et nous avons utilisé de l'éthanol comme solvant au lieu de l'eau afin de minimiser la quantité d'oxygène dans le précurseur. Puis nous avons réalisé des dépôts en variant le pourcentage de O₂ dans le plasma de 0 à 10%.

Sur la Figure IV. 28, nous rapportons les diffractogrammes RX des films déposés sous plasma 100% Ar, Ar+5%O₂ et Ar+10%O₂. Nous remarquons que le film déposé sous plasma d'argon pur est amorphe et ne présente aucun pic de diffraction de ZnO. Le deuxième élaboré sous plasma d'argon avec 5% de O₂, est amorphe aussi. Néanmoins, on peut remarquer un petit pic assez large qui peut correspondre au plan de diffraction selon l'axe (100). Enfin, le 3^{ème} film déposés sous plasma d'argon et 10% O₂ est bien cristallisé et correspond à la structure hexagonale du ZnO, avec une orientation préférentielle selon l'axe-c. On peut conclure de ces trois résultats, que l'oxygène intervenant dans les réactions d'oxydation et participant à la cristallisation des films provient principalement de l'oxygène du plasma et sa dissociation par la décharge RF. Il est possible que les O provenant de l'eau ou des nitrates peuvent intervenir dans ce processus mais à un stade assez faible par rapport à l'oxygène plasma.

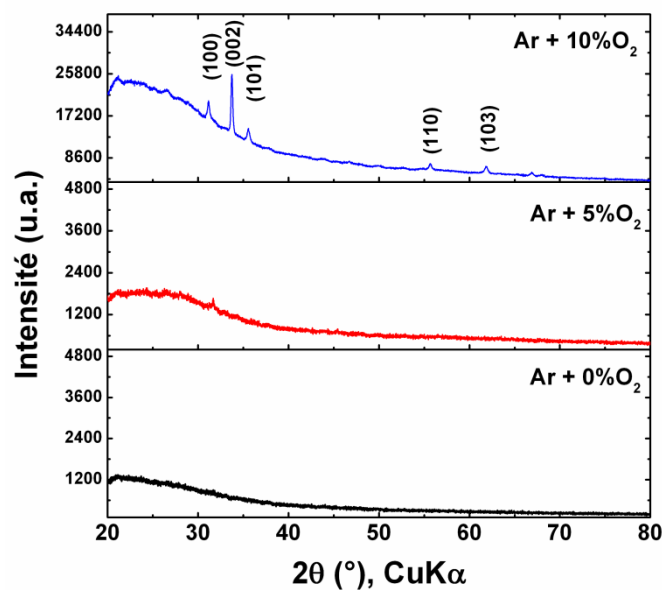


Figure IV. 28. Diffractogrammes RX de films de ZnO déposés sur substrats de verre en utilisant une solution de 0,2M de ZnCl₂ dissous dans de l'éthanol en fonction du %O₂ dans le gaz plasma.

Pour mieux démontrer le rôle de l'oxygène du plasma dans le processus de croissance et nucléation des films de ZnO nous avons réalisé l'expérience suivante. Nous avons préparé 6 substrats de verre sur lesquels nous avons étalé une même quantité d'une solution de Zn(NO₃)₂ dissous dans l'eau (~une goutte par substrat). Nous avons ensuite placé ces substrats dans un four pour un traitement à 80°C pendant 30 min sous air. Les substrats ont été ensuite placés dans

le réacteur et subit un traitement sous plasma Ar/O₂ pendant 30 min à une puissance de 300W. Nous avons varié le pourcentage de O₂ dans l'argon de 0 à 25%.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour voir l'effet de l'oxygène dans le plasma sur la qualité cristalline de ces films. En effet, le profil et la position des pics Raman dépendent de la cristallinité, de la contrainte résiduelle, du désordre de structure et des défauts cristallins dans un échantillon [13].

Les fréquences des phonons observés dans les spectres Raman de ZnO sont [14]: E₂(high)=437 cm⁻¹, E₂(low)=101 cm⁻¹, A₁(TO)=380 cm⁻¹, A₁(LO)=574 cm⁻¹, E₁(TO)= 407 cm⁻¹ et E₁(LO)=583 cm⁻¹, respectivement. Dans notre cas, trois bandes sont observées: E₂ (low), E₂ (high) et E₁ (LO) (Figure IV. 29).

Selon Wang et al. [15], le mode E₂(low) révélerait la structure et le mode E₂(high) peut évaluer les contraintes résiduelles dans les films de ZnO.

La Figure IV. 29 montre que le film traité sous plasma d'argon présente un pic E₂ (low) dispersé avec une faible intensité, indiquant que ce film a une mauvaise qualité cristalline. Plus le pourcentage d'oxygène augmente, plus le pic E₂(low) devient pointu et intense pour atteindre un maximum à un pourcentage O₂ de 15%. Ceci indique que les films de ZnO ont la meilleure qualité de cristal à 15% d'oxygène dans le gaz plasma d'argon.

On peut remarquer aussi sur la même figure que la position du pic E₂(high) se déplace vers les basses fréquences par rapport au monocristal ZnO (437cm⁻¹[16]) avec le pourcentage d'oxygène dans le plasma indiquant que ces films présentent une grande contrainte [17].

Nous avons aussi comparé les spectres Raman de deux films de ZnO déposés par Spray Plasma à partir d'une solution de 0,1M de Zn(NO₃)₂ dans H₂O sous plasma d'argon pur et sous plasma Ar/O₂ (10%). La puissance est de 150W (Figure IV. 30). On constate que le pic E₂(low) à 100 cm⁻¹ est plus intense et étroit dans le cas du film déposé sous plasma Ar/O₂ (FWHM=2,26°). Ce qui indique que la qualité cristalline des films de ZnO s'améliore avec l'ajout d'oxygène dans le plasma d'argon.

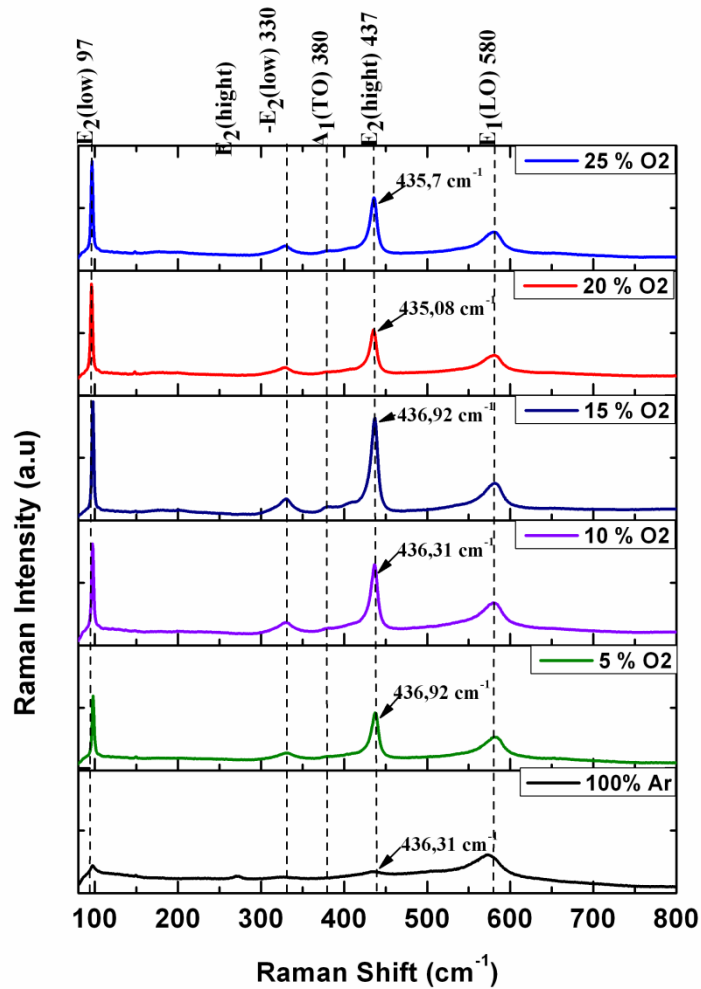


Figure IV. 29. Spectres Raman de dépôt de ZnO à partir d'une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ par effet thermique, puis traitement sous plasma Ar/ O_2 avec différents pourcentages de O_2 dans le gaz plasma et une puissance de 300W.

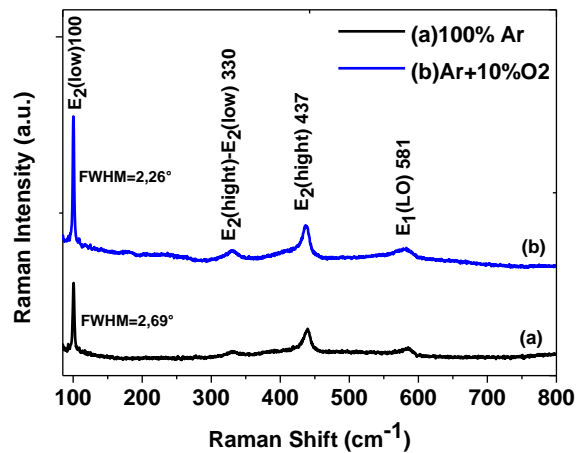


Figure IV. 30. Spectres Raman (632nm) de film de ZnO déposés par Spray Plasma à partir d'une solution de 0,1M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ sous plasma (a) Ar et (b) Ar+10% O_2 . Puissance 150W.

IV.4.2. Effet de la distance spires-substrat

Nous avons vu dans le chapitre III que l'intensité des raies des radicaux O diminue avec la distance par rapport aux spires inductives du plasma comme le montre la Figure IV. 31. Nous voulons voir s'il existe une corrélation entre ce résultat et les propriétés des films déposés.

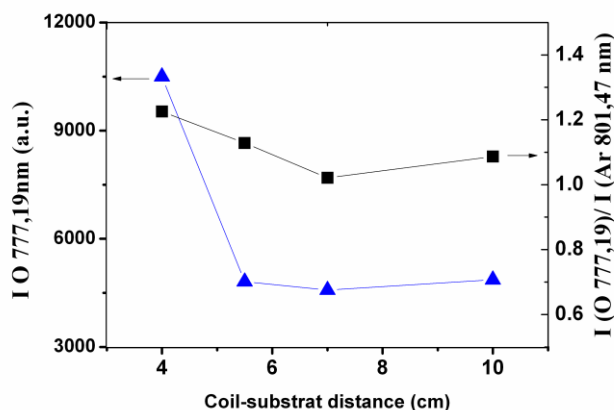


Figure IV. 31. Evolution de l'intensité de la raie O 777,19 nm et du rapport des intensités de O(777,19 nm) et Ar(801,49 nm) avec la distance spire-substrat pour une puissance de 300W.

Nous avons donc utilisé deux solutions différentes de nitrate de zinc et de chlorure de zinc dissous dans l'eau à une concentration de 0,2M. Nous avons fixé le rapport O₂/Ar à 5% avec un débit total de 100 mL/min et réalisé les dépôts avec trois différentes distances spire-substrat (d) étudiée dans le chapitre plasma (4, 5,5 et 7 cm) tout en gardant la distance injecteur-substrat $d_{inj-sub}$ constante (31 cm). Les diffractogrammes RX des films obtenus sont présentés sur la Figure IV. 32. On remarque que tous les films sont polycristallins avec la structure wurtzite. Il apparaît que les films déposés à une distance spire-substrat de 4 cm ont la meilleure orientation selon l'axe-c. Lorsque cette distance augmente à 7 cm, l'intensité du pic (002) diminue et les intensités des pics (100) et (101) deviennent plus grandes. Le degré d'orientation selon l'axe-c (F002) et la taille des grains (D) diminuent avec l'augmentation de la distance spire-substrat (Table IV. 8). Ceci peut être attribué à une diminution de la densité des atomes O lorsque l'on s'éloigne des spires.

Une augmentation de la taille des cristallites de ZnO avec le taux d'oxygène dans un plasma d'argon a également été observée dans les travaux de Q-B. Ma et al.[18], C. Wang et al.[19] et A. Morita et al.[20]. Ces auteurs ont attribué la diminution de la taille moyenne des cristallites à la diminution de la diffusion et de l'effusion des atomes d'oxygène dans le plasma Ar/O₂. La meilleure orientation selon l'axe c est obtenue avec la solution de ZnCl₂. Cependant, des pics supplémentaires correspondant à des impuretés apparaissent sur les diffractogrammes

RX de la couche de ZnO obtenue à 7 cm, indiquant que probablement le plasma est trop faible à cette distance pour transformer le chlorure de zinc en oxyde de zinc.

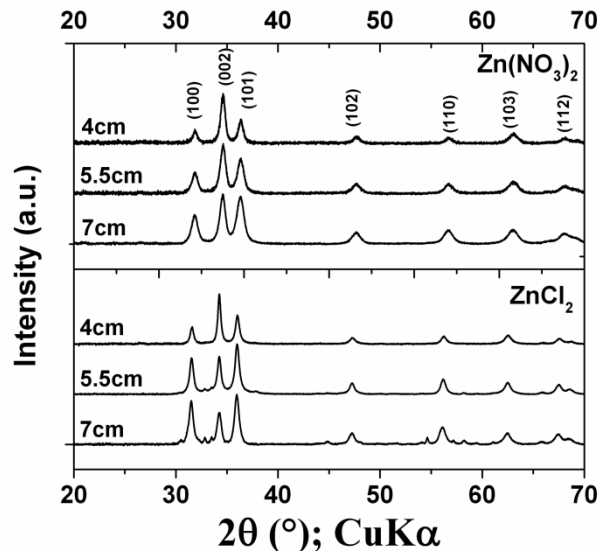


Figure IV. 32. Diffractogrammes RX de films de ZnO déposés sur verre à 200°C en utilisant des solutions 0,2M de Zn(NO₃)₂ et ZnCl₂ en fonction de la distance spire-substrat. Le pourcentage de O₂ dans le gaz plasma est de 5% et le débit total est de 100 mL/min.

Table IV. 8. Taille des grains par DRX degré d'orientation (002) pour des films de ZnO élaborés en utilisant ZnCl₂ ou Zn(NO₃)₂ et le rapport des intensités de O 777,19 et Ar 801,47 par (OES) en fonction de la distance spire-substrat (d)

d (cm)	$\frac{I_O}{I_{Ar}}$	ZnCl ₂		Zn(NO ₃) ₂	
		D(nm)	F002	D(nm)	F002
4	1,22	31,4	0,17	17,8	0,24
5,5	1,13	23,2	0,05	14,4	0,15
7	1,02	19,9	0,01	13,9	0,08

IV.4.3. Choix de la puissance de la décharge

En raison de l'injection pulsée de l'aérosol d'une durée de 0,5 s, la décharge s'éteint suite à une augmentation de la pression puis s'amorce quelques fractions de seconde après. Nous avons vu dans la chapitre III pour les décharges inductives pures, le plasma ne peut être maintenu en dessous d'une certaine puissance [21; 22]. Ceci a été remarqué expérimentalement où la puissance minimale d'amorçage est de l'ordre de 150 W dans le cas d'un plasma d'argon. Cette valeur minimale d'amorçage a tendance à augmenter avec l'ajout d'oxygène dans le plasma pour atteindre les 200W pour un plasma Ar+25%O₂.

Pour être sûr que le plasma s'amorce rapidement nous avons décidé de réaliser les dépôts à des puissances supérieures à 200 W. Néanmoins, il est préférable de ne pas utiliser des puissances trop élevées (>350W) pour deux principales raisons :

- Le mode de couplage plasma inductif contribue au chauffage du porte substrat en inox, ce qui entrainera l'augmentation de la température du substrat par induction et par conséquent le risque de dépasser notre température optimale (200°C).
- Une puissance plasma élevée implique une excitation plus importante des neutres du plasma, ce qui peut entrainer un phénomène de pulvérisation des métaux composant le porte substrat (Fe, Co et Ni) et contaminer nos dépôts.

Ce deuxième phénomène a été observé lors de l'élaboration de films de ZnO sous plasma d'argon avec une puissance entre 400 et 500W, où la présence de traces de Fe ou Ni a été observée par XPS ou DRX (résultats non présentés ici).

IV.4.4. Conclusion

Nous avons vu que le plasma joue un rôle capital dans la transformation des nitrates ou chlorures de zinc en oxyde de zinc. Les radicaux d'oxygène qui sont généralement produits par collisions électroniques ou collisions lourd-lourd dans les plasmas Ar/O₂ participent à cette réaction d'oxydation. Une quantité de 5% d'oxygène dans le plasma d'argon ainsi qu'une faible distance du substrat par rapport au plasma (4 cm) favorisent une croissance cristalline des films de ZnO selon l'axe-c.

Les films de ZnO obtenus dans ce travail d'optimisation des paramètres opératoires du procédé Spray Plasma, présentent une bonne qualité cristalline (homogénéité, texturation et rugosité) ainsi qu'une transmittance correcte (>80%) dans le domaine du visible. Nous avons donc obtenu deux propriétés principales pour l'utilisation de ces films en tant que TCO dans des cellules photovoltaïques. Cependant, leur résistivité électrique mesurée est élevée. Il est donc nécessaire d'améliorer la conductivité électrique des films, et pour ce faire, nous avons donc eu recours au dopage à l'aluminium.

IV.5. Dopage de ZnO à l'aluminium

Afin d'améliorer les propriétés optique et électrique, nous avons tenté de doper nos films minces de ZnO avec de l'aluminium. Ceci se fait par l'ajout d'un précurseur d'aluminium à la solution de zinc de départ. Dans notre cas nous avons utilisé les nitrates d'aluminium (Al(NO₃)₃) avec des pourcentages atomiques différents dans les nitrates de zinc. La concentration de la solution de Zn(NO₃)₂ dans l'eau est de 0,2M et le pourcentage atomique de Al(NO₃)₃ dans cette solution était de 1, 1,5, 3 et 5%.

Nous avons élaboré à partir de ces quatre solutions des films de Al-ZnO sur substrat de verre chauffés à 200°C sous un plasma d'argon et une puissance de 300W.

IV.5.1. Propriétés de structure

La Figure IV. 33 montre les diffractogrammes RX de films de ZnO dopés sur substrat de verre à 200°C sous plasma d'argon avec une solution de 0,2M de $Zn(NO_3)_2$ et différents pourcentages atomiques en aluminium (1, 1,5, 3 et 5 at % $Al(NO_3)_3$). Tous les films présentent un caractère polycristalin avec la structure wurtzite. L'intensité du pic (002) augmente avec le taux d'aluminium de 1 à 3% puis décroît pour 5%. Les valeurs du degré d'orientation selon le plan (002) calculées en utilisant le facteur Lotgering (Figure IV. 34) ont révélé que l'orientation préférentielle selon l'axe-c augmente avec l'augmentation de la concentration en aluminium de 1 à 3%, puis elle décroît pour des concentrations en Al plus élevées, ce qui peut être attribué à la contrainte de compression due à la différence dans les rayons ioniques du zinc et de l'aluminium ($R_{Zn^{2+}} = 0,074$ nm et $R_{Al^{3+}} = 0,054$ nm) [23]. Il est possible aussi qu'il y ait une ségrégation des $Al(NO_3)_3$ dans les joints de grains, à des pourcentages élevés, ce qui non seulement fait diminuer l'intensité du pic (002), mais aussi inhibe la croissance des particules dans les films [24]. Cette hypothèse est fort probable compte tenu du fait que la taille des grains diminue de 32,7 nm à 20,7 nm avec l'augmentation du taux d'aluminium dans la solution de départ de 1 à 5 at % (Figure IV. 34).

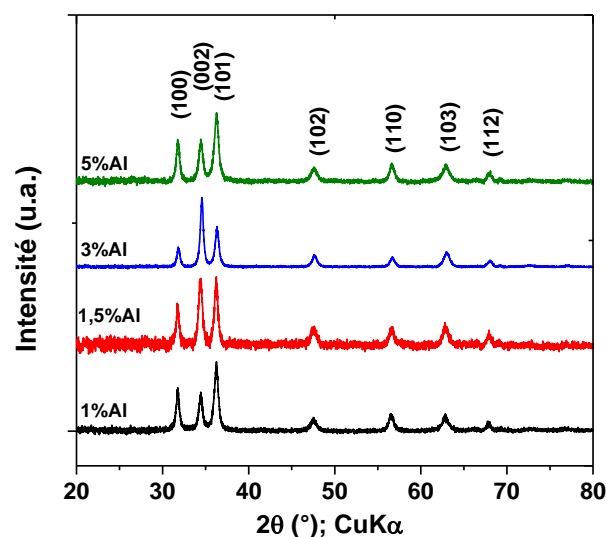


Figure IV. 33. Diffractogrammes RX de couches de ZnO déposées sur substrats de verre en utilisant une solution de 0,2M $Zn(NO_3)_2$ avec différents % d'aluminium ($Al(NO_3)_3$). Plasma d'argon, puissance plasma 300W, T_{sub} 200°C, t 30min.

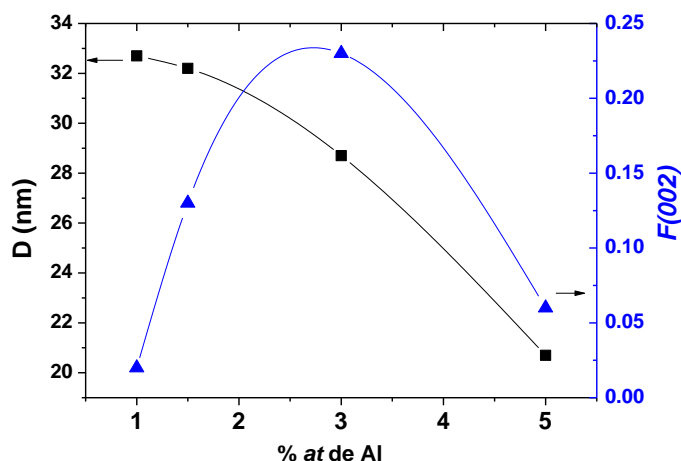


Figure IV. 34. Taille des grains et degré d'orientation 002 en fonction du taux de dopage à l'aluminium. Plasma d'argon, puissance plasma 300W, $T_{\text{sub}} = 200^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{min}$.

Une faible déviation du pic (002) a été observée avec la variation de la concentration d'aluminium, ce qui indique qu'une certaine contrainte résiduelle peut exister à l'intérieur des films. D'autre part, il a été remarqué que la position du pic (002) se décale vers des valeurs 2θ élevées avec l'augmentation de la concentration d'Aluminium comme le montre la Figure IV. 35. Des résultats similaires ont été observés par Kim et *al.*[25] et il a été conclu que le rayon ionique de Al^{3+} ($54\mu\text{m}$) est plus petit que celui de Zn^{2+} ($74\mu\text{m}$), de telle sorte que le remplacement substitutionnel des atome Zn par Al cause une augmentation de l'angle de diffraction du pic 002. Cela peut expliquer aussi la diminution du taux de microdistorsion des films avec le taux d'aluminium (Table IV. 9). D'autres auteurs observent un shift similaire dans des films de ZnO dopés avec Fe [26].

Cependant, Mass et *al.*[27] et X. Zi-qiang et *al.*[28] observent l'effet inverse, car l'angle de diffraction du pic 002 se décale vers des valeurs plus faibles avec le taux d'Al par rapport au Bulk ZnO. Selon H. Deng et *al.* [29], ce déplacement vers des valeurs basses indique que les films sont dans un état de contrainte uniforme avec des composantes de force de contrainte parallèles à l'axe c.

Table IV. 9. Taille des cristallites (D), taux de microdistorsion (ϵ), degré d'orientation selon l'axe (002) et la position du pic (002)

% at Al	D (nm)	ϵ (%)	F002	T.C (002)	Position du pic (002)
1	32,7	0,24	0,02	0,34	34,4406
1,5	32,2	0,20	0,13	0,51	34,4707
3	28,7	0,11	0,23	0,73	34,4934
5	20,7	0,09	0,06	0,41	34,6278

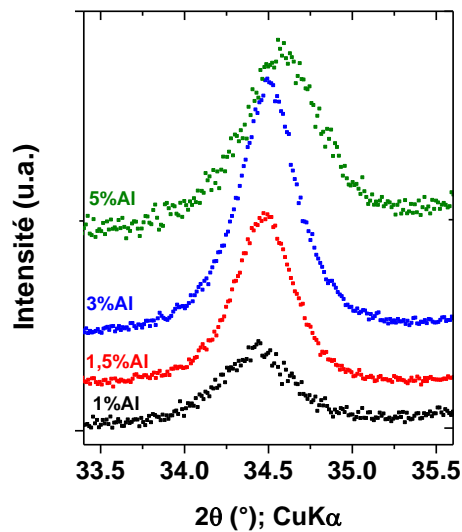


Figure IV. 35. Position du pic (002) en fonction du pourcentage atomique de Al dans la solution de $Zn(NO_3)_2$.

IV.5.2. Analyse XPS de films de Al-ZnO

La Figure IV. 36 montre le spectre XPS à large balayage d'un film de Al-ZnO élaboré à partir d'une solution de $Zn(NO_3)_2$ contenant 3 at % en aluminium sur substrat d'aluminium à 200°C et sous plasma $Ar+5\%O_2$. Les pics situés à 1021, 7, 89, 139 et 531 eV correspondent à $Zn2p_{3/2}$, $Zn2p_{1/2}$, $Zn3p$, $Zn3s$ et $O1s$ respectivement. Il est connu que pour ZnO, le pic $Zn2p_{3/2}$ est situé dans l'intervalle 1021,2-1022,5 eV [30]. Toutefois, la raie $Zn2p_{3/2}$ du zinc métallique est dans l'intervalle 1021-1022,1 eV, quasiment identique à celui de ZnO. Pour apporter la preuve qu'il s'agit de ZnO, nous avons déterminé le paramètre Auger (α) défini comme:

$$\alpha = EL(Zn2p_{3/2}) + EC(Zn L3M45M45)$$

où EL est l'énergie de liaison et EC la position en énergie cinétique des électrons Auger $Zn L3M45M45$ provenant de la relaxation qui suit la photoémission des électrons $Zn2p$. Dans notre cas, $\alpha = 2010,5$ eV, alors que pour les matériaux de référence observés dans la littérature, nous avons les valeurs suivantes, ZnO : 2009,5-2011 eV et Zn : 2013,4-2014,4 eV. Le paramètre Auger indique donc bien la formation de ZnO en surface.

On peut noter également sur le spectre général, la présence d'une raie $C1s$ due à la contamination superficielle, présente à la surface de tous les matériaux. L'absence de pics $Al2p$ (~75 eV) et $Al2s$ (~119 eV) du substrat montrent que la couche de ZnO est relativement épaisse

(au moins quelques dizaines de nanomètres) et homogène. Ceci est corroboré par une ligne de base horizontale dans la région spectrale qui s'étend entre 100 et 300 eV.

En médaillon on peut voir une reconstruction de la raie O1s avec trois composantes centrées à 530,6 ; 532,2 et 533,2 eV, correspondants à ZnO, à des liaisons C=O (probablement carbonyle dans des groupes ester ou COOH) et C-O due aux contaminants de surface. La composante principale est une position en énergie de liaison qui tombe dans l'intervalle 529,9-531,2 eV connue pour l'oxygène dans ZnO. L'attribution des deux composantes à hautes énergies de liaison repose sur l'examen de la raie C1s.

La composition chimique de surface de couches de Al-ZnO obtenue par XPS est présentée dans la Table IV. 10. En corrigeant le pourcentage d'oxygène lié à la contribution de la couche superficielle de contamination, on obtient un rapport $Zn/O = 0,93$, ce qui démontre que dans nos conditions de préparation assistée par plasma, la stœchiométrie de ZnO est en léger excès d'oxygène. Ceci peut être négatif quand on sait que la conductivité dans les films de ZnO peut être due aux défauts d'oxygène.

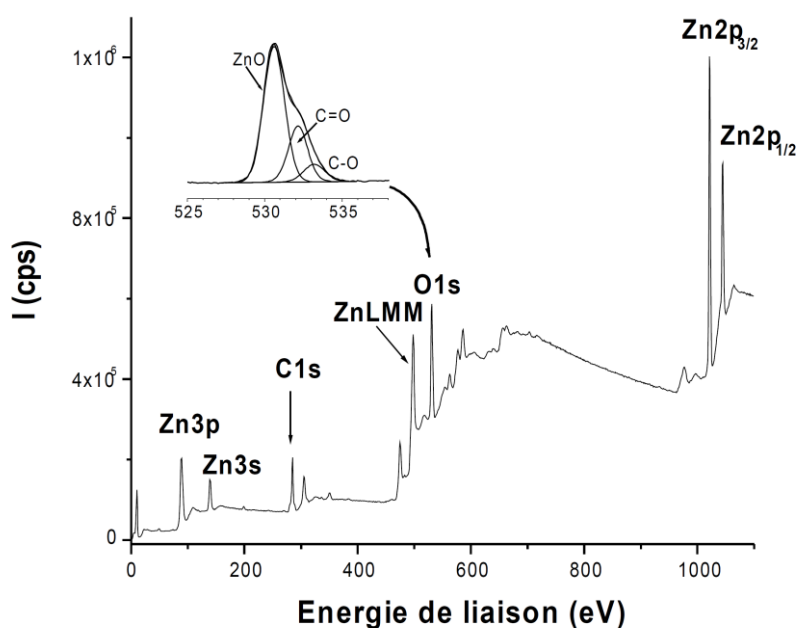


Figure IV. 36. Spectre XPS d'un film de Al-ZnO (3 at % Al) sur substrat d'aluminium à partir d'une solution 0,1M $Zn(NO_3)_2$ sous plasma Ar+5% O_2 . En médaillon, la raie O1s en haute résolution.

Table IV. 10. Composition chimique de surface de ZnO préparé par plasma dans les conditions décrites ci-dessus.

élément	raie	Position (eV)	LMH (eV)	at. %
Zn	Zn2p3	1021,7	1,85	24,72
C	C1s	285,0	1,53	35,40
O	O1s (ZnO)	530,6	1,61	26,46
	O1s (C=O)	532,2	1,50	9,99
	O1s (C-O)	533,2	1,62	3,44

IV.5.3. Propriétés optiques et électriques

La Figure IV. 37 montre le spectre de photoluminescence d'un film de Al-ZnO déposé sur substrat d'aluminium à 200°C sous plasma Ar-O₂. Ce test a été effectué au cyclotron Hasylab de Hambourg. Le pourcentage atomique de Al est de 3%. Les matériaux montrent une forte fluorescence dans le domaine spectrale entre 300 et 600 nm. Deux bandes ont été observées : (UV) à 360 nm et (Bleu) à 410 nm. La bande UV est attribuée à l'émission excitonique. Tandis que l'origine de la bande bleue a été sujet à beaucoup de discussions. D'une part, elle peut être attribuée aux défauts tels que les lacunes de l'oxygène (V_O), le zinc interstitiel (Zn_i), les lacunes de zinc (V_{Zn}), et les impuretés extrinsèques. D'autre part, elle peut caractériser ZnO de type p dopé à l'azote selon A. Tsukazaki et al. [31]; cette hypothèse s'appuie sur la présence d'azote dans notre solution de départ de nitrates de zinc, qui peut contaminer la matrice de ZnO pendant le procédé de fabrication. Cependant les analyses XPS ne confirment pas la présence d'azote dans ces couches. Il est donc probable que dans notre cas, il s'agisse de lacunes de zinc ou de zinc interstitiel.

Un autre résultat important concerne la non-existence d'une bande « verte » à 500 nm, caractéristique de lacunes d'oxygène du ZnO sous-stœchiométrique. Ce résultat était attendu puisque les analyses XPS montrent un excès en oxygène dans le film de Al-ZnO déposé.

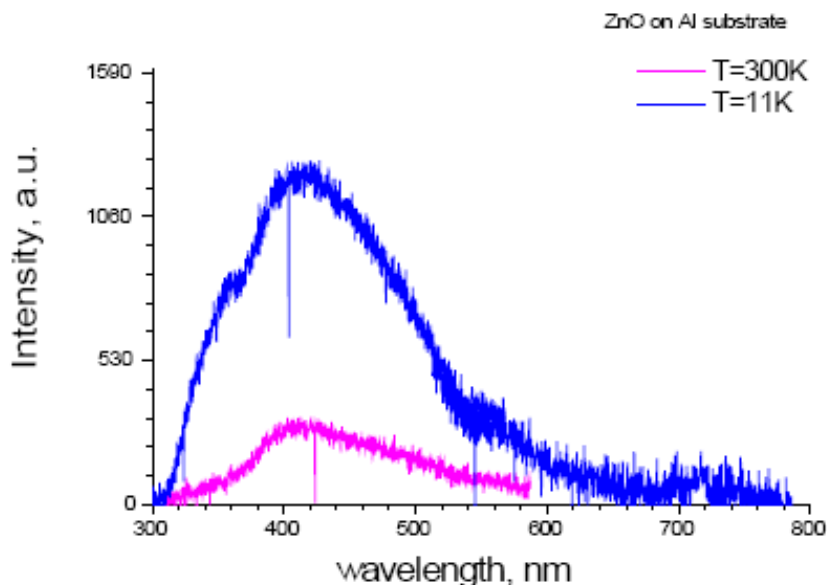


Figure IV. 37. Spectre photoluminescence ($<10^{-9}$ mbar et 11K) d'un film de Al-ZnO (3 at % Al) déposé sur substrat d'aluminium. $C=0.1M$; (Ar:O₂)= (200:50) mL/min. $T_{\text{sub}}=200^{\circ}\text{C}$, Puissance = 300W.

En ce qui concerne la conductivité électrique des films de Al-ZnO, celle-ci reste très faible voire quasi nulle, et ce malgré le dopage avec l'aluminium. En effet, la résistance des films déposés par la technique Spray Plasma, mesurée à l'aide d'un simple multimètre semble très élevée (de quelques kilos Ω et quelques Méga Ω). Ce qui ne nous a pas permis de mesurer la conductivité avec le dispositif quatre pointes dont nous disposons.

Notons aussi que la meilleure conductivité électrique a été obtenue en utilisant un 4^{ème} précurseur organique (acetylacetonate de Zinc) où les films de ZnO élaborés à partir d'une solution aqueuse de ce précurseur et d'un plasma Ar/O₂ présente une conductivité électrique de l'ordre de $15,6 \text{ S.cm}^{-1}$ (ou $\rho = 6,4 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$). Ce qui reste aussi assez faible par rapport à beaucoup de travaux sur la conductivité des couches minces de ZnO pour des applications TCO et photovoltaïques.

IV.6. Discussion et conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre, que la technique Spray Plasma permet de déposer des films minces de ZnO polycristallins wurtzite à partir d'une solution aqueuse d'un précurseur de zinc couplée à un plasma Ar/O₂ jouant le rôle de milieu réactionnel à faible température (200°C).

La réactivité du plasma radio fréquence (étudiée dans le chapitre III) et l'énergie des électrons permet l'obtention de films cristallins et texturés ne nécessitant pas de post-traitement thermique, et aussi rugueux ne nécessitant pas de traitement par attaque chimique de texturation.

Nous avons vu que la qualité cristalline des films obtenus avec une solution de nitrate ou de chlorure de zinc est meilleure que celle obtenue avec une solution d'acétate de zinc. Les caractérisations par DRX et MET ont montré une similitude des propriétés structurales des films avec le chlorure ou le nitrate de zinc.

Nous avons vu qu'il est possible de contrôler l'orientation selon l'axe-c, la taille des cristallites, la contrainte et l'épaisseur des films en jouant sur les paramètres opératoires et plus particulièrement la concentration en précurseur, la température du substrat et la durée du dépôt. Nous avons pu ainsi déterminer les paramètres optimaux pour avoir une meilleure qualité cristalline, une meilleure orientation selon l'axe c et une bonne transmittance dans le domaine de visible.

Nous avons pu aussi mettre en évidence le rôle du plasma et plus précisément le rôle des radicaux d'oxygène, qui interviennent dans le processus d'oxydation des atomes de zinc. Nous avons vu que le pourcentage de O₂ dans le plasma et la position du substrat par rapport au plasma jouent sur la concentration des radicaux O, et par conséquent sur la qualité cristalline des films déposés. Un pourcentage de 5% de O₂ dans le plasma et une distance de 4cm du substrat par rapport au plasma permettent l'obtention d'une meilleure cristallinité et une orientation selon l'axe-c. Ces résultats sont en bon accord avec les diagnostics par spectroscopie d'émission du chapitre III.

Les analyses XPS, ont montré l'obtention de films de ZnO avec un léger excès en oxygène, ce qui pourra peut-être expliquer l'absence de conductivité électrique dans nos films malgré les tentatives de dopage avec de l'aluminium. En effet la conductivité de type n dans le ZnO est liée généralement aux défauts d'oxygène. Il est possible aussi que la technique spray plasma favorise une ségrégation du dopant dans les joints grains, ce qui augmentera la résistivité des couches.

ANNEXES

A.IV.1. Fichier JCPDS 36-1451 de ZnO pour une anode CuK α

Card : 361451 Name zinc white lambda=1.540560
 formula : O Zn
 cell parameters : a=3.25000 b=3.25000 c=5.20700
 alpha= 90.000 beta= 90.000 gamma=120.000
 S.G. code=186 Z = 2 system: Hexagonal
 Mw=81.3800g/mol Dx= 6.4300g/cm3 absorption= 0.0000cm-1 I/Icor= 0.0000



h	k	l	d	Int	2theta	h	k	l	d	Int	2theta
1	0	0	2.8143	57	31.769	0	0	2	2.6033	44	34.421
1	0	1	2.4759	100	36.252	1	0	2	1.9111	23	47.538
1	1	0	1.6247	32	56.602	1	0	3	1.4771	29	62.862
2	0	0	1.4071	4	66.378	1	1	2	1.3782	23	67.961
2	0	1	1.3582	11	69.098	0	0	4	1.3017	2	72.560
2	0	2	1.2380	4	76.953	1	0	4	1.1816	1	81.368
2	0	3	1.0931	7	89.604	2	1	0	1.0638	3	92.781
2	1	1	1.0423	6	95.301	1	1	4	1.0159	4	98.609
2	1	2	0.9846	2	102.942	1	0	5	0.9766	5	104.130
2	0	4	0.9556	1	107.426	3	0	0	0.9381	3	110.388
2	1	3	0.9069	8	116.274	3	0	2	0.8826	4	121.567
0	0	6	0.8677	1	125.183	2	0	5	0.8370	3	133.925
1	0	6	0.8293	1	136.513	2	1	4	0.8237	2	138.505

comment :
 The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA.
 Colorless
 The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).
 A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4).
 The approximate temperature of data collection was 26 C.
 To replace 5-664 (5).
 author :
 PODIE2 1 76 1986 McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C.
 DANASG I 504
 PHMAA4 39 647 1920 1. Bragg, W.
 ACBCAR 25 1233 1969 2. Abrahams, S., Bernstein, J.
 SCIEAS 137 993 1962 3. Bates, C., White, W., Roy, R.
 NATWAY 56 514 1969 4. Radczewski, O., Schicht, R.
 NBSCAA 2 25 1953 5. Swanson, H., Fuyat, R.

A.IV.2. Image MEB d'un film Al-ZnO sur substrat de verre

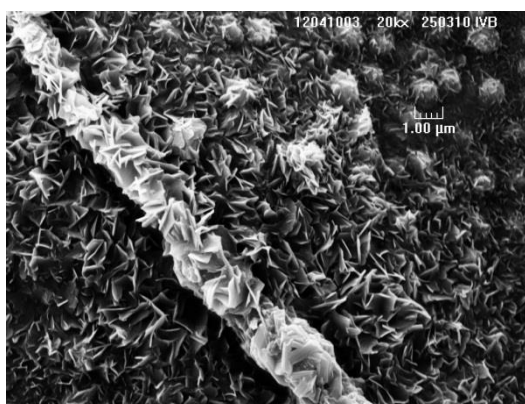


Figure IV. 38. Images MEB d'un film de Al-ZnO sur substrat de verre élaboré avec une solution de 0,1M de $Zn(NO_3)_2$ et contenant 3 at % Al. Plasma d'argon à 200W, $T_{sub}= 200^\circ C$.

Références chapitre IV

- [1] F. ROUSSEAU, Etude des mécanismes de formation des couches d'oxyde Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode des pile a combustible SOFC. Modélisation et caractérisation expérimentale, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2005.
- [2] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, *Solid State Sciences* 13 (2011) 251-256.
- [3] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666.
- [4] P. Singh, A. Kumar, A. Kaushal, D. Kaur, A. Pandey, R. Goyal, *Bulletin of Materials Science* 31 (2008) 573-577.
- [5] B.L. Zhu, X.H. Sun, S.S. Guo, X.Z. Zhao, J. Wu, R. Wu, J. Liu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 7860-7865.
- [6] J.M. Myoung, W.H. Yoon, D.H. Lee, I. Yun, S.H. Bae, S.Y. Lee, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 41 (2002) 28-31.
- [7] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2743-2747.
- [8] V. Gupta, A. Mansingh, *Journal of Applied Physics* 80 (1996) 1063-1073.
- [9] N.R. P. Prathap, Y.P. Venkata Subbaiah, K.T. Ramakrishna Reddy, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 035205 (10pp).
- [10] Y. Ma, G.T. Du, S.R. Yang, Z.T. Li, B.J. Zhao, X.T. Yang, T.P. Yang, Y.T. Zhang, D.L. Liu, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 6268-6272.
- [11] S. Choopun, R.D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R.P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, D.C. Look, *Applied Physics Letters* 75 (1999) 3947-3949.
- [12] K.H. Nam, H. Kim, H.Y. Lee, D.H. Han, J.J. Lee, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 5463-5466.
- [13] Z. Zhaochun, H. Baibiao, Y. Yongqin, C. Deliang, *Materials Science and Engineering B86* (2001) 109-112.
- [14] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Physical Review* 142 (1966) 570-574.
- [15] C.Z. Wang, Z. Chen, H.Q. Hu, D. Zhang, *Physica B-Condensed Matter* 404 (2009) 4075-4082.
- [16] N. Ashkenov, et al., *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 126-133.
- [17] Y.Q. Huang, M.D. Liu, Z. Li, Y.K. Zeng, S.B. Liu, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 97 (2003) 111-116.
- [18] Q.-B. Ma, Z.-Z. Ye, H.-P. He, L.-P. Zhu, J.-R. Wang, B.-H. Zhao, *Materials Letters* 61 (2007) 2460-2463.
- [19] C. Wang, Z. Chen, H. Hu, D. Zhang, *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009) 4075-4082.
- [20] A. Morita, I. Watanabe, H. Shirai, *Thin Solid Films* 519 (2011) 6903-6909.
- [21] M. Lieberman, A. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* 2nd ed, 2005.
- [22] P. Chabert, N. Braithwaite, *Physics of Radio frequency Plasmas* (Cambridge: Cambridge University Press), 2011.
- [23] R.S. Kumar, R. Sathyamoorthy, P. Sudhagar, P. Matheswaran, C.P. Hrudhya, Y.S. Kang, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 43 (2011) 1166-1170.
- [24] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 103 (2003) 16-25.
- [25] K.H. Kim, K.C. Park, D.Y. Ma, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7764-7772.
- [26] T. Pandiyarajan, R. Udayabhaskar, B. Karthikeyan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 103 (2013) 173-178.
- [27] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering: B* 103 (2003) 9-15.
- [28] X. Zi-qiang, D. Hong, L. Yan, C. Hang, *Materials Science in Semiconductor Processing* 9 (2006) 132-135.
- [29] H. Deng, J.J. Russell, R.N. Lamb, B. Jiang, Y. Li, X.Y. Zhou, *Thin Solid Films* 458 (2004) 43-46.
- [30] A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database (<http://srdata.nist.gov/xps/>).
- [31] A. Tsukazaki, et al., *Nature Materials* 4 (2005) 42-46.

Conclusion

Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour but de développer et optimiser un nouveau procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc, nommé « Spray Plasma ». Le couplage de la technique spray pour former un aérosol de microgouttelettes à partir d'une solution aqueuse de nitrate ou chlorure de zinc et la réactivité du plasma basse pression permet la transformation du précurseur de zinc en oxyde.

L'optimisation du système d'injection de l'aérosol a constitué la première étape de ce travail. Le choix d'un système d'injection pulsé dans le sens opposé à la gravité a permis l'obtention de films uniformes et de bonne qualité tout en évitant les phénomènes de colmatage dans l'injecteur. Une étude par simulation a permis de mieux voir l'hydrodynamique d'injection de l'aérosol dans le réacteur et ainsi optimiser sa géométrie pour éviter les problèmes de recirculation.

Le deuxième volet de ce travail est la caractérisation de la décharge plasma RF à couplage inductif, utilisé dans notre procédé pour amorcer le plasma basse pression d'argon/oxygène. Nous avons eu recours dans un premier temps à la modélisation théorique de cette décharge grâce à un modèle global moyenné en volume, développé dans notre équipe. Dans les conditions opératoires étudiées (4 Pa, 10% O₂ et quelques centaines de watts), la densité de l'oxygène atomique est de l'ordre de 10¹⁹ m⁻³, et l'ion dominant est Ar⁺. La température électronique n'est pas sensible à la puissance de la décharge RF et est de l'ordre de 2,8 eV. L'électronégativité correspondante est très faible (quelques pour cent). Le rapport du flux d'espèces réactives (Γ_{O}) sur le flux total des ions positifs ($\Gamma_{\text{Ar}^+} + \Gamma_{\text{O}^+} + \Gamma_{\text{O}_2^+}$), peut être contrôlé en faisant varier la puissance, la pression et la fraction d'oxygène dans le plasma. Nous avons observé que ce ratio diminue avec la puissance tandis qu'il augmente avec la fraction de O₂ et la pression. Une autre façon de faire varier $\Gamma_{\text{O}}/\Gamma_+$ est de pulser la décharge. En effet, lors de la mise hors tension, les taux de réaction de production des ions passent rapidement à zéro tandis que les taux de réaction de recombinaison augmentent, ce qui implique une décroissance plus lente pour les espèces neutres que pour les espèces chargées et donc les $\Gamma_{\text{O}}/\Gamma_+$ augmentent au cours de la post-décharge. Ce résultat confirme l'intérêt de l'utilisation d'une injection pulsée de l'aérosol.

Nous avons mesuré par sonde de Langmuir la densité ionique du plasma en fonction des paramètres opératoires. Nous avons pu confirmer expérimentalement l'augmentation de la densité des espèces ioniques avec la puissance de la décharge. En effet, la densité des ions Ar^+ augmente d'un facteur dix avec l'augmentation de la puissance de 100 à 500 W. Lorsque l'on augmente la fraction d'oxygène du gaz plasma de 0 à 25%, la densité ionique mesurée par sonde de Langmuir pour une puissance de 200 W, diminue de $1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à $6,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. La même tendance a été prédite par le modèle global, le flux des ions Ar^+ diminuant avec la fraction de O_2 .

Les mesures par spectroscopie d'émission optique nous ont permis d'étudier l'évolution des espèces réactives dans le réacteur (O). Nous avons pu déterminer la distance optimale pour laquelle nous avons une forte intensité des raies d'oxygène par rapport aux ions Ar^+ . Cette distance est comprise entre 2 et 5,5 cm. Nous avons pu aussi estimer la température électronique, qui est de l'ordre de $3,3 \pm 0,3 \text{ eV}$ pour un plasma d'argon à une puissance de 300 W et une pression de 20 Pa. Par modélisation, cette température est de l'ordre de 2,1 eV dans les mêmes conditions.

Il a été démontré dans d'autres travaux, que la présence des radicaux OH° augmente d'un facteur 2 le taux de conversion de nitrate en oxyde. Dans notre étude nous avons étudié les bandes d'émission des radicaux OH° pour mesurer la température rotationnelle et ainsi déterminer la température du gaz plasma, qui est de l'ordre de $(400 \pm 50) \text{ K}$.

Le contrôle de la quantité d'oxygène dans le plasma et l'utilisation de l'eau comme solvant dans le procédé, permettent l'augmentation de la densité des espèces réactives (O_2^+ , O^+ , O et OH°), ce qui permettra de favoriser l'oxydation du zinc et donc la formation des couches de ZnO.

Le dernier volet de ce travail, est la caractérisation des couches minces de ZnO déposées par la technique Spray Plasma et l'optimisation des paramètres de dépôt dans le but d'obtenir des films de bonne qualité cristalline (texturation, orientation selon l'axe c et bonne rugosité), optique (transmittance > 80%). Cependant la conductivité électrique mesurée demeure faible (conductivité < 10^3 S.cm^{-1}).

Les résultats de diffraction par rayons X (DRX) montrent l'obtention de films de ZnO polycristalins avec la structure hexagonale Würtzit.

La qualité cristalline des films obtenus avec une solution de nitrate ou de chlorure de zinc est meilleure que celle obtenue avec l'acétate de zinc. Ceci a été attribué à l'énergie de dissociation du nitrate et du chlorure qui est plus faible à celle de l'acétate.

La technique Spray Plasma permet le contrôle de l'orientation selon l'axe-c, la taille des cristallites, la contrainte et l'épaisseur des films, en jouant sur les paramètres opératoires et plus particulièrement la concentration en précurseur, la température du substrat et la durée du dépôt. La vitesse de croissance a été estimée à 90 nm/min, ce qui représente une vitesse comparable à la PECVD et pulvérisation¹. Les films présentent une transmittance dans le domaine du visible de l'ordre de 65 à 90% dépendant des conditions opératoires.

Nous avons pu aussi mettre en évidence le rôle du plasma et plus précisément le rôle des radicaux d'oxygène, qui interviennent dans le processus d'oxydation des atomes de zinc. Nous avons vu que le pourcentage de O₂ dans le plasma et la position du substrat par rapport au plasma jouent sur la concentration des radicaux O, et par conséquent sur la qualité cristalline des films déposés. Un pourcentage de 5% de O₂ dans le plasma et une distance de 4 cm du substrat par rapport au plasma permettent l'obtention d'une meilleure cristallinité et une orientation selon l'axe-c. Ces résultats sont en bon accord avec les diagnostics par spectroscopie d'émission du plasma.

Les analyses XPS, ont montré l'obtention de films de ZnO avec un excès en oxygène, ce qui pourrait expliquer l'absence de conductivité électrique dans nos films malgré les tentatives de dopage avec de l'aluminium. En effet la conductivité de type n dans le ZnO est liée généralement aux défauts d'oxygène. Ce résultat peut expliquer aussi l'absence de la bande verte dans les spectres de photoluminescence, qui se situe à 510 nm. En effet cette bande est attribuée par certains auteurs aux lacunes d'oxygènes (V_O)², et aux lacunes de zinc par d'autres auteurs (V_{Zn})³. Quant aux autres bandes observées dans les spectres de photoluminescence, la bande UV

¹ I. Sayago, M. Aleixandre, L. Ares, M. J. Fernandez, J. P. Santos, J. Gutierrez, and M. C. Horrillo, *Applied Surface Science* 245 (1-4), 273 (2005); C. A. Wolden, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 25 (2), 169 (2005); M. D. Barankin, E. Gonzalez Ii, A. M. Ladwig, and R. F. Hicks, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (10), 924 (2007); O. Kappertz, R. Drese, and M. Wuttig, *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* 20 (6), 2084 (2002).

² H. R. Alves F. H. Leiter, Romanov, D. M. Hoffmann, *Physica B* 340, 201 (2003); H. R. Alves F. H. Leiter, A. Hofstaetter, B. K. Meyer, *Phys. Status Solidi B* 226 R4, 200107 (2001); C. H. Seager K. Vanheusden, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403 (1996); W. L. Warren K. Vanheusden, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, 7983 (1996); N. Golego S. A. Studenikin, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84, 2287 (1998).

³ A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B.* 61, 15019 (2000); G. Du X. Yang, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, H. C. Ong, S. Yang, *J. Cryst. Growth* 252, 275 (2003); H. J. Egelhaaf and D. Oelkrug, *J. Cryst. Growth* 161, 190 (1996).

à 360 nm est attribuée à l'émission excitonique, tandis que la bande bleue à 410 nm a été attribuée au zinc interstitiel (Zn_i). L'hypothèse que cette bande caractérise un ZnO dopé p avec de l'azote⁴ présent dans la solution de nitrate a été écartée en raison de la non observation de l'azote dans les analyses XPS.

Les films de ZnO et Al-ZnO déposés par la technique Spray Plasma présentent des résistivités électriques élevées. Nous avons émis les hypothèses que cette résistivité élevée est due à :

- Une sur-stœchiométrie d'oxygène dans les films
- Une possible ségrégation du dopant dans les joints grains, ce qui augmente la résistivité des couches.

Pour résumer, la technique Spray Plasma nous permet le dépôt des films minces de ZnO polycristallins wurtzite à partir d'une solution aqueuse d'un précurseur de zinc couplée à un plasma Ar/O₂ jouant le rôle de milieu réactionnel à faible température (200 °C). Grâce à la réactivité du plasma, les films obtenus sont texturés et ne nécessitent pas de post traitement chimique de texturation.

L'utilisation de précurseurs peu coûteux et plus respectueux de l'environnement comme les nitrates ou chlorures de zinc dissous dans l'eau, constitue un point positif de la technique Spray Plasma.

Cette technique permet aussi le contrôle des propriétés structurales et optiques des films déposés, tels que la rugosité, l'orientation cristalline, la taille des grains et l'épaisseur. Cependant, nous n'avons pas pu améliorer la conductivité électrique des films malgré le dopage avec l'aluminium.

Comme perspective à ce travail, et du point de vue matériaux, il sera intéressant de continuer cette étude, dans le but de déterminer les causes d'une résistivité élevée dans les films obtenus par Spray Plasma et d'améliorer le dopage.

D'un point de vue modélisation et caractérisation plasma, il sera intéressant de compléter le modèle global en prenant en considération l'interaction du précurseur de zinc avec le milieu

⁴ A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nat. Mater.* 4 (1), 42 (2005).

plasma. Il sera aussi important de mettre en œuvre un système de sonde électrostatique permettant la mesure de la température électronique dans nos conditions opératoires.

Enfin, il sera intéressant d'étudier la faisabilité de la technique Spray Plasma pour le dépôt de couches minces sur une large surface. Ce travail a été déjà entamé par le développement d'un nouveau réacteur Spray Plasma (Figure i) avec une grande chambre d'expansion du plasma inductif. Ce réacteur permet le dépôt de films sur des substrats allant jusqu'à 3''. Il dispose aussi de plusieurs fenêtres permettant d'effectuer des caractérisations in situ par laser ou spectroscopie.

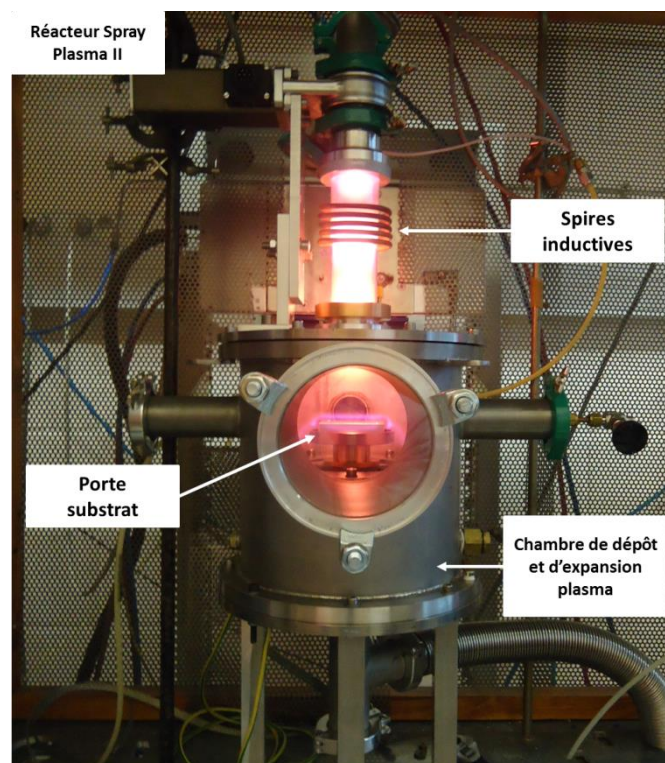


Figure i. Photo du réacteur Spray Plasma II avec une chambre d'expansion du plasma RF à couplage inductif.

Publications dans des revues à comité de lecture

1. **K. Baba**, M. Nikravech, D. Vrel, A. Kanaev, L. Museur, M. Chehimi, "Characteristics of nanostructured ZnO layers deposited in spray plasma device ", Journal of Nanoscience and Nanotechnology **12 (6)**, 4744-4748 (2012).
2. C. Lazzaroni, **K. Baba**, M. Nikravech and P. Chaber, "Model of a low-pressure radio-frequency inductive discharge in Ar/O₂ used for plasma spray deposition ", J. Phys. D: Appl. Phys. **45** (2012) 485207.
3. M. Nikravech, **K. Baba**, B. Leneindre, F. Rousseau, "Role of reactive species in processing materials at laboratory temperature by spray plasma devices ", Chemical paper **66 (5)** 502-510 (2012), DOI: 10.2478/s11696-012-0158-y.

Publications dans des revues et proceedings sans comité de lecture

1. **K. Baba**, C. Lazzaroni, M. Nikravech, "Spray Plasma technique for ZnO thin films deposition: correlation between OES plasma diagnostic and structural characteristics of deposited layers", Proceeding of the 31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), Granada, Spain, July 2013.
2. **K. Baba**, M. Nikravech, D. Vrel, A. Kanaev, L. Museur, M. Chehimi, "Caractéristiques des couches minces de ZnO nanostructurées déposées par le nouveau dispositif Spray plasma ", Proceeding du XIII^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés: Des procédés au service du produit au cœur de l'Europe, Lille: France (2011), Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 -2011, ISSN 1775-335X-ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France.

Conférences avec comité de sélection et actes

3. **K. Baba**, C. Lazzaroni, M. Nikravech, "Spray Plasma technique for ZnO thin films deposition: correlation between OES plasma diagnostic and structural characteristics of deposited layers", 31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), July 14-19, 2013. Granada, Spain. (**Poster**)
4. **K. Baba**, C. Lazzaroni, O. Brinza, B. Leneindre, M. Nikravech, « Effect of experimental parameters on crystallite growth of Al-doped ZnO thin films deposited by Spray Plasma device », 7th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials IWZnO, September 11-14, 2012. Nice. France. (**Poster**)
5. **K. Baba**, M. Nikravech, D. Vrel, A. Kanaev, L. Museur, M. Chehimi, B. Leneindre, « Caractéristiques des couches minces de ZnO nanostructurées déposées par le nouveau dispositif Spray plasma », 13^{ème} Congrès de la Société Française du Génie des Procédés, November 29th - Décembre 1st 2011, Lille. France. (**Poster**)
6. **K. Baba**, M. Nikravech, D. Vrel, A. Kanaev, L. Museur, M. Chehimi, « Characteristics of nanostructured ZnO layers deposited in Spray plasma device », 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, NANOSMAT 5, October 18-21, 2010. Reims, France. (**Poster**)
7. M. Nikravech, **K. Baba**, D. Vrel, A. Kanaev, L. Museur, M. Chehimi, « Characteristics of nanostructured ZnO layers deposited in a new spray plasma device », Congrès Interdisciplinaire Matériaux 2010, October 18-21, 2010, Nantes, France (**Oral**)

Communications sans acte

8. **K. Baba**, C. Lazzaroni, M. Nikravech, "Structural and optical proprieties of ZnO thin films deposited by Spray Plasma device layers", International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T)/19th International Conference on Plasma Processes (ICP), September 09-13, 2013. Paris, France. (**Poster**)
9. **K. Baba**, C. Lazzaroni, M. Nikravech, "Spray Plasma technique for ZnO thin films deposition: RF inductively coupled Ar/O₂ plasma diagnostic and films characterization", 4th national colloquium on ZnO, June 24-25, 2013. Villetaneuse, France. (**Oral**)
10. C. Lazzaroni, **K. Baba**, M. Nikravech, "Modeling of an Ar/O₂ inductive discharge used for ZnO plasma spray deposition", 4th national colloquium on ZnO, June 24-25, 2013. Villetaneuse, France. (**Poster**)

11. **K. Baba**, C. Lazzaroni, O. Brinza, B. Leneindre, M. Nikravech, « *Nanostructured ZnO and Al-doped ZnO thin films deposited by Spray Plasma device* », European workshop on Nano Transparent Conductive Materials NanoTCMs, June 14-15, 2012. Grenoble. France. (**Poster**)
12. **K. Baba**, C. Lazzaroni, O. Brinza, B. Leneindre, M. Nikravech, « *Effect of solution concentration and growth time on structural and optical proprieties of Al-doped ZnO thin films deposited by Spray Plasma device* », 3rd national colloquium on ZnO, June 5-6, 2012. Paris, France. (**Oral & Poster**)
13. **K. Baba**, M. Nikravech, B. Leneindre, D. Vrel, M. Chehimi, L. Museur, A. Kanaev, **K. Hassouni**, « *Characteristics of nanostructured ZnO thin films deposited by Spray-plasma device* », 20th International Symposium on Plasma Chemistry, July 24-29, 2011. Philadelphia, USA. (**Oral**)
14. M. Nikravech, **K. Baba**, S. Labidi, X. Bonnin, **K. Hassouni**, « *A fluidized bed spray plasma reactor to deposit perovskite catalyst nanostructured layers on small solid particles. Application to deposit ZnO-Cu catalysts for reforming CH₄-CO₂* », 20th International Symposium on Plasma Chemistry, July 24-29, 2011. Philadelphia, USA. (**Poster**)
15. **K. Baba**, M. Nikravech, D. Vrel, A. Kanaev, L. Museur, M. Chehimi, « *Characteristics of nanostructured ZnO layers deposited in Spray plasma device* », 2nd national colloquium on ZnO, June 8-9, 2011. Meudon, France. (**Poster**)
16. **K. Baba**, M. Nikravech, D. Vrel, A. Kanaev, L. Museur, M. Chehimi, « *Procédé d'Elaboration Spray plasma pour électrode Photovoltaïque* », Programme Interdisciplinaire Energie CNRS, March 28-30, 2011. Montpelliers, France. (**Oral**)
17. **M. Nikravech**, **K. Baba**, S. Labidi, B. Sarh, S. Bonnamy, J-M. Tatibouët, « *Procédé Plasma/catalyse : Reformage CH₄ CO₂ et formation de gaz de synthèse* », Programme Interdisciplinaire Energie CNRS, March 28-30, 2011. Montpelliers, France. (**Oral**)
18. M. Nikravech, **K. Baba**, L. Museur, P. Roca I Cabarrocas. « *Procédé d'Elaboration Spray plasma pour électrode Photovoltaïque* », Programme Interdisciplinaire Energie CNRS, November 16-18, 2009. Nantes, France. (**Poster**)



Characteristics of Nanostructured ZnO Layers Deposited in Spray Plasma Device

K. Baba¹, M. Nikravech^{1,*}, D. Vrel¹, A. Kanaev¹, L. Museur², and M. Chehimi³

¹LSPM, Université Paris 13, 99 Av. J. B. Clément, 93430 Villetaneuse, France

²LPL, Université Paris 13, Institut Galilée, 99 Av. J. B. Clément, 93430 Villetaneuse, France

³ITODYS, Université Paris Diderot, 15, rue Jean Antoine de Baïf, 75013 Paris, France

ZnO and Al doped ZnO thin film have been deposited on glass substrate by “spray plasma” process using an aqueous solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. XRD patterns revealed polycrystalline character with the typical hexagonal wurtzite structure. The preferential c-axis orientation of crystallites depends highly on the operating conditions. Williamson-Hall method and AFM photographs showed a size of crystallites ranging between 20 and 80 nm and a roughness between 6 and 50 nm. Films exhibit a transmittance between 65 and 90% in the visible region. XPS revealed that the stoichiometry of deposited ZnO is $\text{Zn}/\text{O} = 0.93$. Fluorescence spectroscopy showed the presence of two bands at 360 nm (UV) and at 410 nm (Blue). The UV band can be attributed to exciton emission. Another important result concerns the non-existence of a “green” band at 500 nm.

Keywords: ZnO, Al-ZnO, Spray Plasma, TCO, Zinc Nitrate.

1. INTRODUCTION

Zinc oxide has recently attracted a lot of attention as a potential transparent conducting oxide material in thin-film silicon solar cells,^{1–4} photodetectors⁵ and light emitting diodes.^{6,7} ZnO is a semiconductor with a wide and direct band gap (3.3 eV at room temperature). It has a wurtzite crystal structure and a high exciton binding energy ($E_B = 60$ meV). Decrease of electrical resistivity is achieved by n-type doping with group III dopants such as B, Ga, or Al.^{8,9} Moreover, doped ZnO has many advantages over indium tin oxide (ITO) including low cost, abundance in natural resources, non-toxicity, and resistance to hydrogen plasma, which make it a promising candidate material for transparent conducting oxide of Si thin film solar cells.¹⁰ ZnO and Al doped ZnO thin films have been prepared by various methods, such as metal organic chemical vapour deposition (MOCVD),^{11–14} molecular beam epitaxy (MBE),¹⁵ pulsed laser deposition (PLD),¹⁶ ultrasonic spray pyrolysis,¹⁷ radio frequency and magnetron sputtering^{18–22} and sol-gel process.^{23,24} In the present study, we have grown ZnO and Al doped ZnO on glass substrate by spray plasma.²⁵ In this process, fine water droplets containing $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, produced in an aerosol generator are injected into a low pressure plasma reactor. They are then submitted to the

reactivity of plasma and projected against a substrate where they form the final film. We have investigated the effect of operating conditions the structural properties of ZnO thin films.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

ZnO and ZnO-Al thin films were deposited on glass substrate by Spray plasma process. It is composed of three parts: an injection system, a plasma reactor and a system of vacuum and pressure monitoring. The injection system permits to produce and to introduce an aerosol using an ultrasonic aerosol generator MGA 1000 of 1 MHz frequency to produce droplets of 5–6 microns diameter. The aerosol is formed from an aqueous solution of precursors consisting of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (99.999% Aldrich) and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (99.997% Aldrich) dissolved in bi-distilled water. A mixture of argon and oxygen is used as carrier gas at a flow rate of 100 to 200 ml/min. A special device was designed to condition the injection of the aerosol into the low pressure plasma reactor. This device permits the control of the pressure drop between the aerosol generator at atmospheric pressure and the reactor at 100 Pa. The plasma reactor is a Pyrex glass inverted cyclone reactor of 100 mm diameter and a height of 300 mm. A coil of copper allows the coupling of high power frequency/plasma gas using. This facility features a new generation inductively coupled plasma generator TRUMF 3 kW Qinto 3000 with a

* Author to whom correspondence should be addressed.

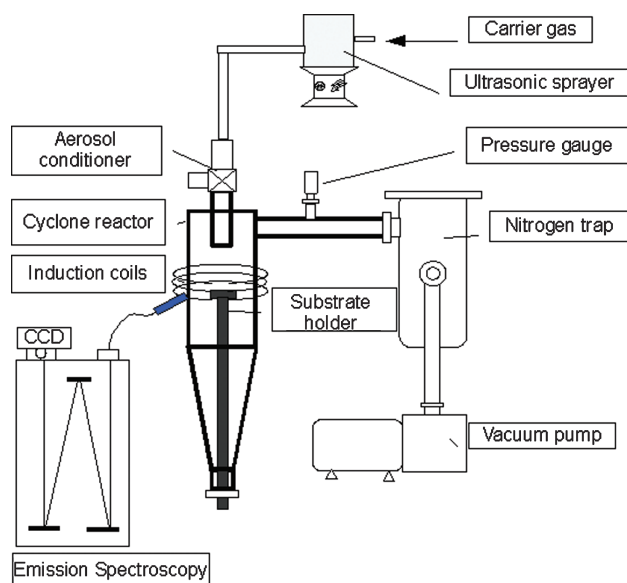


Fig. 1. Experimental set up.

frequency of 13.5 MHz. A substrate holder equipped with a temperature regulation system is placed on the reactor axis. Temperature of the substrate was fixed at a level between 20 to 300 °C. The substrate heater was equipped with a resistance heater, a K type thermocouple and a PID controller. The pressure in the reactor is controlled using a Pirani gauge. The vacuum is provided with a dry vacuum pump Alcatel ADP81.

The crystalline structure properties of ZnO films was characterized by AFM and X-ray diffraction (XRD) measurement using $\text{CuK}\alpha$ radiation with a wave length (λ) of 1.54 Å. The average size of the crystalline grains and strain in the films was estimated using Williamson–Hall plot:²⁶

$$\beta \cos \theta = k\lambda/T + 4 \varepsilon \sin \theta$$

where T is the actual particle size, ε is the strain, k is the spherical factor ($k = 0.9$), β is the full width at half maximum (FWHM) in radians, and λ is the diffraction angle. The strain in the films can be calculated from the slope of $\beta \cos \theta$ plot versus $\sin \theta$ and the particle size in the film can be estimated from the y -intercept of the plot. X-ray photoelectron spectra were recorded using a Thermo VG Scientific ESCALAB 250 system fitted with a micro-focused, monochromatic Al K α X-ray source (1486.6 eV). The size of Xray beam was 500 μm . The pass energy was set at 100 and 40 eV for the wide scan and high resolution regions, respectively. Spectral calibration was determined by setting the maximum pass energy for C1s at 285 eV. The surface composition was determined using the integrated peak areas and the corresponding Scofield sensitivity factors corrected for the analyzer transmission function. The ZnO thin film deposited on Al substrate was characterized by fluorescence spectroscopy performed in ultra vacuum ($<10^{-9}$ mbar) and cryogenic temperature (11K)

in Superlumi experimental station (HASYLAB at DESY). The optical excitation is performed at 40–330 nm, with an intensity of 106 photons/pulse and 5×10^6 Hz repetition rate). The photoluminescence was recorded in the spectral range of 200 to 900 nm in counting photon regime. Optical transmittance was measured in the range of 300–700 nm by a UV–VIS spectrophotometer (Perkin Elmer).

3. RESULTS

Figure 2 shows the X-ray diffraction patterns of ZnO films deposited in various plasma gas composition. The spectra show a polycrystalline character with the typical hexagonal wurtzite structure for ZnO, with a c -axis preferred orientation. The AFM analysis (Fig. 3) shows rough surfaces with a root mean square (RMS) roughness between 6 and 50 nm. The transmittance spectra of ZnO layer deposited on glass substrate is reported in Figure 4. The film shows a good transparency of nearly 85% in the visible region (400–800 nm).

Figure 5 displays X-ray diffraction (XRD) patterns of ZnO films deposited on glass at various substrate temperatures. The intensity of (002) orientation of the films increases with the substrate temperature up to 200 °C and decreases with further increase of substrate temperature. In our experimental conditions, this temperature is optimal for a c -axis orientation. The size and the strain of the particles are shown in Table I. The size is ranging between 26 and 37 nm. The crystallite size increases with the substrate temperature and the strain is low due probably to the annealing of samples.

Three solution of zinc nitrate (0.01, 0.05, 0.1 M) was used. An increasing of the (002) orientation with the concentration is observed on X-ray diffraction patterns (Fig. 6). Crystallite size decreases with further increase of precursor solution concentration (Table II).

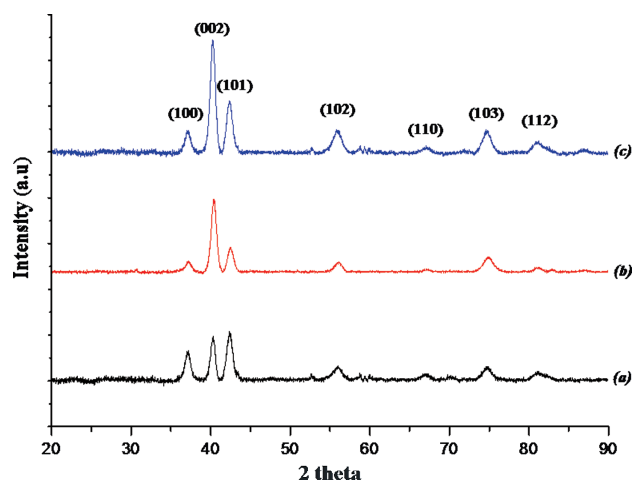


Fig. 2. XRD patterns of Al-ZnO prepared at various plasma gas composition (a) ($\text{Ar}:\text{O}_2$) = (200:10)mL/min (b) ($\text{Ar}:\text{O}_2$) = (200:0)mL/min (c) ($\text{Ar}:\text{O}_2$) = (100:0)mL/min.

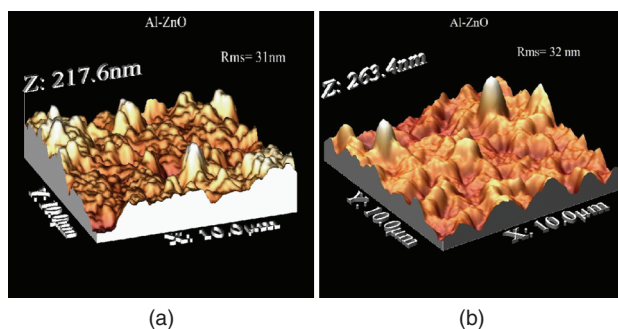


Fig. 3. AFM images of Al-ZnO films deposited on glass substrate $C = 0.1$ M; Substrate temperature = 200 °C; annealing temperature = 400 °C; (a) (Ar:O₂) = (200:10)mL/min (b) (Ar:O₂) = (200:0)mL/min.

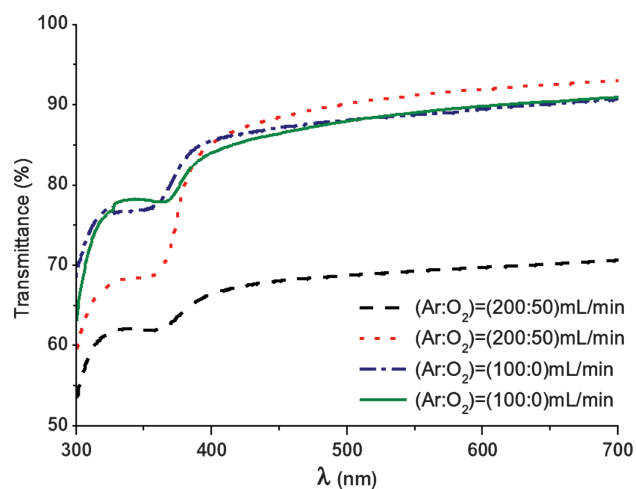


Fig. 4. Transmission spectra of the ZnO films for different plasma gas composition $C = 0.1$ M; Substrate temperature = 200 °C; annealing temperature = 400 °C.

The role of the substrate's nature on the orientation of crystallites was demonstrated by the use of aluminum in stead of glass, other experimental conditions remained unchanged. A preferential orientation in (101) plan was

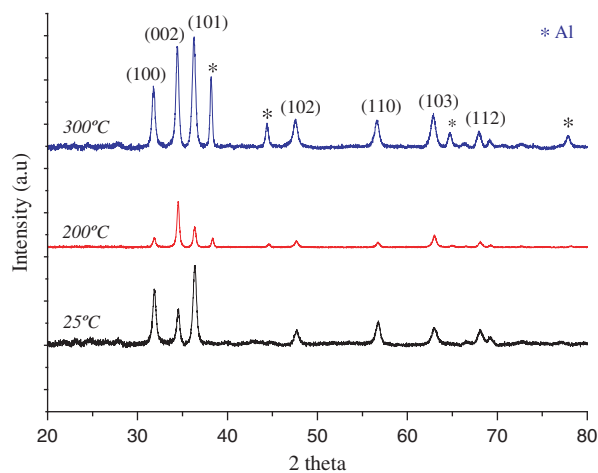


Fig. 5. XRD patterns of ZnO thin film in different substrate temperature.

Table I. Crystallite size and strain as function of substrate temperature.

T (°C)	T (nm)	ϵ
25	26	0.0005
200	33	0.0001
300	37	0.0016

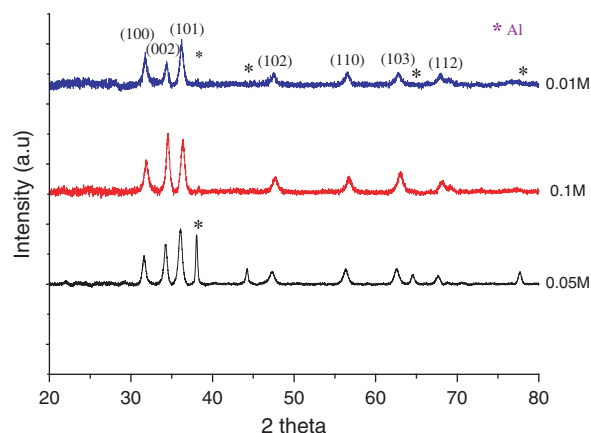


Fig. 6. XRD patterns of ZnO thin film in different concentration of solution precursor.

clearly observed in ZnO deposited on aluminum substrate (Fig. 7).

Figure 8 shows XPS spectra of ZnO thin film deposited on aluminum substrate. Principal peaks are Zn2p_{3/2}, Zn2p_{1/2}, Zn3p_{3/2}, Zn3s and O1s, centered respectively at 1021, 7, 89, 139 and 531 eV. The Zn2p position between 1021,2 and 1022,5 eV is well known for ZnO.²⁷ However, the position of metallic zinc peak Zn3p_{3/2}, between 1021 and 1022.1 eV is identical for ZnO. To prove the correspondence with ZnO, we calculated Auger parameter α defined as: $\alpha = EL(\text{Zn}3p_{3/2}) + EC(\text{Zn} L3M45M45)$, where EL is the binding energy and EC is the kinetic energy position of Auger Zn L3M45M45 electrons from the relaxation following the Zn2p electrons photoemission. In our case $\alpha = 2010,5$ eV while for the reference materials we have ZnO: 2009,5–2011 eV and Zn: 2013.4–2014.4 eV. So, the Auger parameter confirms the presence of ZnO on the surface of the substrate. We may also note the presence of the peak C1s due to the superficial contamination of the surface material. The absence of peaks Al2p (~75 eV) and Al2s (~119 eV) of the aluminum substrate demonstrates that the ZnO layer is relatively thick (at least a few tens of nanometers) and homogeneous. This is indicated by a horizontal baseline in the spectral region ranging between

Table II. Crystallite size and strain as function of precursor concentration.

C (mol/L)	T (nm)	ϵ
0.01	37	0.0020
0.05	36	0.0022
0.1	20	0.0005

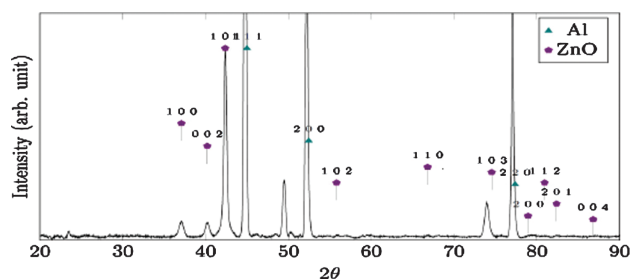


Fig. 7. XRD patterns (anode Co) of Al-ZnO deposited on aluminum substrate $C = 0.1$ M, 3 at % Al; Substrate temperature = 200 °C; annealing temperature = 400 °C.

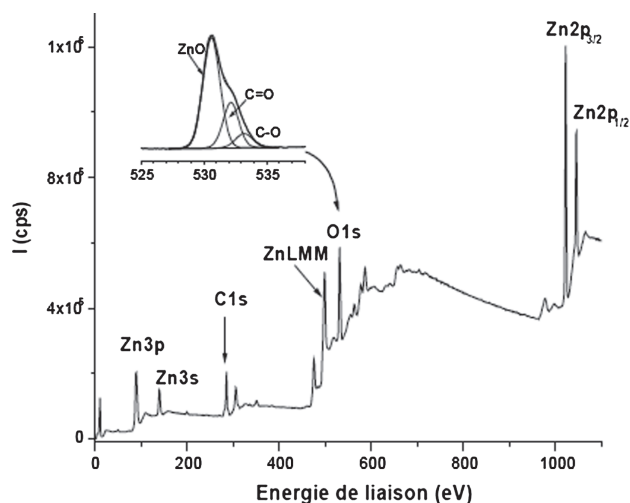


Fig. 8. XPS spectra of ZnO thin film and O 1s region.

100 and 300 eV. Inset, we can observe a reconstruction of the O1s line with three components centered at 530.6, 532.2 and 533.2 eV, corresponding to ZnO, C=O bonds (probably carbonyl in ester groups or COOH) and C–O. The main component is a binding energy position that falls in the range from 529.9 to 531.2 eV known for oxygen in ZnO. The attribution of the two composites at high binding energies is based on the examination of the C1s line.

The atomic percentages determined by taking into account the peak area ratios and their sensitivities are presented Table III. The atomic percentage of Zn measured on the sample is 24,72% while that of oxygen O1s (ZnO) is 26,46% corresponding to $Zn/O = 0.93$ meaning that ZnO thin layers are formed with a small excess of oxygen.

Table III. Chemical composition of ZnO surface layer by XPS.

Element	Peak	BE (eV)	FWHM (eV)	at. %
Zn	Zn2p3	1021.7	1.86	24.72
C	C1s	285.0	1.53	35.40
O	O1s (ZnO)	530.6	1.61	26.46
	O1s (C=O)	532.2	1.50	9.99
	O1s (C–O)	533.2	1.62	3.44

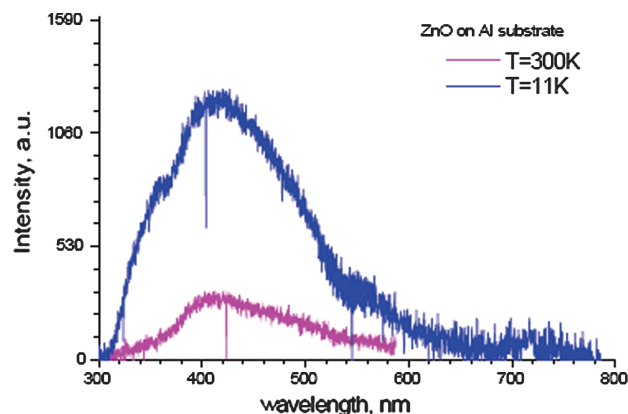


Fig. 9. Photoluminescence of ZnO thin film.

The fluorescence spectrum on Figure 9 shows a strong fluorescence in the spectral range between 300 and 600 nm. Two bands at 360 nm (UV) and at 410 nm (Blue) have been observed. The UV band can be attributed to exciton emission. The origin of the blue band is however more questionable. In one hand this band is presented by Tsukazaki et al.²⁸ as characteristic of p-type N doped ZnO. In fact nitrogen is present in our device during the dissociation of $Zn(NO_3)_2$. In the other hand the XPS examination reveals the absence of nitrogen in the sample. Further examinations are required to suggest a plausible explanation. Another important result concerns the non-existence of a “green” band at 500 nm, characteristic of oxygen vacancies of ZnO substoichiometric. This result was expected since XPS spectra confirm an oxygen excess in the simple.

4. CONCLUSION

ZnO and Al-doped ZnO (AZO) films were prepared by spray plasma technique. X-ray diffraction analysis revealed polycrystalline character with the typical hexagonal wurtzite structure. The effect of various deposition conditions such as the substrate temperature and the precursor concentration was investigated. ZnO:Al films deposited in the temperature of 200 °C and concentration of 0.1 M exhibit a strong preferred orientation in the (002) direction along the c-axis perpendicular to the substrate. The highly textured surface of the samples is observed by AFM. Thus, these layers don't require additional chemical treatment for texturing for photovoltaic applications. The XPS analysis showed the formation of ZnO layers with a slight excess in oxygen. The results of photoluminescence show specific optical properties requiring further investigation. The deposited layers must also be tested for conductivity and transmission before being tested in PV cells.

Acknowledgments: This work has been supported by French Program Interdisciplinaire Energie CNRS 2009. The financial supports of the II-20080156 EC grant within the EU contract ELISA-226716 is kindly acknowledged.

References and Notes

1. K. Tabuchi, W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 3764 (1993).
2. J. Muller, O. Kluth, S. Wieder, H. Siekmann, G. Schope, W. Reetz, O. Vetterl, D. Lundszen, A. Lambert, F. Finger, B. Rech, and H. Wagner, *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 66, 275 (2001).
3. A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara, and A. Yoshida, *Proceedings CD of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, May (2003), Vol. A, p. 551.
4. J. W. Seong, K. H. Kim, Y. W. Beag, S. K. Koh, and K. H. Yoon, *J. Vacuum Sci. Technol. A* 22, 1139 (2004).
5. S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, *J. Cryst. Growth* 225, 110 (2001).
6. W. Gao and Z. W. Li, *J. Alloys Compd.* 449, 202 (2008).
7. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science* 292, 1897 (2001).
8. D. Kim, I. Yun, and H. Kim, *Current Applied Physics* 10, 459 (2010).
9. P. Nunes, B. Fernandez, E. Fortunato, P. Vilarinho, and R. Martins, *Thin Solid Films* 337, 176 (1999).
10. S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49, 394 (1986).
11. B. P. Zhang, K. Wakatsuki, N. T. Binh, N. Usami, and Y. Segawa, *Thin Solid Films* 12, 449 (2004).
12. S. T. Tana, B. J. Chena, X. W. Suna, X. Hub, X. H. Zhang, and S. J. Chua, *J. Cryst. Growth* 281, 571 (2005).
13. M. Losurdo, M. M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Malandrino, and I. L. Fragala, *Superlattices Microstruct.* 42, 40 (2006).
14. M. E. Fragala and G. Malandrino, *Microelectron. J.* 40, 381 (2009).
15. K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, *J. Cryst. Growth* 503, 237 (2002).
16. X. W. Sun and H. S. Kwok, *J. Appl. Phys.* 86, 408 (1999).
17. J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu, and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 84, 541 (2004).
18. A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara, and A. Yoshida, *J. Appl. Phys.* 93, 396 (2003).
19. X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1875 (2003).
20. M. Suche, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, and G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* 515, 6562 (2007).
21. G. Fanga, D. Lia, and B.-L. Yaoa, *Vacuum* 68, 363 (2003).
22. X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1875 (2003).
23. D. Bao, H. Gu, and A. Kuang, *Thin Solid Films* 321 (1998).
24. M. N. Kamalasanan and S. Chandra, *Thin Solid Films* 288 (1996).
25. M. Nikravech, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 1171 (2010).
26. G. K. Williamson and H. Hall, *Acta Metall.* 1, 22 (1953).
27. <http://srdata.nist.gov/xps/>
28. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nat. Mater.* 4, 42 (2005).

Received: 1 December 2010. Accepted: 1 May 2011.

ORIGINAL PAPER

Role of reactive species in processing materials at laboratory temperature by spray plasma devices

^aMehrdad Nikravech*, ^aKamal Baba, ^aBernard Leneindre, ^bFrédéric Rousseau^aLSPM–CNRS, Institute Galilée, University of Paris 13, Av. J. B. Clément, 93430 Villetaneuse, France^bLGPPTS–ENSCP, University Pierre and Marie Curie, 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France

Received 18 June 2011; Revised 25 January 2012; Accepted 30 January 2012

Processing the aerosol of metal salts in non-equilibrium plasma represents a promising technique that combines the advantages of spray pyrolysis with the high reactivity of plasmas at near-laboratory temperature in order to produce mixed-oxides and perovskite materials. The aim of this paper is to describe the principles of this new technique and to present the various applications and latest developments. This technique's capacity to deposit various mixed metal oxides with precise stoichiometry is demonstrated. It is shown that oxidant plasma species play a key role in the chemical transformation of starting materials into oxides at laboratory temperature, while the configuration of the reactor determines the morphology and texture of the deposited layers. Two different reactor configurations are presented. The porous layers of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ as the cathode for fuel cells were synthesised in a wave shock reactor configuration, while nanostructured ZnO–Al layers to form a transparent conductive cathode for photovoltaic cells were deposited in the spray plasma reactor of the latest generation for this technique. The experimental results emphasise the role of plasma species in the rate of chemical reactions and in the chemical composition of the deposited layers.

© 2012 Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences

Keywords: spray plasma, perovskite, mixed oxide, nanostructure, photovoltaic, ZnO

Introduction

Mixed oxides and perovskites have been extensively prepared by thermal methods, among which the impregnation technique, sol–gel, and spray pyrolysis have been well-known for decades. Interest in these methods arose principally from the fact that complex materials can be prepared starting from low vapour pressure materials i.e. metal nitrates and chlorides. However, the use of high temperatures excludes application of these methods to deposit materials onto temperature-sensitive substrates. Furthermore, to deposit metal oxides at moderate temperatures, techniques like chemical vapour deposition, and plasma-assisted chemical vapour deposition are well adapted but these use high vapour pressure organic precursors. The high cost of organic precursors, however,

restricts applications of these techniques to economically affordable materials. Moreover, in many cases, the use of organic precursors leads to the formation of pollutant by-products. The technique presented in this paper combines the advantages of plasma properties and those of spray pyrolysis. Several applications were tested and revealed the potential of this technique to deposit thin layers of perovskite and mixed-oxide materials at laboratory temperature by using low vapour pressure and cheap mineral precursors. This paper presents two reactors based on the combination of non-equilibrium plasma and spray pyrolysis which facilitated the synthesis and deposition of perovskite and mixed-oxide materials using aqueous solutions of metal nitrates. The first reactor was designed to deposit perovskite $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ (where x and δ are in range between 0 and 1) as a cathode

*Corresponding author, e-mail: nikravech@lspm.cnrs.fr

material of solid oxide fuel cells. The important characteristics required for this application are purity of the perovskite phases and porosity of the deposit that enables the formation of O_2^- and its transfer to the solid electrolyte. The second reactor currently under test renders possible the deposition of nanostructured ZnO–Al mixed-oxide film. This material is a semiconductor with large gap (3.37 eV) and high exciton binding energy (60 meV) (Thomas, 1960), widely under focus across the world for transparent conductive layers of solar cells.

In both cases, besides the characterisation of the deposit layers, particular attention was paid to study properties of the reactors used. The results showed that the chemical transformation of mineral precursors at laboratory temperature depended on the plasma oxidant species concentrations.

This paper aims to present an overview of spray plasma technology and the experimental results emphasising the role of plasma reactive species in chemical transformation of the starting materials.

Spray pyrolysis techniques have been used for several decades (Chamberlin & Scarman, 1966; Patil, 1999; Burnat et al., 2012) to produce perovskite mixed-oxides powders or deposited thin layers. In these methods, a spray of precursor materials is introduced into a vacuum reactor. In many cases the precursors of the reaction are low vapour pressure salts like nitrates or chlorides. The enthalpy for chemical transformation of precursors into oxides is provided by heating the reactor walls or by infrared radiation. The temperature required to transform nitrates into oxides is above 700 K. For example, the transformation of lanthanum nitrate into La_2O_3 requires temperatures above 1000 K; transformation of strontium nitrate requires 1100 K. However, during the heating steps needed to reach the reaction temperature, several stable intermediate hydroxides or unwanted phases could be produced. Sasaki et al. (1991, 1992) observed that, during the synthesis of $LaMnO_3$ from nitrate precursors $La(NO_3)_3$ and $Mn(NO_3)_2$, unwanted species such as $La(OH)_3$, MnO_{2-x} , La_2O_3 , and $Mn_2O_3 \cdot La_2O_3$ could be formed at 473 K, between 473–573 K, and between 773–873 K, respectively. These unwanted species are known to sharply reduce the performances of this perovskite as a cathode of fuel cells. In the case of thermal conversion of $Zn(NO_3)_2$ and $Al(NO_3)_3$ to ZnO–Al, unwanted hydroxides i.e. $Zn(OH)_2$ could also be formed leading to deactivation of the carrier charges in solar cells. In order to avoid the formation of unwanted species during the synthesis and to deposit pure metal oxides and perovskite materials, one promising solution is the activation of precursors by plasma at laboratory temperature.

A major improvement in spray pyrolysis is the injection of power by means of electrons in plasma instead of heating. This leads to the activation of pre-

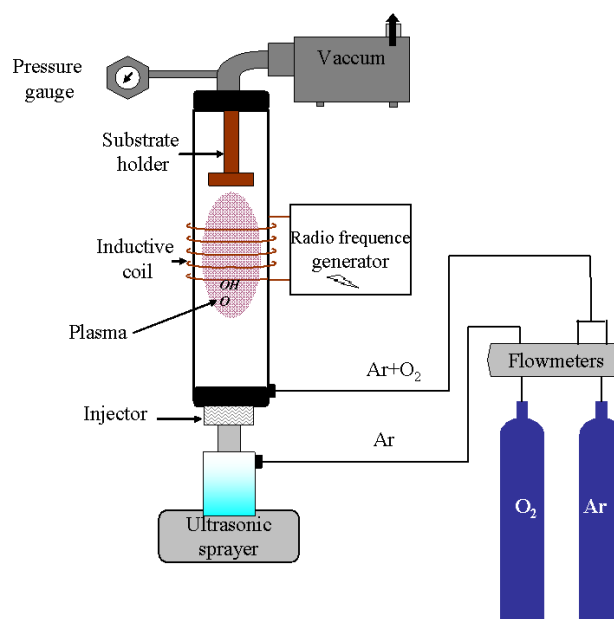


Fig. 1. Schematic diagram of spray plasma device.

cursors at laboratory temperature and protects substrates against heating. To our knowledge, the low-pressure wave shock (LPWS) reactor (Miralai et al., 1995) was the first device in which a liquid spray was injected into a low-pressure plasma aimed at depositing thin layers of $LaMnO_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells. A new version named “spray plasma” (Nikravech, 2010) has recently been developed in order to deposit nano-scale textured ZnO–Al to form transparent conductive oxide films for photovoltaic cells. The latest configuration currently under development is the fluidised spray plasma process (Nikravech, 2011) to deposit nanostructured catalysts on the surface of granular substrates processed in a fluidised bed under plasma.

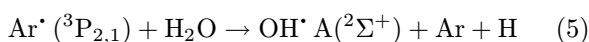
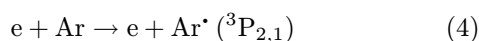
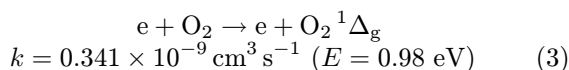
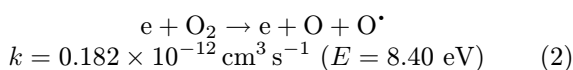
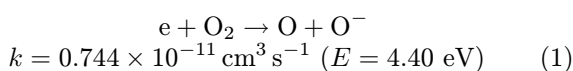
Experimental

Principle of spray plasma combination

In spray plasma process, fine droplets of starting material are injected into a low-pressure plasma reactor (Fig. 1). The starting material is usually an aqueous solution of nitrates corresponding to the stoichiometry of the final material. An inductive coil curled around the external surface of the reactor induces the electromagnetic energy provided by a radiofrequency electric generator. This configuration avoids contamination of the reaction medium by contact with electrodes inside the plasma. Generally, argon is used as the spray carrier gas and as plasma gas. Once inside the reactor, rapid evaporation of water in each droplet leads to the formation of OH and O radicals by inelastic collisions with electrons generated in

the plasma. The reactive plasma species transform the nitrate precursors into oxides that are deposited on the surface of a substrate. The pressure in the plasma chamber is maintained between 10 Pa and 1 kPa.

In plasmas, electrons accelerated in the high frequency (13.5 MHz, 40.0 MHz, etc.) electromagnetic field transfer their energy to the gas. The transfer of energy by inelastic electron–molecule collisions leads to the dissociation and ionisation of molecules and the formation of plasma species such as free radicals, ions, and excited metastable species. In low-pressure plasmas containing Ar, O₂, and H₂O, numerous reactions lead to the formation of OH, O radicals and ionic species. The following reactions are among the most important;



where k is the rate coefficient, $^1\Delta_g$ is an energetic level of oxygen, $^3P_{2,1}$ is an energetic level of argon, and $A(^2\Sigma^+)$ is an energetic level of hydroxide. The degree of dissociation of O₂, which produces active oxygen atoms, ranges from a fraction of one percent up to 20 % and increases at higher powers and lower pressures (Bell & Kwong, 1972).

OH radicals emit intense lines around 310 nm. In a previous work (Nikravech et al., 2001), emission spectroscopy investigations were performed to estimate the rotational temperature of hydroxyl radicals produced during the dissociation of water droplets in the argon plasma. The rotational population distribution of radicals $OH[A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(v', v'') = (0,0)]$ was examined. Rotational temperatures of approximately (355 ± 30) K were calculated by Boltzmann plot confirming that the conversion of nitrates occurs at near-laboratory temperature. So the transformation of nitrate precursors into oxide cannot be attributed to thermal mechanisms in spray plasma devices.

Role of plasma oxidant species

Many applications for coating oxide films on metal or semiconductor surfaces are based on the use of oxygen cold plasmas (Grill, 1993). The species produced by electron collisions react in several ways with the surfaces present in the plasma. Depending on their energy, radicals, and ions can penetrate the surface

to cause ionic implantation and atomic displacement. Major processes to lose energy are (Gautherin, 1985): (i) direct collision with the target's nuclei causing displacement of the target atoms, (ii) coupling with the electronic cloud of the solid atoms, (iii) exchange of charges between the particle and the solid.

In spray plasma techniques, droplets of precursors injected through the plasma are submitted to the bombardment of reactive species during their flight and once deposited on the substrate surface. Under the action of plasma species, the metal–nitrate bonds $A-(NO_3)_x$ ($A = \text{Mn, La, Sr, Zn, Cu}$ and $x = 2, 3$) break down, followed by the formation of metal–oxygen bonds $A-O_x$. The parameters that play major roles in breaking down $A-(NO_3)_x$ bonds under spray plasma conditions are the concentration and energy of electrons on the one hand and the concentration of oxidant species OH, O on the other. The process parameters that influence the concentrations of reactive species are the applied electrical power, oxygen and water yields in the spray plasma conditions.

Deposited thin layers were characterized by several methods. Crystal properties were evaluated using X-ray diffraction (XRD; Inel XRG 3000, Inel, Stratham, NH, USA) with Cu K_α radiation ($\lambda = 0.154$ nm). The surface morphology was examined by atomic force microscopy (AFM) Nanoscope III from Digital Instruments (Santa Barbara, CA, USA) in tapping mode (tip: diamond resonance frequency 130 kHz) and scanning electron microscopy (SEM) with a Leica S440 (Leica, Germany) after a gold–palladium coating. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was recorded using a Thermo VG Scientific ESCALAB 250 (Thermo scientific, USA) system fitted with a micro-focused, monochromatic Al K_α X-ray source (1486.6 eV). Optical transmittance was measured in the range of 300–700 nm by a UV-VIS spectrophotometer (Perkin–Elmer, USA). Raman spectroscopy was performed using a Jobin Yvon (HR 800) Raman spectrometer (Horiba, Japan) with 488 nm Argon ion laser excitation at room temperature.

Results and discussion

The role of experimental parameters on the conversion rate of metallic nitrates during deposition of $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ layers in LPWS reactor (Rousseau, 2005; Nikravech, 2003) and the role of plasma power on the crystalline structure of ZnO–Al deposited in spray plasma reactor are reported below. These results confirm that the chemical transformation of precursors in spray plasma undergoes mechanisms rather different than those in thermal process.

In the following results, the conversion rate of nitrates was measured by the use of an infrared analysis method reported in (Nikravech, 2002)

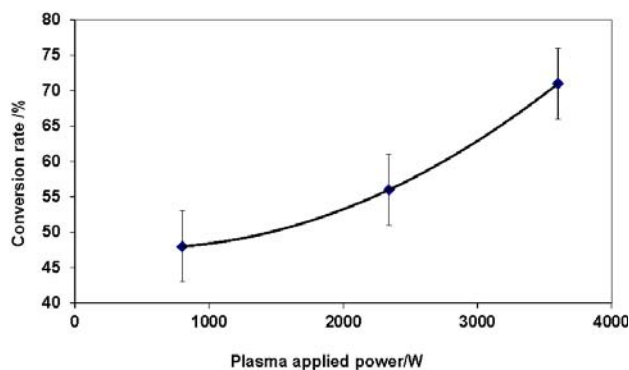


Fig. 2. Conversion rate of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ vs. plasma applied power ($\text{Ar}/\text{O}_2 = 1 : 1$).

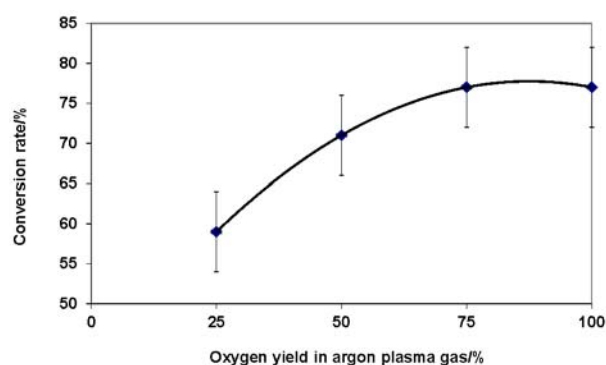


Fig. 3. Conversion rate of nitrate precursors ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ mixture) against oxygen yield in plasma (applied power = 3600 W).

Influence of electrical power

The curve in Fig. 2 shows the evolution of the conversion rate of nitrate precursors against plasma applied power. The conversion rate increases with the power (from almost 50 % to 71 %) as the applied power increases from 750 W to 3600 W. The high power involves a significant generation of activated species (for example O radicals and OH radicals), which could oxidise more significant quantities of nitrates precursors to form perovskite. It is well-known that the energy of electrons is highly dependent on the applied power. The energy of electrons measured by emission spectroscopy ranges from 2.0 eV to 2.5 eV when the applied power increases from 750 W to 3600 W (Rousseau, 2005).

Role of oxygen

Both the electrical power and oxygen yield in the plasma involve significant changes in the atomic oxygen concentration. In order to prove the reactivity of oxygen to transform nitrate precursors into oxides, experiments were carried out in which the conversion rate of nitrates was measured against the concentration of oxygen in the plasma from 25 % to 100 %.

The curve in Fig. 3 shows that the oxygen yield in plasma is also an important parameter. The conversion rate increases from 59 % to 77 % for oxygen quantities ranging between 25 % and 75 %. For more than 75 % of O_2 , the conversion rate remains constant at 77 %. This could be explained by the fact that the concentration of argon in the plasma is reduced so the participation of argon in the oxygen excitation becomes too weak.

Role of OH radicals

The following reaction suggested by Sasaki et al. (1991, 1992) explains the role of OH radicals in the transformation of lanthanum and manganese ions into perovskite LaMnO_3 ;

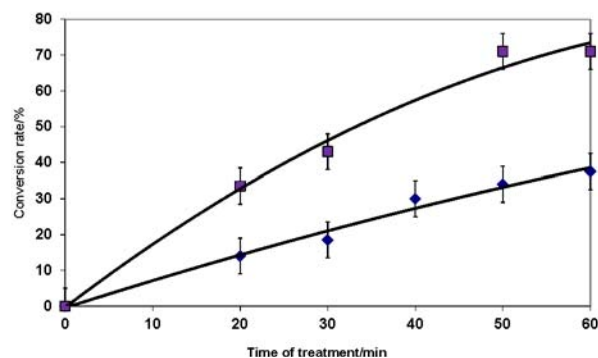
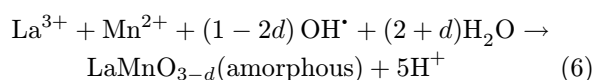


Fig. 4. Role of water vapor on the conversion rate of nitrate precursors into oxide as a function of time treatment; ■ – in presence of water and oxygen in plasma gas, ◆ – in presence of oxygen in plasma gas.



where d can be in range between 0 and 1.

The role played by water in oxidation of the nitrate precursors to perovskite was studied in the following manner. Ten microliters of the starting solution (stoichiometry $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) were evaporated under a pressure of 70 Pa. The solid thus obtained was installed on the substrate holder so as to be treated by two types of plasma conditions: (i) plasma with O_2/Ar ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}/50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), generator power = 1200 W; (ii) plasma with O_2/Ar ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}/50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), generator power = 1200 W, and injection of pure water droplets during 0.25 s every 10 s.

Several samples processed under these conditions permitted to illustrate the conversion rate of nitrates in the deposit versus the treatment time under plasma (Fig. 4). These results show that the conversion rate of nitrates increases with duration of the plasma treatment. The curves clearly indicate that the introduction of water to the plasma enhances the nitrates'

transformation into perovskite. In this process, the water of the starting solution plays a significant role in the oxidation phenomena, due to the presence of OH radicals resulting from dissociation of the water in the plasma.

Since the thermal decomposition of metal nitrates requires temperatures higher than 600 K, these results confirm the role of reactive species in cold plasma in the chemical transformation of nitrates at laboratory temperature due to inelastic electron–molecule collisions increasing the kinetic energy of the molecules.

Morphology of deposited layers

The morphology of the layers is an important parameter with regard to potential applications of the produced layers. Photovoltaic applications of transparent conductive oxides require textured surfaces with a high rate of light transmission. For catalytic applications, the catalyst material should be dispersed on the surface of bead substrates. The cathode layers of fuel cells should be highly porous. It was observed during experiments carried out on LPWS and spray plasma reactors that the morphology and the structure of the final deposit depend on the geometry of plasma reactor and the injection mode of spray.

It should be noted that the injection of spray particles inside the low-pressure reactor results in an adiabatic expansion of gas that, together with the adiabatic evaporation of water, leads to a rapid temperature decrease in each droplet. If the freezing temperature is reached before the droplets collide with the substrate's surface, ice beads will form porous aggregates or leaps on the surface. In order to determine the optimal injection conditions, the behaviour of droplet evaporation is computed.

The evolution of temperature and particles diameter was calculated by the model developed by Fisenko et al. (2006) concerning the evaporation cooling of micro-sized droplets in a low pressure reactor adapted to the experimental conditions used in the spray plasma reactor (Nikravec, 2010). This model uses two differential equations as proposed by Fuchs (1959) that describe the evolution of the radius and the temperature of droplets.

The evolution of droplet's diameter and droplet's temperature was computed for several values of the total pressure P and the V_g/V_p ratio where V_g is the gas flow and V_p is the aerosol flow. Calculations were carried out for droplets of 1 μm in diameter. The results depicted in Figs. 5 and 6 show the evolution of droplets' diameter and temperature vs. time in three cases (i) total pressure $P = 100$ kPa, $V_g/V_p = 100$, (ii) total pressure $P = 0.1$ kPa, $V_g/V_p = 1$, (iii) total pressure $P = 0.1$ kPa, $V_g/V_p = 100$.

The results in Fig. 6 show that in the case (i) $P = 100$ kPa and $V_g/V_p = 100$, the diameter of particles decreases very slowly due to low vapor/liquid ex-

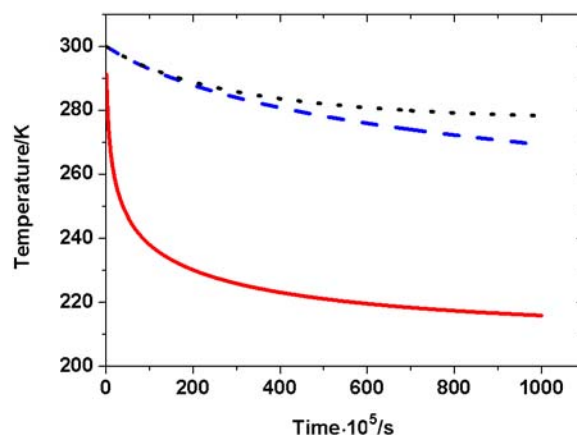


Fig. 5. Dependence of droplets temperature on total pressure and on the ratio of gas flow (V_g) to droplets flow V_g/V_p : $V_g/V_p = 1$ and $P = 0.1$ kPa (solid line), $V_g/V_p = 100$ and $P = 1$ kPa (dashed line), and $V_g/V_p = 100$ and $P = 100$ kPa (dotted line).

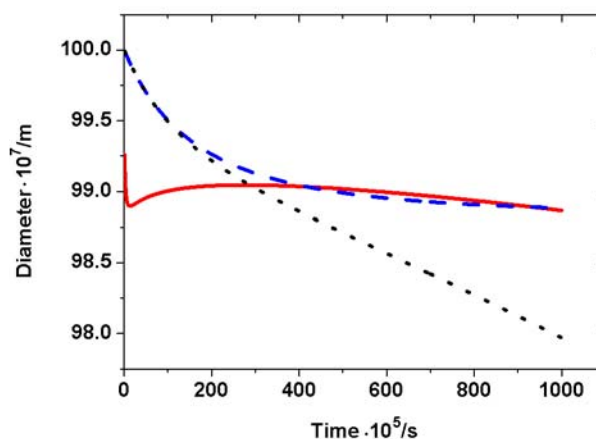


Fig. 6. Dependence of droplets evaporation rate on total pressure and on the ratio of gas flow to droplets flow V_g/V_p : $V_g/V_p = 1$ and $P = 0.1$ kPa (solid line), $V_g/V_p = 100$ and $P = 1$ kPa (dashed line), and $V_g/V_p = 100$ and $P = 100$ kPa (dotted line).

changes at high pressure. The temperature of droplets decreases slowly but remains above 280 K (Fig. 5).

In the case (ii) ($P = 0.1$ kPa, $V_g/V_p = 1$) results depicted in Fig. 6 show a sharp decrease of droplets diameter in the first millisecond followed by a negligible weak growth. It is due to a strong evaporation of droplets in the first moments after their injection in the low pressure reactor followed by a condensation of vapor on the surface of frozen droplets. The temperature of droplets decreases rapidly to 220 K reaching the freezing point of water as shown in Fig. 5. This situation is to be avoided under our experimental conditions because the frozen droplets mainly bounce off the surface of substrate without significant chemical reaction.

In order to find a compromise, it is possible to en-

hance the partial pressure of the carrier gas at to a level higher than the vapour pressure of the solvent, resulting in a reduction of the vaporisation intensity. In case (iii) at $P = 100$ Pa, the gas flow-rate is set at a level much higher than that of the aerosol ($V_g/V_p = 100$). The results show a logarithmic decrease in the diameter and temperature of droplets. The temperature remains above 274 K for about 1 ms avoiding the droplets' freezing until the liquid droplets reach the substrate.

In experiments, the flow-rate of the carrier gas should be set at a level higher (100–1000 times) than the flow-rate of the aerosol in order to avoid the freezing point of droplets. These results show the complexity of transfer phenomena in these systems.

The two reactors described below show the influence of configuration and injection parameters on the morphology of deposits.

Low-pressure wave shock (LPWS) reactor

The LPWS reactor developed, in Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface (LGPPTS; France), is a glass tube characterised by the presence of a convergent nozzle of 3 mm to 5 mm in diameter in the centre of the reactor that focuses the spray on the substrate's surface (Miralai et al., 1992). The presence of this nozzle accelerates the particles to attaining ultrasonic speed prior to reaching the substrate's surface.

The morphology of the deposits observed by SEM showed that the surface was highly porous and composed from the coagulation of spherical particles with diameters between 0.1 μm and 1 μm (Nikravech, 2003a, 2003b; Rousseau et al., 2007). The structure of a section of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ deposit before annealing observed by SEM (Fig. 7) shows the formation of an amorphous layer of 1 μm thickness on the surface of the substrate (yttrium-stabilized ZrO_2 layer; YSZ).

The Fig. 8 represents an SEM's photograph of the

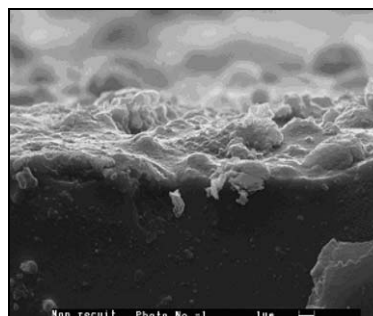


Fig. 7. SEM image of thin layer of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ deposited by plasma on YSZ layer.

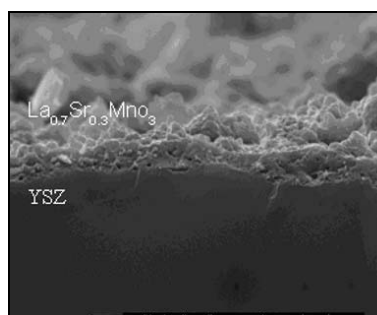


Fig. 8. Aspect of the deposits after annealing at 1023 K during 1 h.

deposit annealed at 1023 K during one hour in air.

The XRD patterns of this layer (Fig. 9a), also show very low intensities confirming that the plasma-surface interaction produces an amorphous structure at low temperature. At higher temperatures, the atomic diffusion inside the solid permits a thermodynamic evolution to obtain more stable states. This is achieved by crystallisation during the annealing step.

The XRD patterns (Fig. 9b) of the deposits annealed at 1023 K for 1 h show the peaks due to a crystallised single-phase perovskite structure corresponding to $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. No excess La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, or MnO within the detection limit of the equipment (2 %) was observed.

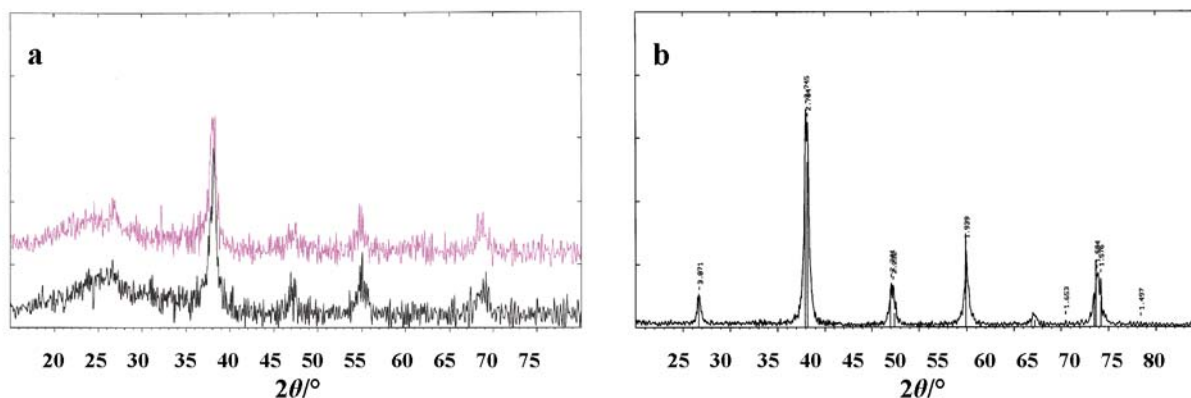


Fig. 9. XRD patterns vs. 2θ ; a) of the deposit before annealing, b) of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ annealed at 1023 K during 1 h in air.

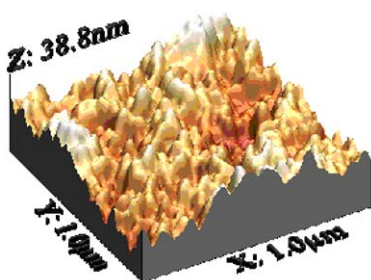


Fig. 10. Atomic force micrograph of ZnO–Al (3 at. % of Al) layers deposited by spray plasma reactor.

Spray plasma reactor

The spray plasma developed in the Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM; France), consists of a quartz glass cylinder without convergent nozzle so as to avoid coagulation of the spray droplets and equipped with an injector device that permits production of droplets below one micrometre in diameter inside the reactor. The reactor is designed to control the texture and grain-size of the deposit particles on the nanometric scale. AFM images of the layers, as shown in Fig. 10, revealed a textured surface formed from particles of approximately 30–50 nm in diameter. The optical transmittance of ZnO layers deposited on glass substrates was almost 85 %. XRD patterns depict the presence of a pure wurtzite hexagonal structure. The Williamson–Hall method (Williamson & Hall, 1954) was used to determine the dimension of crystallites and the stress resulting in broadening of the XRD peaks. The diameter of crystallites calculated by this method ranged from 25 nm to 35 nm. The relative intensities of the three intense bands positioned at 2θ between 30° and 40° corresponding to crystal Miller faces 100, 002, and 101 depend strongly on the experimental conditions. A high intensity of the peak corresponding to 002 reveals the C axis crystal growth.

Effect of plasma composition on structural properties of ZnO thin films

Several parameters influence the structure of ZnO–Al layers, among which are plasma power, composition of plasma gas, substrate temperature, and concentration of precursors in the starting solution. The XRD patterns in Fig. 11 show the evolution of ZnO structure processed on the surface of glass positioned at 4.0 cm, 5.5 cm, and 7.0 cm above the inductive coils. It is noted that the plasma intensity is at its maximum, i.e. more reactive, in the centre of the coils. At 7.0 cm the intensity of plasma is lower than that at 4.0 cm, so lower is the concentration of atomic oxygen. It can be observed that the relative intensity of the peak (002) in the sample processed at 7.0 cm is lower than that of the sample processed at 4.0 cm.

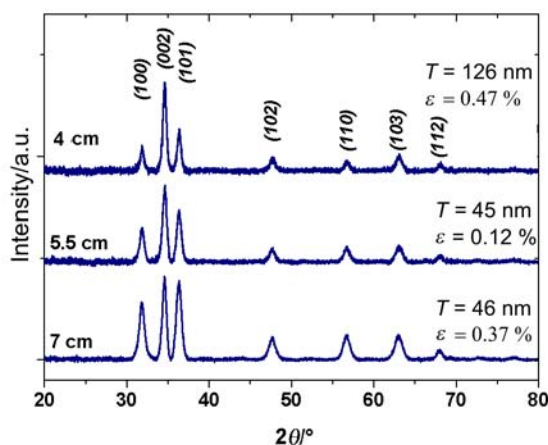


Fig. 11. XRD patterns of Al doped ZnO films on glass substrate at 4.0 cm, 5.5 cm, and 7.0 cm from the inductive coils. Concentration (0.1 M, 3 at. % Al; Ar + 5 vol. % O₂, 300 W, $T_{\text{sub}} = 473$ K). T – average crystallite diameter, ε – crystallite stress.

This indicates that higher is the concentration of oxygen higher is the relative intensity of the peak (002). The influence of oxygen yield in the plasma on the structure of ZnO–Al was also observed in several additional experiments. These confirmed that the presence of oxygen in the plasma increases the intensity of (002) orientation.

The XPS analysis was used to determine the stoichiometry of the layers. The stoichiometric yields of Zn and oxygen were determined by taking into account the peak area ratios and their sensitivities. The atomic percentage of Zn measured in the sample is 24.72 % while that of oxygen O_{1s} (ZnO) is 26.46 %, corresponding to a ratio of Zn/O = 0.93 meaning that ZnO thin layers are formed with a small excess of oxygen, even when oxygen is used at a low rate (less than 5 % in the plasma feed gas).

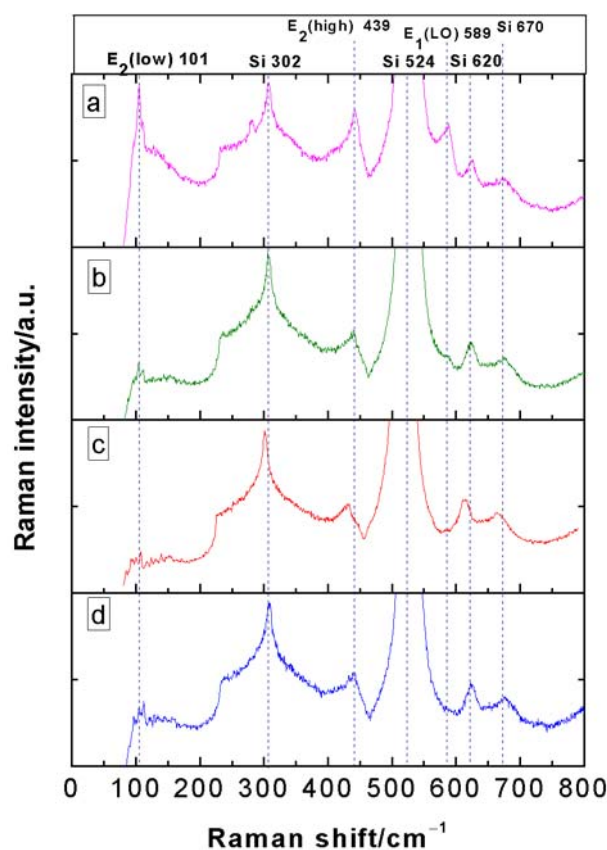
Raman spectroscopy tests were performed on a series of ZnO films doped with Al (3 at. %) deposited on silicon substrates and with various plasma feed gas compositions (Ar, Ar + O₂, and Ar + CH₄). Methane was added to reduce the residual concentration of oxygen in the plasma. Crystal structure quality and residual stress within ZnO–crystallised films were estimated by Raman scattering.

In our case (Fig. 12), three bands are observed: E₂ (low), E₂ (high), and E₁ (LO). The profile and position of the Raman peaks depend on the crystallisation, residual stress, structural disorder, and crystal defect in a sample (Zhang et al., 2001). In addition, E₂ (low) mode gives information on the structure of ZnO films and E₂ (high) mode can indicate the level of residual stress within the ZnO films (Wang, 2009).

Fig. 12 shows that the ZnO–Al films deposited exhibit a dispersed E₂ (low) peak with low intensity at a low O₂ concentration and in the Ar plasma feed gas containing methane, indicating that the films have

Table 1. Raman frequencies of Al–ZnO films prepared using various plasma feed gas compositions

Plasma gas composition	E_2 (high)	ΔE_2 (high) = E_2 (high) – 437
	cm^{-1}	cm^{-1}
100 % Ar	441.6	4.6
95 % Ar + 5 % CH_4	437.5	0.5
90 % Ar + 10 % O_2	436.9	0.1
80 % Ar + 20 % O_2	436.3	0.4

**Fig. 12.** Raman spectra of Al-doped ZnO films prepared at various plasma feed gas compositions; a) 20 % O_2 , b) 10 % O_2 , c) 5 % CH_4 , d) 100 % Ar. Concentration 0.1 M, 3 at. % Al.

low crystal quality. As the oxygen concentration in the plasma feed gas increased, the E_2 (low) peak became sharp and sharpest at 20 % of oxygen. It can be seen in Fig. 12 that the position of the E_2 (high) peaks in the case of 10 % and 20 % O_2 are shifted towards low frequencies compared with the frequency of a single-crystal ZnO at 437 cm^{-1} obtained by Ashkenov et al. (2003), indicating that these films exhibit tensile stress (Huang, 2003). The Raman frequencies corresponding to E_2 (high) mode are listed in Table 1. Raman frequencies of Al–ZnO film at 10 % of oxygen have the smallest difference from that of single-crystal ZnO, implying that these films exhibit the smallest tensile stress.

Conclusions

The results presented in this paper demonstrate the capacity of spray plasma process to synthesise and deposit mixed-oxides by the use of low vapour pressure starting materials at laboratory temperature. A wide range of materials could be processed on the surface of temperature-sensitive materials. Depositions of perovskite materials for fuel cells applications and transparent nanostructured ZnO–Al on glass surfaces or on silicon to constitute electrodes of photovoltaic cells were performed. The injection transfer of energy by the means of electrons rather than by thermal excitation of chemical species enables high-rate transformations. In the case of the materials processed during these experiments, it clearly shows that O and OH radicals produced in plasma by dissociation of O_2 and H_2O are the major reactants responsible for nitrates transformation into oxides. In the case of ZnO synthesis, the presence of O radicals determines the direction of crystal growth. High rates of O radicals lead to preferential growth of ZnO along the C axis.

References

- Ashkenov, N., Mbenkum, B. N., Bundesmann, C., Riede, V., Lorenz, M., Spemann, D., Kaidashev, E. M., Kasic, A., Schubert, M., Grundmann, M., Wagner, G., Neumann, H., Darakchieva, V., Arwin, H., & Monemar, B. (2003). Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. *Journal of Applied Physics*, *93*, 126–133. DOI: 10.1063/1.1526935.
- Bell, A. T., & Kwong, K. (1972). Dissociation of oxygen in a radiofrequency electrical discharge. *AIChE Journal*, *18*, 990–998. DOI: 10.1002/aic.690180516.
- Burnat, D., Heel, A., Holzer, L., Kata, D., Lis, J., & Graule, T. (2012). Synthesis and performance of A-site deficient lanthanum-doped strontium titanate by nanoparticle based spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*, *201*, 26–36. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.088.
- Chamberlin, R. R., & Skarman, J. S. (1966). Chemical spray deposition process for inorganic films. *Journal of Electrochemical Society*, *113*, 86–89. DOI: 10.1149/1.2423871.
- Damen, T. C., Porto, S. P. S., & Tell, B. (1966). Raman effect in zinc oxide. *Physical Reviews*, *142*, 570–574. DOI: 10.1103/PhysRev.142.570.
- Fisenko, S. P., Wang, W. N., Lenggoro, I. W., & Okuyama, K. (2006). Evaporative cooling of micron-sized droplets in a low-pressure aerosol reactor. *Chemical Engineering Science*, *61*, 6029–6034. DOI: 10.1016/j.ces.2006.05.028.

- Fuchs, N. A. (1959). *Evaporation and droplet growth in gaseous media*. New York, NY, USA: Pergamon Press.
- Gautherin, G. (1984). Interaction plasma-surface. In A. M. Pointu, & A. Ricard (Eds.), *Réactivité dans les plasmas: Applications aux lasers et au traitement de surfaces* (pp 243–262). Les Ulis, France: Les Éditions de Physique.
- Grill, A. (1993). *Cold plasma in materials fabrication. From fundamentals to applications*. New York, NY, USA: IEEE Press.
- Huang, Y., Liu, M., Li, Z., Zeng, Y., & Liu, S. (2003). Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol-gel process. *Materials Science and Engineering: B*, 97, 111–116. DOI: 10.1016/s0921-5107(02)00396-3.
- Miralai, S. F., Avni, R., Franke, E., Morvan, D., Amouroux, J., & Nickel, H. (1995). European patent No 9500518. Munich, Germany: European Patent Office.
- Nikravech, M. (2010) Spray plasma device, a new method to process nanostructured layers. Application to deposit ZnO thin layers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 1171–1178. DOI: 10.1166/jnn.2010.1870.
- Nikravech, M., Baba, K., & Labidi, S. (2011). Plasma/catalysis process. Application to CH₄+CO₂ reforming to produce syngas. In *8th Conference on the Interdisciplinary Program Energy CNRS*, March 28–30, 2011 (pp. 65). Montpellier, France.
- Nikravech, M., Bauduin, N., Morvan, D., & Amouroux, J. (2001). Low-pressure RF plasma shock wave reactor to synthesise and deposit of Sr doped LaMnO₃ thin layers for fuel cell applications. In A. Bouchoule, J. M. Pouvesle, A. L. Thomann, J. M. Bauchire, & E. Robert (Eds.), *Proceedings of the 15th International Symposium on Plasma Chemistry*, July 9–13, 2001 (pp. 1971–1976), Orléans, France.
- Nikravech, M., Rousseau, F., Morvan, D., & Amouroux, J. (2002). Characteristics of Sr-doped LaMnO₃ thin layers deposited with a low-pressure RF plasma wave shock reactor. In J. Huijsmans (Ed.), *Proceedings of 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, July 1–5, 2002 (Vol. 1, pp. 377–384). Lucerne, Switzerland.
- Nikravech, M., Rousseau, F., Morvan, D., & Amouroux, J. (2003a). Effects of plasma parameters on the properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin layers deposited in low-pressure RF plasma wave shock reactor. *High Temperature Material Processes*, 7, 225–230. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.v7.i2.120.
- Nikravech, M., Rousseau, F., Morvan, D., & Amouroux, J. (2003b). Production of perovskite deposits for fuel cells by plasma process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 1771–1775. DOI: 10.1016/s0022-3697(03)00128-8.
- Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59, 185–198. DOI: 10.1016/s0254-0584(99)00049-8.
- Rousseau, F. (2005). *Etude des mécanismes de formation des couches d'oxydes Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode des piles à combustible SOFC. Modélisation et caractérisation expérimentale*. Ph.D. thesis, University of Pierre and Marie Curie, Paris, France.
- Rousseau, F., Awamat, S., Nikravech, M., Morvan, D., & Amouroux, J. (2007). Deposit of dense YSZ electrolyte and porous NiO-YSZ anode for SOFC device by a low pressure plasma process. *Surface and Coatings Technology*, 202, 1226–1230. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.07.089.
- Sasaki, T., Matsumoto, Y., & Hombo, J. (1992). A new preparation method of lanthanum cobalt oxide, LaCoO₃, perovskite using electrochemical oxidation. *Inorganic Chemistry*, 31, 738–741. DOI: 10.1021/ic00031a009.
- Sasaki, T., Matsumoto, Y., Hombo, J., & Ogawa, H. (1991) A new preparation method of LaMnO₃ perovskite using electrochemical oxidation, *Journal of Solid State Chemistry*, 91, 61–70. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90058-p.
- Thomas, D. G. (1960). The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15, 86–96. DOI: 10.1016/0022-3697(60)90104-9.
- Wang, C., Chen, Z., Hu, H., & Zhang, D. (2009). Effect of the oxygen pressure on the microstructure and optical properties of ZnO films prepared by laser molecular beam epitaxy. *Physica B: Condensed Matter*, 404, 4075–4082. DOI: 10.1016/j.physb.2009.07.165.
- Williamson, G. K., & Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1, 22–31. DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- Zhang, Z. C., Huang B. B., Yu, Y. Q., & Cui, D. L. (2001). Electrical properties and Raman spectra of undoped and Al-doped ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy. *Materials Science & Engineering: B*, 86, 109–112. DOI: 10.1016/s0921-5107(01)00522-0.

Model of a low-pressure radio-frequency inductive discharge in Ar/O₂ used for plasma spray deposition

C Lazzaroni¹, K Baba¹, M Nikravech¹ and P Chabert²

¹ LSPM, CNRS, Université Paris XIII, Sorbonne Paris Cité, 93430 Villetaneuse, France

² LPP, CNRS, Ecole Polytechnique, UPMC, Paris XI, 91128 Palaiseau, France

E-mail: claudia.lazzaroni@lspm.cnrs.fr

Received 17 September 2012, in final form 5 October 2012

Published 9 November 2012

Online at stacks.iop.org/JPhysD/45/485207

Abstract

A global (volume-averaged) model of a low-pressure radio-frequency (RF) inductive discharge used for nanostructured zinc oxide thin film deposition, the so-called spray-plasma device, is proposed. The plasma reactor is fed with an admixture of argon and oxygen and the pressure is typically several tens of mTorr. In the first step of the modelling, the injector and the substrate holder are not taken into account, and therefore zinc-containing species are not considered.

The global model is based on the numerical integration of the particle balance equations and the electronic power balance equation. The model is first run until the steady state is reached to determine the equilibrium discharge parameters that are the species densities and the electron temperature. A parametric study is carried out varying the gas pressure, the RF power and the O₂ fraction in the reactor. A parameter of great importance for the deposition process is the flux of the reactive species on the substrate holder and the model allows a fast exploration of this parameter. For continuous plasmas, the ratio of the reactive species flux to the total positive ion flux can be controlled varying the three basic parameters cited before (pressure, power and dilution). In the last part of the paper, we also investigate pulsed plasmas and the effect of the duty cycle variations on the neutral/ion flux ratio.

1. Introduction

Inductive discharges have been known since the early 20th century. The principle is to generate a plasma using a radio frequency (RF) current induced by an RF current circulating in a coil which can be planar or cylindrical [1, 2]. The interest in this kind of discharge comes from the absence of electrodes and the possibility to get high electron density at low gas pressure. These properties are interesting for microelectronic processing among which are plasma etching and deposition.

This paper deals with a low-pressure RF inductive discharge proposed to deposit thin layers of zinc oxide (ZnO). There exist different ways to deposit ZnO such as RF-magnetron sputtering, sol-gel, spray-pyrolyse or chemical vapour deposition. Recently, Nikravech proposed a new technique of ZnO deposition, the so-called spray-plasma device [3]. It consists in the injection of a precursor in the plasma reactor. This precursor is an aqueous solution of zinc nitrates, chlorides or acetates, which is transformed into an

aerosol by an ultrasonic sprayer. The droplets are then injected into the reactor through an aerosol conditioner which controls the pressure difference between the aerosol generator and the plasma reactor, the gas used in the latter being argon with an admixture of oxygen.

The aim of this paper is to develop a volume-averaged (global) model of this spray-plasma device without taking into account the injector and the substrate holder parts, and therefore the zinc-containing species. In the experimental device, the precursor injection in the reactor is pulsed with a 0.5 s injection every ten seconds. Global models are semi-analytical models which give scaling laws and sometimes explicit expressions relating plasma quantities to input parameters. In contrast to more sophisticated fluid models, they facilitate the exploration of a wide parameter range. The simple model presented here is proposed as a first step of the modelling of this device, giving us the plasma parameters that influence the properties of the deposited films. As explained in [4], the ratio of the atomic oxygen flux over

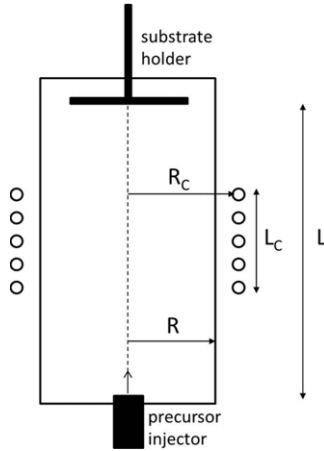


Figure 1. Experimental setup.

the total positive ion flux plays a key role in the deposition process because it controls the film growth and governs the film quality. This ratio can be controlled varying the pressure, the power and the dilution but also by pulsing the discharge. Indeed, under our conditions, the steady state is typically reached in several milliseconds, i.e. much less than the typical injection timescales. The discharge can thus be pulsed with a period of several milliseconds to study the effect on the deposited film properties. Pulsed RF plasmas have been widely studied over the past three decades both experimentally and theoretically, particularly for etching processes [5, 1]. A pulsed RF power, which is characterized by the pulse frequency and the pulse duty cycle, allows a control of the important plasma parameters such as the species densities and fluxes, the electron temperature and the neutral to ion flux ratio.

In section 2, the global model is described i.e. the particle and the power balance are detailed. In section 3, the results for the steady-state discharge are presented and the dependence of the plasma parameters with the oxygen fraction, the pressure and the power is investigated. In section 4, the results for a pulsed discharge are presented for one condition (30% of O₂, a pressure of 30 mTorr and a power of 400 W). In section 5, our conclusions are given.

2. Global model

2.1. System geometry

The spray-plasma reactor is a cylindrical glass chamber of radius R (2.15 cm) and length L (20 cm), as shown in figure 1. We denote A and V the surface area and the volume of the chamber, respectively. The plasma is sustained by power delivered via a five turn coil ($N = 5$) with 13.56 MHz power supply across the glass cylindrical tube. The radius and the length of the coil surrounding the tube are, respectively, noted R_C (3.5 cm) and L_C (5.5 cm). The precursor is injected at the bottom of the plasma chamber and the substrate holder is located at the top of the chamber. A turbomolecular pump is used to pump down the system and the pressure is adjusted by varying the injected gas flow. Typically the working pressure

is several tens of mTorr. As mentioned in the introduction, the injector and the substrate holder are not considered in the model and therefore zinc-containing species are not considered. We consider that the gas temperature T_g is constant and equal to 500 K.

2.2. Particle balance

We consider eight species in the model: argon atoms Ar, argon atomic ions Ar⁺, oxygen atoms O, molecular oxygen O₂, oxygen positive ions O⁺, oxygen positive molecular ions O₂⁺, oxygen negative ions O⁻ and electrons e. We use the reduced reaction set proposed in [1] which involves 18 volume reactions. These reactions and the corresponding rate coefficients are presented in table 1 (R1–R18). The surface reaction (R19) represents the wall recombination of oxygen. The rate coefficient involves the wall recombination coefficient γ , the oxygen atom mean speed $v_O = \sqrt{8k_B T_g / \pi m_O}$, where k_B is the Boltzmann constant and m_O the oxygen atom mass, the diffusion coefficient $D_O = 24/p(\text{mTorr})$ and the effective diffusion length $\Lambda_O = [(\frac{\pi}{L})^2 + (\frac{2.405}{R})^2]^{-0.5}$ of the atomic oxygen. In the range of pressure investigated, the best experimental fit of the evolution of γ with the pressure p is $\gamma = 0.1438 \exp(2.5069/p(\text{mTorr}))$ [9].

We consider that all the species densities vary in time except the argon atom density that we assume to be constant given the low ionization degree: $n_{Ar} = p/(k_B T_g)$. The particle balance equation which describes the production and the loss is written for each species. But as the charged particle species must satisfy the quasi-neutrality equation $n_e + n_{O^-} = n_{Ar^+} + n_{O^+} + n_{O_2^+}$ and as we have the oxygen conservation $n_{O_2}^0 = n_{O_2} + n_{O_2^+} + \frac{1}{2}n_O + \frac{1}{2}n_{O^+} + \frac{1}{2}n_{O^-}$, the number of particle balance equations is reduced to five:

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} = & K_1 n_{Ar} n_e + K_2 n_{O_2} n_e + K_3 n_{O_2^+} n_e + K_7 n_{O^-} n_e \\ & + K_{10} n_{O^-} n_O + K_{13} n_{O_2} n_e - K_4 n_{Ar^+} n_e^2 - K_5 n_{O_2} n_e \\ & - K_8 n_{O_2^+} n_e - \frac{A}{V} \Gamma_e \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_O}{dt} = & K_5 n_{O_2} n_e + K_7 n_{O^-} n_e + 2K_8 n_{O_2^+} n_e + K_9 n_{O_2^+} n_{O^-} \\ & + 3K_{11} n_{O_2^+} n_{O^-} + K_{13} n_{O_2} n_e + 2K_{14} n_{O^-} n_{O^+} + K_{15} n_{O^+} n_{O_2} \\ & + 2K_6 n_{O_2} n_e + K_{18} n_{O^-} n_{Ar^+} - K_{10} n_{O^-} n_{O^+} - K_3 n_{O_2^+} n_e \\ & - K_{17} n_{O^-} n_{Ar^+} - K_{19} n_O \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Ar^+}}{dt} = & K_1 n_{Ar} n_e - K_4 n_{Ar^+} n_e^2 - K_{16} n_{O_2} n_{Ar^+} - K_{17} n_{O^-} n_{Ar^+} \\ & - K_{18} n_{O^-} n_{Ar^+} - \frac{A_{eff}}{V} \Gamma_{Ar^+} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{O^+}}{dt} = & K_3 n_{O_2^+} n_e + K_{12} n_{O_2} n_e + K_{13} n_{O_2} n_e + K_{17} n_{O^-} n_{Ar^+} \\ & - K_{14} n_{O^-} n_{O^+} - K_{15} n_{O^+} n_{O_2} - \frac{A_{eff}}{V} \Gamma_{O^+} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{O_2^+}}{dt} = & K_2 n_{O_2} n_e + K_{15} n_{O^+} n_{O_2} + K_{16} n_{O_2} n_{Ar^+} - K_8 n_{O_2^+} n_e \\ & - K_9 n_{O_2^+} n_{O^-} - K_{11} n_{O_2^+} n_{O^-} - \frac{A_{eff}}{V} \Gamma_{O_2^+}, \end{aligned} \quad (5)$$

where the wall flux of the positive ion i is equal to $\Gamma_i = u_{Bi} n_i$, where u_{Bi} and n_i are respectively, the Bohm velocity and the

Table 1. Elementary reactions and corresponding rate coefficients in the Ar–O₂ mixture RF low-pressure plasma.

n	Reaction	Rate coefficient	Reference
(R1)	Ar + e → Ar ⁺ + 2e	$2.34 \times 10^{-14} \times T_e^{0.59} \exp(-17.44/T_e)$	[1]
(R2)	O ₂ + e → O ₂ ⁺ + 2e	$2.34 \times 10^{-15} \times T_e^{1.03} \exp(-12.29/T_e)$	[6]
(R3)	O + e → O ⁺ + 2e	$9 \times 10^{-15} \times T_e^{0.7} \exp(-13.6/T_e)$	[1]
(R4)	Ar ⁺ + 2e → Ar* + e	2.5×10^{-43}	[7]
(R5)	O ₂ + e → O ⁻ + O	$1.07 \times 10^{-15} \times T_e^{-1.391} \exp(-6.26/T_e)$	[1]
(R6)	O ₂ + e → 2O + e	$6.86 \times 10^{-15} \exp(-6.29/T_e)$	[1]
(R7)	O ⁻ + e → O + 2e	$5.47 \times 10^{-14} \times T_e^{0.324} \exp(-2.98/T_e)$	[8]
(R8)	O ₂ ⁺ + e → 2O	$2.2 \times 10^{-14} \times T_e^{-0.5}$	[9]
(R9)	O ₂ ⁺ + O ⁻ → O ₂ + O	$2.6 \times 10^{-14} \times (300/T_g)^{0.44}$	[1]
(R10)	O + O ⁻ → O ₂ + e	3×10^{-16}	[1]
(R11)	O ₂ ⁺ + O ⁻ → 3O	$2.6 \times 10^{-14} \times (300/T_g)^{0.44}$	[1]
(R12)	O ₂ + e → O ⁻ + O ⁺ + e	$7.1 \times 10^{-17} \times T_e^{0.5} \exp(-17/T_e)$	[1]
(R13)	O ₂ + e → O + O ⁺ + 2e	$1.88 \times 10^{-16} \times T_e^{1.6999} \exp(-16.81/T_e)$	[1]
(R14)	O ⁺ + O ⁻ → 2O	$4 \times 10^{-14} \times (300/T_g)^{0.44}$	[1]
(R15)	O ⁺ + O ₂ → O + O ₂ ⁺	$2 \times 10^{-17} \times (300/T_g)^{0.5}$	[1]
(R16)	O ₂ + Ar ⁺ → O ₂ ⁺ + Ar	$4.9 \times 10^{-17} \times (300/T_g)^{0.78}$	[10]
(R17)	O + Ar ⁺ → O ⁺ + Ar	6.4×10^{-18}	[11]
(R18)	O ⁻ + Ar ⁺ → O + Ar	$4 \times 10^{-14} \times (300/T_g)^{0.43}$	[9]
(R19)	O _(g) → 1/2O _{2(g)}	$(\frac{\Delta G_0^0}{D_0} + \frac{2V(2-\gamma)}{\gamma Av_0})^{-1}$	[12]

density of the species *i*. The Bohm velocity is a function of the electron temperature *T_e* and the ion mass *m_i*: $u_{Bi} = \sqrt{eT_e/m_i}$, where *e* is the elementary charge and *T_e* is expressed in eV. The total wall flux of negative species (electrons and O⁻) is equal to that of positive species (Ar⁺, O⁺ and O₂⁺):

$$A(\Gamma_e + \Gamma_{O^-}) = A_{\text{eff}}(\Gamma_{\text{Ar}^+} + \Gamma_{\text{O}^+} + \Gamma_{\text{O}_2^+}), \quad (6)$$

with $\Gamma_{O^-} = (1/4)n_{O^-}v_{O^-} \exp(-\phi/T_g)$, where $v_{O^-} = \sqrt{8k_B T_g/\pi m_O}$ is the O⁻ ion thermal velocity and ϕ the potential equal to $(T_e/2)\log(m_{\text{Ar}}/(2\pi m_e))$.

A_{eff} represents the effective surface on which the ions are lost at the walls [1]:

$$A_{\text{eff}} = h_L 2\pi R^2 + h_R 2\pi RL \quad (7)$$

where *h_L* and *h_R* are the edge-to-centre plasma density ratios:

$$h_L = 0.86 \left(3 + \frac{L}{2\lambda_i} \right)^{-1/2} \quad (8)$$

$$h_R = 0.8 \left(4 + \frac{R}{\lambda_i} \right)^{-1/2} \quad (9)$$

with $\lambda_i = \Sigma(n_i\sigma_i)^{-1}$ the mean free path and σ_i the total cross section for the ion–neutral collisions ($\sigma_{\text{Ar}} = 10^{-18} \text{ m}^2$ and $\sigma_{\text{O}} = \sigma_{\text{O}_2} = 7.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ [9]).

In the steady-state regime, Γ_{O^-} is negligible compared with the other fluxes due to the fact that oxygen negative ions are trapped in the plasma bulk because of the high plasma positive potential with respect to the walls, and as a consequence the electron flux is equal to the total positive ion flux.

2.3. Power balance

The global power balance can be written in the following way [1]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} n_e e T_e \right) = P_{\text{abs}} - P_{\text{loss}}, \quad (10)$$

where *P_{abs}* and *P_{loss}* are the power densities absorbed and dissipated by electrons, respectively.

The power dissipated by the electrons is essentially independent of the reactor configuration. There are two ways for the electrons to dissipate their energy: (i) by elastic and inelastic collisions in the plasma volume, and (ii) by carrying kinetic energy to the walls. The expression of the dissipated power is the following:

$$P_{\text{loss}} = K_1 E_{\text{Ar}} n_{\text{Ar}} n_e + K_2 E_{\text{O}_2} n_{\text{O}_2} n_e + K_3 E_{\text{O}} n_{\text{O}} n_e + (e\phi + 2eT_e) \frac{A}{V} \Gamma_e. \quad (11)$$

The three first terms concern the energy loss in the argon collisions, the molecular oxygen collisions and the atomic oxygen collisions, respectively. *E_n* represents the energy loss per electron–ion pair created for the neutral *n* and is defined as follows:

$$E_n = E_{\text{ion}} + E_{\text{exc}} \frac{K_{\text{exc}}}{K_{\text{ion}}} + \frac{K_{\text{eln}}}{K_{\text{ion}}} \frac{3m_e}{M_n} eT_e \quad (12)$$

where *E_{ion}* is the ionization energy, *K_{ion}* is the ionization rate coefficient, *E_{exc}* the excitation energy, *K_{exc}* the excitation rate coefficient, *K_{eln}* the elastic scattering rate coefficient and *M_n* the mass of the neutral *n*. We have fitted the evolutions of *E_{Ar}*, *E_{O₂}* and *E_O* as a function of *T_e* given in [13] which have been calculated assuming a Maxwellian electron energy distribution. The last term in equation (11) concerns the energy losses due to charged particle flux to the walls.

The power absorbed by the electrons depends on the system configuration. The impedance of the plasma load on the coil is calculated from electromagnetic theory [2]. The approach allows one to calculate the power transfer efficiency and to evaluate the quality of the coupling between the excitation coil and the plasma. The RF current *I_{coil}* which circulates in the five turn coil induces an electromagnetic field in the cylindrical chamber which itself generates the plasma. The system is then equivalent to a resistance *R_{ind}* in series with

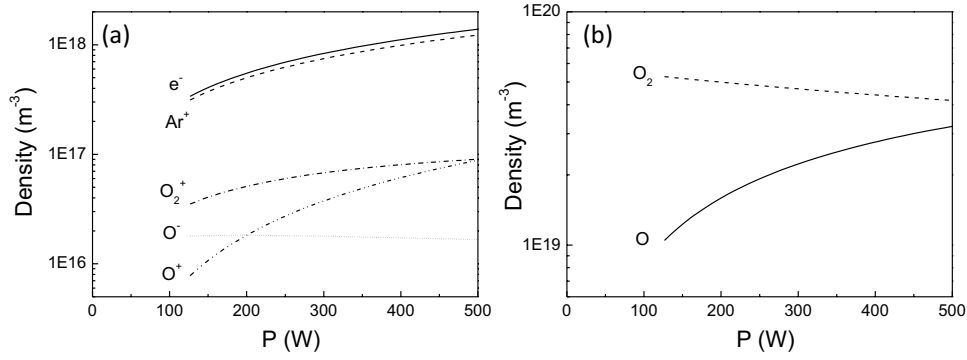


Figure 2. Evolution of the charged particle densities (a) and of the neutral oxygen species densities (b) as a function of power for a pressure of 30 mTorr and 10% of O₂.

an inductance L_{ind} through which the current I_{coil} circulates. The expressions of these two components are [2]

$$R_{ind} = \frac{2\pi N^2}{L_C \omega \epsilon_0} \text{Re} \left[\frac{ikR J_1(kR)}{\epsilon_p J_0(kR)} \right]$$

$$L_{ind} = L_{coil} \left(1 - \frac{R^2}{R_C^2} \right) + \frac{2\pi N^2}{L_C \omega^2 \epsilon_0} \text{Im} \left[\frac{ikR J_1(kR)}{\epsilon_p J_0(kR)} \right],$$

where $k = k_0 \epsilon_p^{1/2}$, with $k_0 = \omega/c$, ω the radian RF frequency and c the speed of light. J_1 and J_0 are Bessel functions, ϵ_0 is the permittivity of vacuum and ϵ_p is the complex plasma permittivity:

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega - i\nu_m)}, \quad (13)$$

where $\omega_{pe} = \sqrt{n_e e^2 / m_e \epsilon_0}$ is the electron plasma frequency and ν_m is the electron-neutral collision frequency. L_{coil} is the coil inductance which depends on the radius R_C and the length L_C of the coil:

$$L_{coil} = \frac{\mu_0 \pi N^2 R_C^2}{L_C}. \quad (14)$$

The absorbed electron power per unit volume is calculated as

$$P_{abs} = \frac{1}{2V} R_{ind} I_{coil}^2. \quad (15)$$

Once the absorbed and dissipated powers are known, the differential equations, that is the global power balance and the particle balance equations, are numerically integrated until the steady state is reached. The output quantities of this integration are the species densities and the electron temperature. The particle fluxes to the substrate are then calculated from these quantities. The variations with power, pressure and oxygen fraction, in the steady state, will be presented in the following section.

3. Steady-state discharge

3.1. Plasma parameters

In figure 2 we plot the densities of the charged particles (figure 2(a)) and of the two neutral oxygen species (figure 2(b)) as a function of the power for a pressure of 30 mTorr and 10% O₂. As is well known for pure inductive discharges [1, 2],

the plasma cannot be sustained under a given absorbed power and that is why the lowest power considered here is 130 W. As the densities are separated by orders of magnitude we plot the results with a log y-axis. All the charged species densities increase with power except the density of O⁻ which is almost independent of the power in the range investigated, with a value of about $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$. The electron density varies from $3.4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ at 130 W to $1.4 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ at 500 W. Since Ar⁺ is the dominant ion, its density is very close to the electron density. The O₂⁺ density is a factor of 10 lower than that of Ar⁺ and O⁺ is negligible at the lowest powers but becomes comparable to O₂⁺ near 500 W when the dissociation becomes significant. Concerning the neutral oxygen species, in the range of the power investigated, the atomic oxygen density varies from 10^{19} m^{-3} at 130 W to $3.2 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ at 500 W and a slight decrease in the molecular oxygen density is observed due to the dissociation reactions. The corresponding fluxes will be presented in section 3.2.

In figure 3 we present the evolution of the electronegativity (figure 3(a)), defined as the ratio n_{O^-} / n_e , and of the electron temperature (figure 3(b)) as a function of the power for a pressure of 30 mTorr and four different oxygen fractions (5%, 10%, 15% and 20%). The electronegativity decreases with the power and the O₂ fraction because the O₂ density decreases with these two quantities. The n_{O_2} decay with power (observed in figure 2) is due to the increase in the electron density which involves an increase in the dissociation. The electronegativity is linked to the electron temperature and that is why we observe the same trend. The electron temperature decreases slightly with the power for a given concentration of O₂ and a light increase in T_e is observed when the O₂ fraction increases. Although the ionization potentials for the molecular and atomic oxygen (12.06 eV and 13.61 eV respectively) are lower than that of the argon atom (15.76 eV), the electronegative character of the Ar/O₂ plasma explains the increase in T_e with the O₂ fraction. The evolution of T_e as a function of pressure is not presented here but, as usually observed, T_e decreases with increasing pressure. For example, at 500 W and 10% of O₂: $T_e = 3.68 \text{ eV}$ at 10 mTorr, $T_e = 2.82 \text{ eV}$ at 30 mTorr and $T_e = 2.28 \text{ eV}$ at 90 mTorr.

In figure 4 we plot the evolution of the oxygen dissociation α , defined as $n_{O} / 2n_{O_2}^0$, as a function of the O₂ fraction at

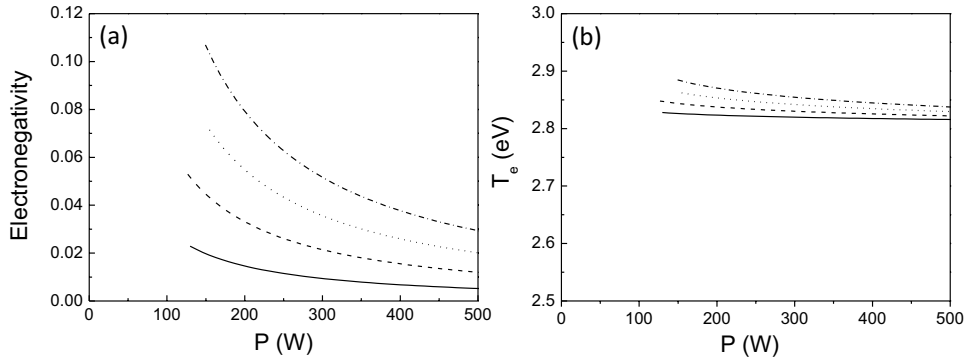


Figure 3. Electronegativity (a) and electron temperature (b) as a function a power for a pressure of 30 mTorr and four different oxygen fractions: 5 (solid line), 10 (dashed line), 15 (dotted line) and 20% (dashed–dotted line).

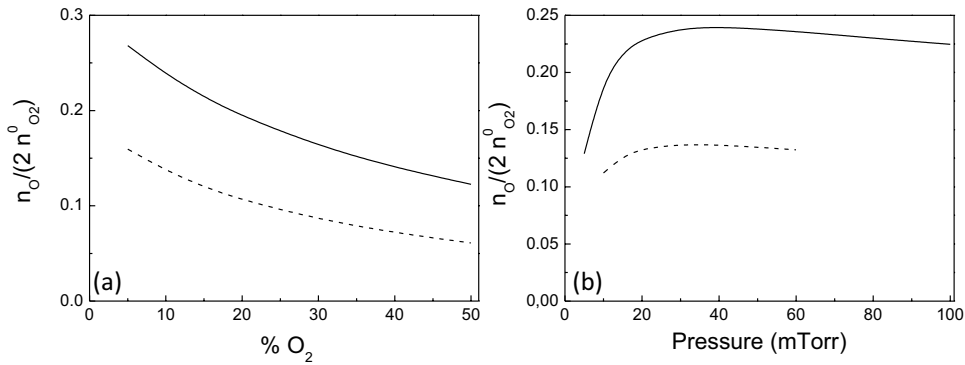


Figure 4. Oxygen dissociation as a function of O₂ fraction at 30 mTorr (a) and as a function of pressure with 10% of O₂ (b) for two different powers: 200 W (dashed line) and 400 W (solid line).

30 mTorr (figure 4(a)) and as a function of pressure with 10% of O₂ (figure 4(b)) at two different powers (200 and 400 W). The oxygen dissociation is in the range 10–30% in the parameter space explored. The oxygen dissociation is higher for higher power, which may be expected and is a direct consequence of the increase in the electron density with power (see figure 2). For the two considered powers, we also observe that the oxygen dissociation decreases with the O₂ fraction, and that it first increases with pressure, reaches a maximum near 35 mTorr and then decreases slightly. These trends can be explained by the atomic oxygen balance. Under our conditions, the main O production reaction is (R6) (electronic dissociation of O₂) while the main O loss channel is the recombination at the walls (R19) such that the oxygen dissociation may be expressed:

$$\alpha \approx 6.86 \times 10^{-15} \frac{\exp(6.29/T_e)n_e}{K_{19}}, \quad (16)$$

where K_{19} is the oxygen atom recombination rate at the walls, which depends solely on the gas pressure.

Using this simplified expression, one may easily understand the trends in figures 4(a) and (b). The oxygen dissociation decays with the O₂ fraction because n_e decays and the electron temperature is almost independent of the O₂ fraction. The evolution with pressure shows two regimes: the dissociation first increases with pressure and then levels off at higher pressures. Once again this is mostly due to the electron density variations that exhibit the same feature. However, one

should note that in this case both the electron temperature and K_{19} vary with pressure. Nevertheless these two quantities decrease with pressure in a similar fashion, such that these variations almost cancel.

3.2. Species fluxes at the walls

An important parameter in the deposition process is the species fluxes at the substrate. The relation between the flux and the density for each ion present in the plasma is $\Gamma_i = h_i u_{B_i} n_i$ while for neutrals we have

$$\Gamma_n = (1/4)n_n v_n, \quad (17)$$

where $v_n = \sqrt{8kT_g/\pi m_n}$ is the neutral mean speed with T_g expressed in kelvin. In figure 5(a) we plot the evolution of the positive ion and atomic oxygen fluxes as a function of power for a gas pressure of 30 mTorr and 10% of O₂. The evolution of the fluxes with the power follows that of the densities since in our calculation T_g is a constant and T_e is almost independent of the power. All the fluxes increase with power and the Ar⁺ flux is the dominant positive ion flux, the oxygen positive ion fluxes being about one order of magnitude lower. For example, for an applied voltage of 400 W $\Gamma_{O^+} = 4.8 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{O_2^+} = 4.4 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{Ar^+} = 4.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and the neutral flux $\Gamma_O = 5.6 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ is nearly a factor of ten higher than the ion flux. The crossing between $\Gamma_{O_2^+}$ and Γ_{O^+} occurs at a lower power (around 380 W) than the crossing between $n_{O_2^+}$ and n_{O^+} (around 500 W) because of the mass

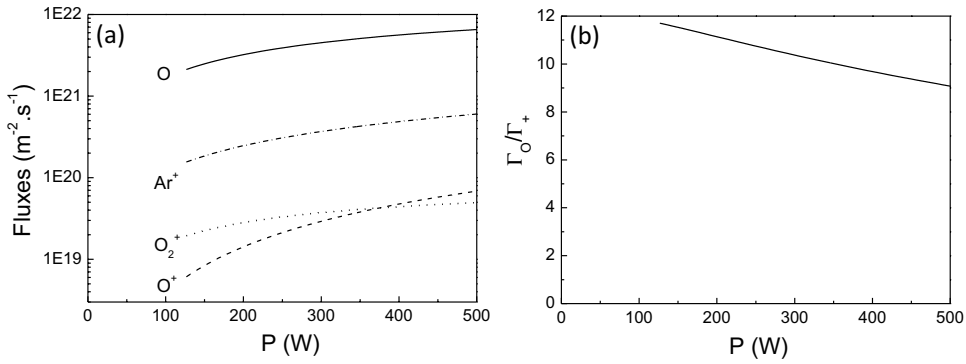


Figure 5. Species fluxes (a) and ratio of the O flux and the total positive ion flux (b) as a function of power at 30 mTorr and 10% of O₂.

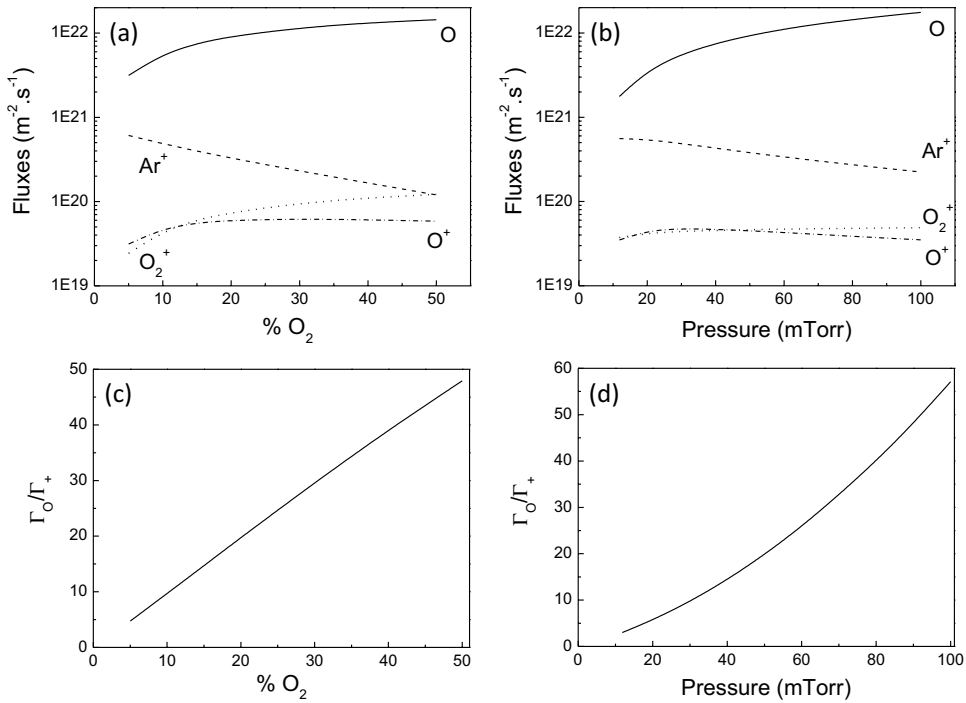


Figure 6. Evolution of the species fluxes as a function of O₂ fraction at 30 mTorr (a) and as a function of pressure for 10% of O₂ (b). Evolution of the ratio of the O flux and the total positive ion flux as a function of O₂ fraction at 30 mTorr (c) and as a function of pressure for 10% of O₂ (d). The power is 400 W.

difference between the two species. It is also interesting to plot the ratio of the neutral flux over the total positive ion flux Γ_+ as is done in figure 5(b). Throughout the power range investigated, this ratio decreases from 12 to 8 which is mostly due to the small decrease in the electron temperature (see figure 3). Γ_+ and Γ_O are both proportional to the electron density but Γ_O is not proportional to the power because of the electron temperature decrease (see equation (16)).

In figure 6(a) we present the flux of O, Ar⁺, O₂⁺ and O⁺ as a function of the O₂ fraction for a pressure of 30 mTorr and a power of 400 W. As expected, all the oxygen species fluxes increase with the O₂ fraction while that of Ar⁺ decreases over the entire range investigated. Whatever the O₂ fraction, the dominant flux at the wall is atomic oxygen. We note that the O⁺ flux becomes almost independent of the O₂ fraction near 15% oxygen content with a value of $6 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and is the smallest positive ion flux except for the lowest values of the

O₂ fraction where it is comparable to that of O₂⁺. The O₂⁺ flux is about two orders of magnitude lower than that of the atomic oxygen. The dominant ion is Ar⁺ up to roughly 45% oxygen content where the O₂⁺ ion becomes comparable. In figure 6(c) we plot the ratio Γ_O over Γ_+ as a function of the O₂ fraction. This ratio increases from 3 to 50 over the O₂ fraction range investigated. This nearly linear increase is due to the fact that the O flux and the small O₂⁺ flux have similar evolutions with the O₂ fraction while at the same time the Ar⁺ flux decreases. The evolution of the same quantities as a function of pressure is presented in figures 6(b) and 6(d) for an O₂ fraction of 10 and a power of 400 W. $\Gamma_{O_2^+}$ is almost independent of the pressure with a value close to $4.6 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. In the pressure range investigated, Γ_O increases with pressure and varies from $1.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 10 mTorr to $1.76 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 100 mTorr. Γ_{Ar^+} decreases with pressure whereas Γ_{O^+} first increases between 10 mTorr and roughly 30 mTorr, and then

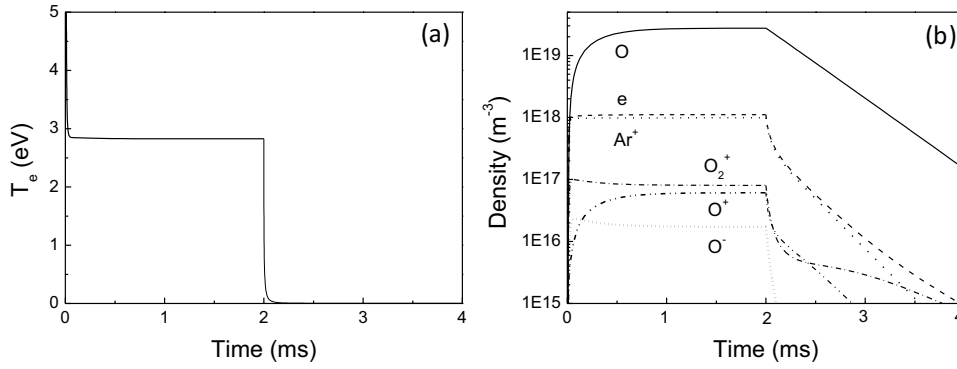


Figure 7. Evolution of the electron temperature (a) and of the species densities (b) as a function of time for a pressure of 30 mTorr, 10% of O₂ and a power of 400 W.

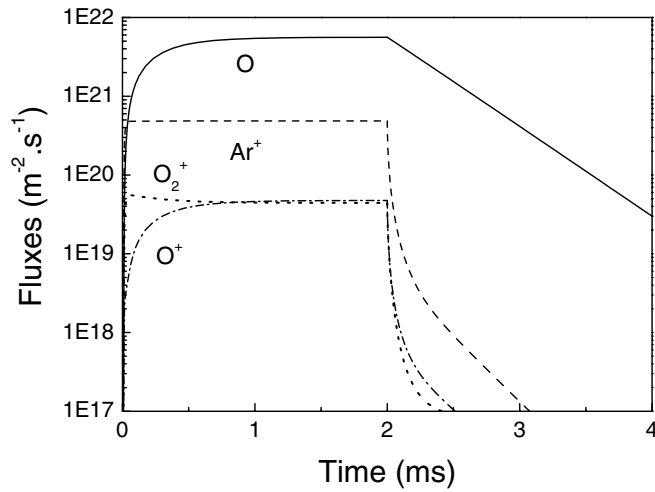


Figure 8. Evolution of the species fluxes as a function of time for a pressure of 30 mTorr, 10% of O₂ and a power of 400 W.

decreases slightly. The decrease in Γ_{Ar^+} with pressure is mostly due to the decrease in the Ar⁺ density. Given the flux variations, the ratio Γ_O/Γ_+ increases with pressure, from 2 to 60 over the range investigated.

4. Pulsed discharge

As mentioned in the introduction there are two ways to control the ratio of the reactive species flux to the total positive ion flux: (i) varying the pressure, the power and/or the dilution, (ii) pulsing the discharge. We describe this second solution in this section where we consider only one case: 10% of O₂, a pressure of 30 mTorr and a power of 400 W. We denote T_{on} and T_{off} the time during which the power is turned on and turned off, respectively. The duty cycle can be modified by varying these two quantities.

In a first step, the plasma is on until the steady state is reached (2 ms) and we follow the evolution of the plasma parameters during the post-discharge (2 ms). The duty cycle is thus equal to one here. In figure 7(a) we plot the evolution of the electron temperature as a function of time. When the power is on we find the results of figure 3(b) with an electron temperature of 2.82 eV and then, when the power is

turned off, T_e goes quickly to a small value, with a decay time of less than 0.1 ms. As a consequence, all the ionization and attachment reaction rates decay very quickly in the post-discharge while the recombination rates increase. The density evolutions presented in figure 7(b) are related to the evolution of the electron temperature discussed above. After 2 ms, we find the steady-state results of figure 2. Then, during the post-discharge, all the densities decay. For the charged species densities we observe two time scales for the decay. The volume loss recombinations are initially much larger than the surface losses because the densities are still high, but after the fast initial decay the diffusion to the walls becomes the dominant loss process, which involves a slower decay in the second part of the post-discharge. Concerning the atomic oxygen, as there are essentially no volume losses, we do not have a fast decay just after having turned off the plasma and that is why the oxygen density decays with one timescale and slower than that of the charged particles. Nevertheless, as the oxygen wall recombination coefficient is rather high (0.16 at 30 mTorr), the atomic oxygen density decays quickly.

The time evolution of the fluxes is presented in figure 8 and is correlated with the evolution of the densities described above. Once again, after 2 ms, we find the results of the steady state (figure 5) with $\Gamma_O = 5.6 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{Ar^+} = 4.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $\Gamma_{O^+} \simeq \Gamma_{O_2^+} \simeq 4.6 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The corresponding neutral/ion flux ratio is 9.6. As with the densities, in the beginning of the post-discharge, the positive ion fluxes decrease much faster than that of the atomic oxygen because of the recombination reactions. Indeed, at 0.5 ms in the afterglow, the positive ion fluxes have been reduced by more than two orders of magnitude whereas the atomic oxygen flux has only been reduced by a factor of about 4. As a conclusion, we have a dramatic increase in the $\Gamma_O(t)/\Gamma_+(t)$ ratio for short periods of time, in the late afterglow.

It is also interesting to look at the ratio of the time-averaged fluxes. In figure 9 we plot the ratio of the time-averaged fluxes as a function of T_{off} . The horizontal dotted line indicates the Γ_O/Γ_+ ratio for a steady-state plasma (the value 9.6 mentioned above). As expected, whatever the discharge duration (T_{on}), $\langle \Gamma_O \rangle / \langle \Gamma_+ \rangle$ increases with T_{off} , i.e. decreases with the duty cycle. The variation of the ratio with T_{off} is more pronounced at small T_{on} because the atomic oxygen density does not reach the steady state at the lowest values of T_{on} : from $T_{off} = 0.1 \text{ ms}$

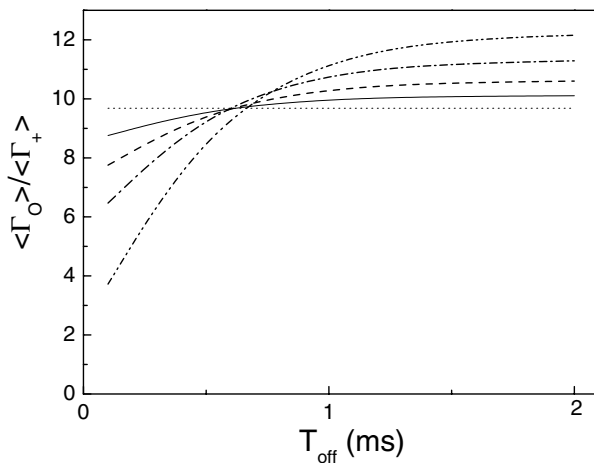


Figure 9. Ratio of the time averaged fluxes as a function of T_{off} for four different values of T_{on} : 0.1 (dash dot dotted line), 0.5 (dashed-dotted line), 1 (dashed line) and 2 ms (solid line). The horizontal dot line corresponds to the flux ratio at the steady-state. The pressure is 30 mTorr, the O_2 fraction is 10% and the power is 400 W.

to $T_{\text{off}} = 2$ ms, $\langle \Gamma_O \rangle / \langle \Gamma_+ \rangle$ is multiplied by a factor of 1.4 for $T_{\text{on}} = 1$ ms and by a factor of 3.3 for $T_{\text{on}} = 0.1$ ms. Therefore, after having turned off the power, by varying the duty cycle we can control the average neutral/ion flux ratio which plays a key role in the film properties and quality. The average ratio can be varied significantly (up to ≈ 3), in addition to the fact that the instantaneous flux ratio, $\Gamma_O(t) / \Gamma_+(t)$, may be very large for brief periods of time.

5. Conclusions

In this paper, we have presented a global model of the spray-plasma device, an Ar- O_2 low-pressure radio-frequency inductive discharge used for nanostructured zinc oxide thin film deposition. In the first step of the modelling, we do not take into account the injector part and therefore the zinc-containing species. The numerical integration of the electron power balance and the particle balance equations gives the equilibrium discharge parameters, such as the electron temperature, the species densities and fluxes. Under our typical conditions (30 mTorr, 10% of O_2 and several hundred of watt), the atomic oxygen density is around 10^{19} m^{-3} and the dominant ion is Ar^+ . The electron temperature is around 2.8 eV and the corresponding electronegativity is very low (a few per cent).

A parameter of great importance for the deposition process is the ratio of the reactive species flux (Γ_O) to the total positive ion flux ($\Gamma_{\text{Ar}^+} + \Gamma_{\text{O}^+} + \Gamma_{\text{O}_2^+}$), which can be controlled by varying the power, the pressure and the dilution. We observe that this ratio decreases with power while it increases with O_2 fraction and pressure. Another way to vary Γ_O / Γ_+ is by pulsing the discharge. Indeed, when the power is turned off, ion production reaction rates go quickly to zero while the recombination reaction rates increase, and this involves a slower decay for the neutral species than for the charged species and therefore the Γ_O / Γ_+ increases during the post-discharge. The neutral/ion ratio is very high in the post-discharge such that the ratio of the time-averaged fluxes can also increase significantly by varying the duty cycle. The next step of the modelling will be to introduce the zinc-containing species in the model to determine the optimal plasma conditions for ZnO film deposition.

Acknowledgments

The authors would like to thank A J Lichtenberg and M A Liebermann for useful discussions on this work.

References

- [1] Lieberman M and Lichtenberg A 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* 2nd edn (New York: Wiley)
- [2] Chabert P and Braithwaite N 2011 *Physics of Radiofrequency Plasmas* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [3] Nikravec M 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 1171
- [4] Cebulla R, Wendt R and Ellmer K 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1087
- [5] Banna S, Agarwal A, Cunge G, Darnon M, Pargon E and Joubert O 2012 *J. Vac. Sci. Technol. A* **30** 040801
- [6] Krishnakumar E and Srivastava S K 1992 *Int. J. Mass Spectromet. Ion Process.* **113** 1
- [7] Hinnov E and Hirdchberg J G 1962 *Phys. Rev.* **125** 795
- [8] Bronold F X, Matyash K, Tskhakaya D, Schneider R and Fehske H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 6583
- [9] Gudmundsson J T and Thorsteinsson E G 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 399
- [10] Midey A J and Viggiano A A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5257
- [11] Gucherel P and Rowe B 1977 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **25** 211
- [12] Thorsteinsson E G and Gudmundsson J T 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 055008
- [13] Gudmundsson J T 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 798

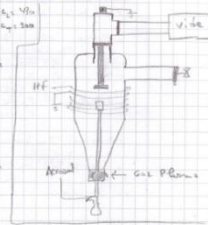
14/01/2016

I/

Lejet de ZrO₂ (Aspiration pour le fluide)

but : compensation de débit d'admission (C2 canal 1 cm)

- Plasma : (Ar/O₂) = (200/50) mL/min
 - P₁ = 150 mbar P₂ = 100 mbar
 - P₃ = 100 mbar P₄ = 300 mbar
- Mécanisme P₁ = 30 mbar P₂ = 100 mbar
- Pression = 1 bar et 2 bar
- Distance = 200 mm
- T₁ = 150°C T₂ = 180°C
- air vector Ar 2 L/min



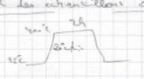
01/01/2016

I/

but : diminution de réchauffement en condition opératoire

- Plasma : (Ar/O₂) = (200/50) mL/min
 - P₁ = 150 mbar P₂ = 100 mbar
 - P₃ = 100 mbar P₄ = 300 mbar
- Mécanisme P₁ = 30 mbar P₂ = 100 mbar
- Pression = 1 bar et 2 bar
- T₁ = 150°C T₂ = 180°C
- air vector Ar 2 L/min

Requis des ultrasons 0707E Van PC-2A



07/01/2016

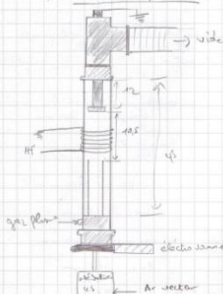
recuit sous vide 450°C - 30 min

08/01/2016

Ref le 12/01/16 recuit sous vide

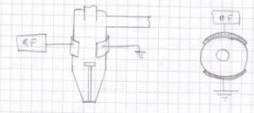
09/01/2016

Vide en place de réacteur tubulaire



16/01/2016

- Plasma : Ar 200 mL/min O₂ 50 mL/min
- Distance : P₁ = 300 mbar P₂ = 100 mbar
- Mécanisme P₁ = 30 mbar P₂ = 100 mbar
- Pression = 1 bar et 2 bar
- T₁ = 150°C T₂ = 180°C
- air vector Ar 2 L/min



Point des ultrasons Ar/O₂ Ar/O₂ Ar/O₂ (Van PC-2A)

01/01/2016

Ar/O₂ Ar/O₂ Ar/O₂

Signature de l'utilisateur : ...

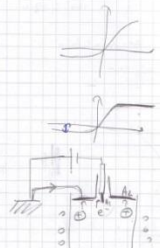
Date : ...

16/01/2016

Ar 200 mL/min O₂ 50 mL/min

P₁ = 300 mbar P₂ = 100 mbar

Ar/O₂ Ar/O₂ Ar/O₂



1) Sous vide Ar

2) Sous vide Ar

3) Sous vide Ar

4) Sous vide Ar

5) Sous vide Ar

6) Sous vide Ar

7) Sous vide Ar

8) Sous vide Ar

9) Sous vide Ar

10) Sous vide Ar

11) Sous vide Ar

12) Sous vide Ar

13) Sous vide Ar

14) Sous vide Ar

15) Sous vide Ar

16) Sous vide Ar

17) Sous vide Ar

18) Sous vide Ar

19) Sous vide Ar

20) Sous vide Ar

21) Sous vide Ar

22) Sous vide Ar

23) Sous vide Ar

24) Sous vide Ar

25) Sous vide Ar

26) Sous vide Ar

27) Sous vide Ar

28) Sous vide Ar

29) Sous vide Ar

30) Sous vide Ar

31) Sous vide Ar

32) Sous vide Ar

33) Sous vide Ar

34) Sous vide Ar

35) Sous vide Ar

36) Sous vide Ar

37) Sous vide Ar

38) Sous vide Ar

39) Sous vide Ar

40) Sous vide Ar

41) Sous vide Ar

42) Sous vide Ar

43) Sous vide Ar

44) Sous vide Ar

45) Sous vide Ar

46) Sous vide Ar

47) Sous vide Ar

48) Sous vide Ar

49) Sous vide Ar

50) Sous vide Ar

51) Sous vide Ar

52) Sous vide Ar

53) Sous vide Ar

54) Sous vide Ar

55) Sous vide Ar

56) Sous vide Ar

57) Sous vide Ar

58) Sous vide Ar

59) Sous vide Ar

60) Sous vide Ar

61) Sous vide Ar

62) Sous vide Ar

63) Sous vide Ar

64) Sous vide Ar

65) Sous vide Ar

66) Sous vide Ar

67) Sous vide Ar

68) Sous vide Ar

69) Sous vide Ar

70) Sous vide Ar

71) Sous vide Ar

72) Sous vide Ar

73) Sous vide Ar

74) Sous vide Ar

75) Sous vide Ar

76) Sous vide Ar

77) Sous vide Ar

78) Sous vide Ar

79) Sous vide Ar

80) Sous vide Ar

81) Sous vide Ar

82) Sous vide Ar

83) Sous vide Ar

84) Sous vide Ar

85) Sous vide Ar

86) Sous vide Ar

87) Sous vide Ar

88) Sous vide Ar

89) Sous vide Ar

90) Sous vide Ar

91) Sous vide Ar

92) Sous vide Ar

93) Sous vide Ar

94) Sous vide Ar

95) Sous vide Ar

96) Sous vide Ar

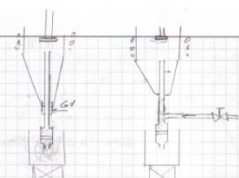
97) Sous vide Ar

98) Sous vide Ar

99) Sous vide Ar

100) Sous vide Ar

16/01/2016



Influence de la géométrie de la plaque

plaque au lieu du point ultrason : nécessité impérative

nécessité de la plaque : améliorer la précision de l'ultrason

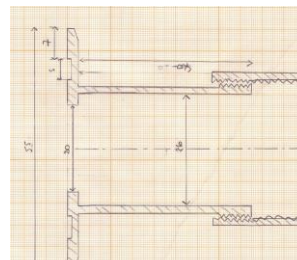
salutaire : apporter aux ultrasons l'énergie constante

nécessaire pour dépasser la barrière d'énergie au lieu de l'ultrason.

01/01/2016

Signature de l'utilisateur : ...

Date : ...



16/01/2016

S = 2πRL + RT

S = 2π(0.38)10 + π(0.38)²

S = 24.23 cm²

Ar/O₂ Ar/O₂ Ar/O₂

1) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

2) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

3) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

4) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

5) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

6) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

7) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

8) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

9) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

10) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

11) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

12) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

13) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

14) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

15) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

16) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

17) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

18) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

19) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

20) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

21) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

22) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

23) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

24) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

25) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

26) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

27) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

28) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

29) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

30) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

31) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

32) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

33) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

34) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

35) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

36) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

37) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

38) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

39) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

40) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

41) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

42) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

43) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

44) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

45) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

46) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

47) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

48) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

49) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

50) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

51) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

52) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

53) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

54) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

55) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

56) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

57) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

58) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

59) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

60) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

61) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

62) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

63) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

64) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

65) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

66) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

67) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

68) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

69) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

70) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

71) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

72) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

73) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

74) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

75) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

76) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

77) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

78) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

79) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

80) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

81) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

82) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

83) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

84) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

85) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

86) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

87) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

88) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

89) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

90) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

91) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

92) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

93) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

94) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

95) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

96) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

97) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

98) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

99) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

100) 100 mbar Ar 100 mbar (400 mL/min)

16/01/2016

Influence de la géométrie de la plaque

plaque au lieu du point ultrason : nécessité impérative

nécessité de la plaque : améliorer la précision de l'ultrason

salutaire : apporter aux ultrasons l'énergie constante

nécessaire pour dépasser la barrière d'énergie au lieu de l'ultrason.

01/01/2016

Signature de l'utilisateur : ...

Date : ...

Ce travail de thèse a pour but la mise au point et l'optimisation d'un nouveau procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc pour des applications photovoltaïques. Le principe de ce procédé, nommé « Spray Plasma », consiste à injecter un aérosol de microgouttelettes d'une solution aqueuse de nitrate ou chlorure de zinc dans un réacteur plasma basse pression. Sous l'effet de l'évaporation rapide et la réactivité du plasma d'argon/oxygène, le précurseur de zinc est transformé en couches minces d'oxyde sur la surface du substrat à température contrôlée. La transformation chimique fait intervenir des radicaux d'oxygène, de OH, des électrons, et des espèces excitées d'argon ou d'oxygène. La caractérisation expérimentale de la décharge par spectroscopie d'émission et par sonde de Langmuir nous a permis de déterminer les paramètres plasma tels que la température électronique (2-4 eV), la température du gaz (400 K), la densité des ions ainsi que l'évolution des espèces réactives du plasma. Parallèlement, ont été développés un modèle hydrodynamique pour calculer l'évolution de la taille et de la température des gouttelettes dans le réacteur d'une part, et un modèle cinétique en volume pour calculer l'évolution des paramètres du plasma d'autre part. La caractérisation des films par différentes techniques (DRX et MEB) nous a montré l'obtention de films nanostructurés avec des vitesses de dépôt de l'ordre de 90 nm/min. Le contrôle des paramètres de dépôt tels que la température du substrat, la concentration en précurseur et la fraction d'oxygène, permet de contrôler l'orientation cristalline, l'épaisseur, la rugosité et la taille des grains des films. Nous avons étudié le rôle de chaque paramètre sur la croissance des films et leurs propriétés structurales, optiques et électriques et corrélé ces résultats avec les caractéristiques du plasma.

**Development and optimization of the Spray Plasma process for zinc oxide thin films deposition.
Application to photovoltaic solar cells**

The aim of this work is the development and the optimization of a new method for ZnO thin film deposition for photovoltaic applications. The principle of this so called Spray Plasma process, is the injection of a spray of micro droplets of an aqueous solution of zinc in a low pressure plasma reactor. Under the effect of evaporation and Ar/O₂ plasma reactivity, the precursor is converted to zinc oxide thin films on the substrate surface at controlled temperature. Chemical transformation involves oxygen and OH radicals, electrons and excited species from oxygen or argon. The experimental characterization of the discharge by emission spectroscopy and Langmuir probe allowed the plasma parameters to be determined such as electron temperature (2-4 eV), gas temperature (400 K) and the density of ions. In parallel, two models were developed: a hydrodynamic model to calculate the droplet size and temperature evolution in the reactor, and a kinetic model to calculate the plasma parameter evolution. The characterization of the films by different techniques (XRD and SEM) revealed nanostructured films with a typical deposition rate of 90 nm/min. Control of the deposition parameters such as precursor's concentration and oxygen ratio allows the control of crystal orientation, thickness, surface roughness and grain size of the deposited films. We studied the role of each parameter on film growth and their properties and correlated these results with the characteristics of the plasma.

DISCIPLINE: Génie des Procédés

Mots-clés : Oxyde de zinc, Dépôt de couches minces, Oxydes conducteurs transparents, Spray Plasma, Plasma froid inductif radio-fréquence, Caractérisation matériaux, Diagnostique plasma

LSPM-CNRS, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (UPR 3407), Université Paris 13. Sorbonne Paris Cité. 99, Av J-Baptiste Clément 93430 Villetaneuse
