

Chapitre 2 Préparation des échantillons

Au cours de ce chapitre nous allons brièvement présenter les propriétés de l'oxyde de zinc et décrire la procédure de préparation de nos échantillons de (Zn,M)O.

2.1 Propriétés physiques et structurales du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur à large bande interdite ($E_{\text{gap}}=3,37$ eV, à 298 K) qui présente les caractéristiques physiques reprises dans le Tableau 2. 1.

Tableau 2. 1. Propriétés de l'oxyde de zinc [1,2]

Masse molaire	81,389
Masse volumique	5600 kg.m ⁻³
Température de fusion	2248 K
Température de sublimation	2073 K
Structure cristalline	hcp de type wurtzite
Maille élémentaire	prisme hexagonal $a = 0,325$ nm et $c = 0,512$ nm à température ambiante

Les échantillons de ZnO que nous avons étudiés sont des monocristaux (transparents) dont la croissance a été réalisée par croissance par fusion sous haute pression (chez Cermet Inc. ou Mineral Ltd). Ils sont polis par des méthodes mécaniques et chimiques chez NovaSiC [3,4].

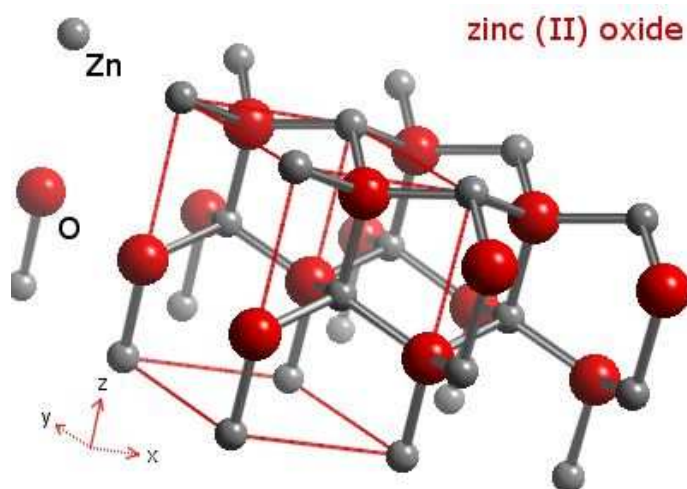


Figure 2. 1 Structure hexagonale wurtzite de l'oxyde de zinc

Les atomes de zinc (respectivement d'oxygène) sont disposés de façon tétraédrique avec les atomes d'oxygène (respectivement de zinc) tel que le cristal est constitué de plans de zinc et d'oxygène purs empilés selon l'axe z (Figure 2. 1) [2].

Lorsqu'on clive le cristal perpendiculairement à l'axe z (auquel est lié le paramètre de maille c), on crée des faces polaires terminées par des atomes de zinc (orientation (0001), c'est-à-dire la face ZnO-Zn) ou d'oxygène (orientation $(000\bar{1})$), c'est-à-dire la face ZnO-O) présentant chacun une liaison pendante perpendiculaire à la surface.

2.2 Préparation du substrat de ZnO ex-situ

Nous venons de décrire le ZnO monocristallin comme ayant une structure wurtzite. Notre attention se porte sur les faces polaires terminées par l'oxygène $(000\bar{1})$ et par le zinc (0001).

L'oxyde de zinc est attaqué par la plupart des acides et bases [5]. Le type et la vitesse d'attaque sont fonction de l'orientation de la face concernée.

Aussi, la distinction des deux faces ZnO(0001) et ZnO $(000\bar{1})$ se fait à l'aide d'une goutte d'acide chlorhydrique (HCl) déposée sur l'une des faces. En effet, HCl attaque la face ZnO $(000\bar{1})$ de sorte qu'elle change de couleur en devenant blanchâtre. En revanche, il n'affecte quasiment pas la face ZnO(0001).

Comme les faces polaires du zinc sont hydrophiles, elles sont généralement recouvertes par une couche fluide [6]. Cette couche est un piège à particules qui contaminent la surface de ZnO.

Avant d'introduire l'échantillon sous vide, celui-ci est nettoyé chimiquement dans des bains de diméthylsulfoxyde (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) et d'acétone (CH_3COCH_3) sous ultrasons. La durée de chaque bain varie entre dix et quinze minutes. Après chaque bain, l'échantillon est soufflé, pour séchage, à l'azote sec.

L'influence des différentes solutions sur le ZnO a déjà été détaillée par Seldrum *et al.*[4]. Le DMSO est une molécule fortement polaire et permet d'enlever les groupements OH et les molécules organiques polaires. L'acétone est une molécule polaire dont la température de vaporisation est inférieure à la température ambiante. Elle permet de dissoudre la couche fluide sur le ZnO. Hors du bain, l'acétone

s'évapore rapidement et laisse la surface sèche. Après un bain au DMSO, un rinçage à l'acétone est nécessaire car le DMSO résiduel sur le ZnO y est soluble.

Le monocristal d'oxyde de zinc peut ensuite être fixé à l'aide de fils de tantale soudés sur une plaque de tantale (Figure 2. 2(a)) nettoyée dans des bains d'acétone et d'isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) sous ultrasons puis dégazée. Chaque bain dure quinze à trente minutes suivant l'état initial de la plaque.

D'autres modes de fixation sont possibles suivant la géométrie du système de préparation comme indiqué à la Figure 2. 2(b).

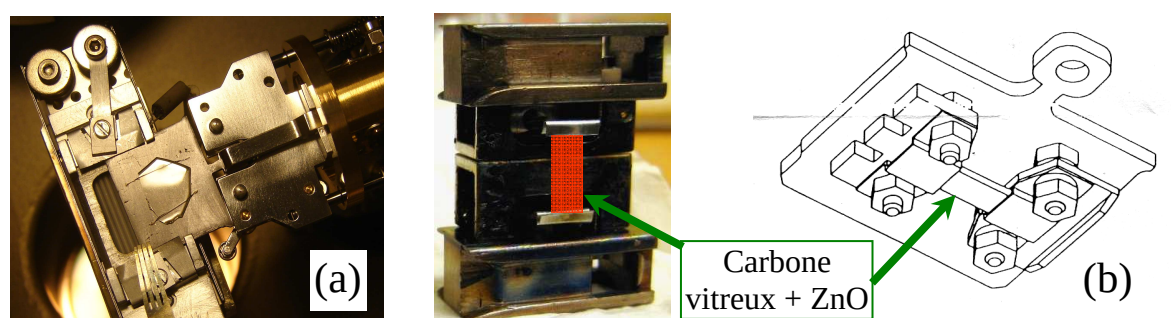


Figure 2. 2 : Mode de fixation des échantillons (a) sur plaque de Ta ou de Mo pour le chauffage radiatif, (b) fixation pour chauffage « direct » via carbone vitreux

2.3 Préparation du substrat de ZnO in-situ

Sous un vide poussé, pouvant descendre jusqu'à environ 2×10^{-10} hPa, le monocristal d'oxyde de zinc subit une première caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger (AES) ou de photoélectrons induits par RX et par diffraction d'électrons lents (LEED). Le plus souvent la surface est contaminée par un composé à base de carbone. Sa structure cristalline se révèle par une figure de diffraction hexagonale, caractéristique de la structure wurtzite.

Pour décontaminer la surface mais aussi améliorer sa cristallinité, elle est soumise à des cycles de décapage et de recuit.

2.3.1 Le décapage

Le décapage ou la pulvérisation consiste en un bombardement de l'échantillon par des ions d'argon. On se sert à cet effet d'argon ultra pur (99,999%) dispensé par une bouteille sous une pression d'environ 10^4 hPa. Le gaz introduit via une vanne de fuite

est ionisé dans un canon à ions qui peut accélérer les ions argon de 250 eV à 5000 eV et délivre un courant maximum de 50 μA .

Des ions d'argon (Ar^+) dont l'énergie est comprise entre 1000 et 1250 eV bombardent la surface pendant des dizaines de secondes ou quelques minutes suivant les caractéristiques et la géométrie du dispositif expérimental. A titre d'exemple, au LPME où on utilise le canon OMICRON ISE5 à cathode froide couplée à un aimant permanent pour allonger le trajet des électrons et donc le rendement d'ionisation, la densité de courant ionique est d'environ 15 à 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur l'échantillon. Le rendement de pulvérisation dépend entre autres de l'énergie, de la masse et de l'angle d'incidence des ions. Par exemple, à 45° d'incidence, on peut avoir un rendement de pulvérisation de 5,6 atomes de zinc et de 3,3 atomes d'oxygène par ion d'argon d'énergie 1250 eV [7].

Afin de minimiser la formation de défauts et d'éviter l'implantation de l'argon dans l'échantillon, le décapage ionique se fait en incidence rasante.

2.3.2 Evaporation de Co et Mn

2.3.2.1 Modes d'évaporations

Les éléments à incorporer pour fabriquer du $(\text{Zn},\text{M})\text{O}$, sont des métaux de transition (M) : le cobalt (Co) ou le manganèse (Mn).

Le cobalt et le manganèse purs à 99,999 % sont évaporés sur les surfaces propres de ZnO de trois manières :

1° Soit à partir d'un creuset en nitrure de bore pyrolytique chauffé par rayonnement à partir d'un filament de tantale chauffé par effet Joule.

2° Soit un morceau de métal pur à évaporer autour duquel on enroule un fil résistant et à pression de vapeur faible. Le métal à évaporer est chauffé radiativement à l'aide de ce fil enroulé.

3° Soit par bombardement électronique :

Dans ce cas on utilise micro évaporateur faisceau électronique dédié à l'évaporation de petites quantités de métaux dans une gamme de température comprise entre 400 et

3100 K. L'évaporation peut se faire soit directement en évaporant le matériau à partir d'une barrette ($\varnothing 2\text{-}6\text{mm}$) soit à partir d'un creuset chauffé par un faisceau d'électrons. Un contrôleur de flux intégré permet de suivre le dépôt de matériau en mesurant le courant ionique à la sortie de l'évaporateur. Un circuit d'eau de refroidissement de très grande efficacité permet de réduire considérablement le dégazage de l'évaporateur pendant l'utilisation. Ce micro évaporateur est compact et se fixe sur des brides CF-35.

La Figure 2. 3 illustre un micro évaporateur où on peut distinguer un cache (1) et son manipulateur (2), le circuit de refroidissement (3), le connecteur haute tension pour l'alimentation (4). Pour les détails techniques, nous recommandons la référence [www.tectra.de].

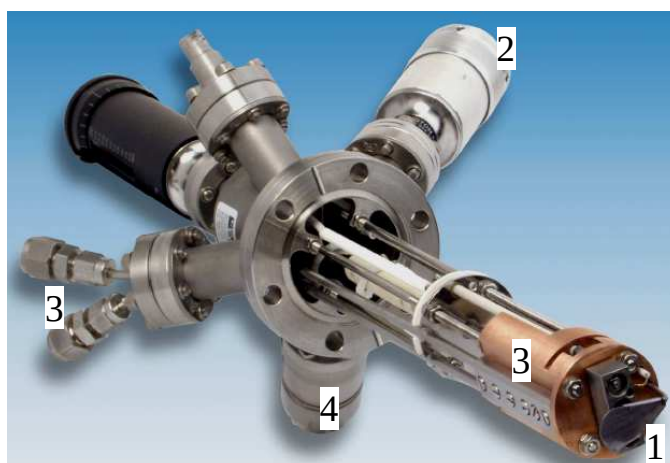


Figure 2. 3 : Micro évaporateur et son alimentation du type Tectra.

2.3.2.2 La procédure de dépôt

Tableau 2. 2 Relation entre la température du creuset et la pression de vapeur de cobalt ou de manganèse

	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	mbar
Co	922	992	1067	1157	1257	1382	1517	1687	1907	°C
Mn	505	554	611	675	747	837	937	1082	1217	°C

La procédure de dépôt consiste à :

1°. dégazer préalablement l'évaporateur pour éviter une contamination possible de la surface pendant le dépôt. En effet, l'évaporateur est chauffé jusqu'à une température

légèrement supérieure à celle de dépôt. Le Tableau 2. 2 donne à titre d'exemple la relation entre la température du creuset et la pression de vapeur de cobalt et de manganèse résultante (dans le creuset) [8].

2°. contrôler et calibrer la vitesse de dépôt par un oscillateur à quartz placé approximativement à 10 cm en face de la cellule qui évapore le métal. En effet, l'oscillateur à quartz permet de mesurer la quantité de matière déposée sur une surface.

La technique consiste à mesurer le changement de la fréquence de résonance d'une tranche de quartz, Δf , pendant le dépôt. On en déduit l'épaisseur de la couche déposée sur la face de l'oscillateur en présence de l'évaporateur :

$$l_d = -\frac{v_q \rho_q \Delta f}{2 \rho_d f^2} \quad (2.1)$$

où v_q est la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans le quartz, ρ_q et ρ_d sont respectivement les densités volumiques du quartz et du matériau déposé, et f est la fréquence de résonance initiale du quartz [9,10].

Pour $v_q = 5900$ m/s, $\rho_q = 2650$ kg m⁻³, $f = 6.10^6$ Hz, on a une écriture simplifiée

$$l_d = 22.10^{-8} \frac{|\Delta f|}{\rho_d} \quad (2.2)$$

Les masses volumiques du cobalt et du manganèse sont respectivement $\rho_{Co} = 8900$ kg m⁻³ et $\rho_{Mn} = 7200$ kg m⁻³.

Le rapport entre l'épaisseur déposée et la durée d'évaporation permet de déduire la vitesse de croissance. Les vitesses de dépôt varient entre 0,06 and 0,3 nm/min dans nos expériences.

3°. faire croître le métal sur le substrat. Dès lors que l'oscillateur à quartz est calibré, le ZnO propre est présenté en face de l'évaporateur, approximativement à la même position que l'oscillateur à quartz c'est-à-dire à environ 10 cm de l'évaporateur. On l'en éloigne une fois le dépôt souhaité réalisé. Le substrat n'est pas chauffé pendant la croissance. Le système d'évaporation est refroidi à l'eau afin d'éviter le dégazage de pièces constitutives et de l'enceinte de la chambre de préparation.

2.3.3 Le recuit

2.3.3.1 Modes de chauffage

Les échantillons sont chauffés sous vide, pour désorber la couche de contamination, pour reconstruire la surface après le décapage ionique et pour incorporer le métal de transition et ainsi produire du (Zn,M)O. Suivant l'état final souhaité et les dimensions de l'échantillon, la durée des recuits peut varier d'une à plusieurs dizaines de minutes sont pratiqués.

Deux modes de chauffage sont appliqués : le chauffage radiatif et le chauffage « direct ». Ce dernier consiste à faire passer un courant électrique dans un morceau de carbone vitreux en contact avec l'échantillon (fixé comme à la Figure 2. 2b).

Il faut noter que pour des recuits à hautes températures (≥ 1110 K) on assiste à une ségrégation du potassium à la surface de l'échantillon. Le potassium semble provenir de la méthode préparation des monocristaux de ZnO.

En chauffage radiatif (géométrie de four de la Figure 2. 2(a)), le contrôle de la température se fait à l'aide d'un thermocouple Ni-Cr/Ni-Al directement fixé sur la masse entourant le filament du four et à quelques millimètres de l'échantillon. Cette technique s'avère inappropriée dans le cas du chauffage « direct », nous faisons alors usage d'un pyromètre à infrarouge (Raytek) [11] placé perpendiculairement par rapport à la surface de l'échantillon. Les mesures se font dans différents laboratoires (LPME à Namur et BW2, Hasylab à Hambourg). Chaque équipement a sa géométrie et ses accessoires. Nous n'avons pas toujours les mêmes lectures selon qu'on se trouve dans un laboratoire ou dans l'autre. Il faut trouver une façon de comparer différentes valeurs. Ce que nous décrivons au paragraphe suivant.

2.3.3.2 Les températures de recuit

Les températures prélevées au thermocouple et celles prélevées au pyromètre sont comparées dans les graphiques de la Figure 2. 4.

Dans le cas du pyromètre, l'émissivité considérée est de 0,7 pour le ZnO en contact avec le carbone vitreux. Cette valeur est parmi les plus petites de celles proposées dans la littérature pour le carbone vitreux [12,13]. En effet, le ZnO étant transparent dans le

domaine de l'infrarouge, nous devons considérer l'émissivité du carbone vitreux plutôt que celle du ZnO. Dans le cas de la plaque de tantale du mode de fixation de la Figure 2. 2(a), nous avons considéré une émissivité de 0.4 en accord avec les valeurs d'émissivité du Ta émettant au voisinage de l'infrarouge [14]. Le pyromètre utilisé ne permet pas de lire des températures inférieures à 450°C raison pour laquelle aucune valeur en dessous de 450°C n'est indiquée sur les graphiques de la Figure 2. 4.

Sur la Figure 2. 4(a) les températures sont présentées en fonction de l'intensité du courant de chauffage. Les valeurs lues au pyromètre (rouge, vert et marron) se détachent clairement de celles lues au thermocouple. On note toutefois qu'il existe un écart entre la lecture pyromètre au LPME (marron) et les deux autres de Hasylab (rouge et vert). La différence peut être liée au positionnement du pyromètre (avec un Laser incorporé au LPME et simplement, visuellement à Hasylab) mais aussi à la transmittance des hublots des enceintes à vide. La Figure 2. 4(b) présente les températures en fonction de la puissance de chauffage. Les valeurs lues au pyromètre à Hasylab sont très différentes entre elles quand elles sont présentées en fonction de la puissance ou en fonction de l'intensité du courant. Nous avons remarqué que la résistance de carbone vitreux change en fonction de la température et de la répétition des recuits.

L'extrapolation des températures en fonction de l'intensité du courant nous semble ainsi plus fiable et les courbes correspondantes sont présentées sur la Figure 2. 4(c). Cette extrapolation ne tient pas compte des lectures de températures au LPME qui par ailleurs sont comparées entre elles en fonction de la puissance de chauffage radiative (Figure 2. 4(d)) selon qu'elles ont été relevées au pyromètre ou au thermocouple aux différents endroits sur l'échantillon ou sur le porte-échantillon. Dans la géométrie actuelle du four au LPME (Figure 2. 2(a)), pour un chauffage direct, la seule lecture fiable est celle au pyromètre. Cependant, il est possible de lire les températures au pyromètre et au thermocouple pour un chauffage radiatif. Les données de la Figure 2. 4(d) correspondent à cette lecture. Le fait que l'échantillon est moins chaud que le porte échantillon peut être lié à la rugosité de surface du porte-échantillon empêchant le contact parfait avec l'échantillon. En effet, lorsque la surface du porte-échantillon est bien polie, l'écart de température est faible comme on peut le voir dans le cas du

ZnO monté sur un support en carbone vitreux (points triangulaires bleus et verts de la Figure 2. 4(d)).

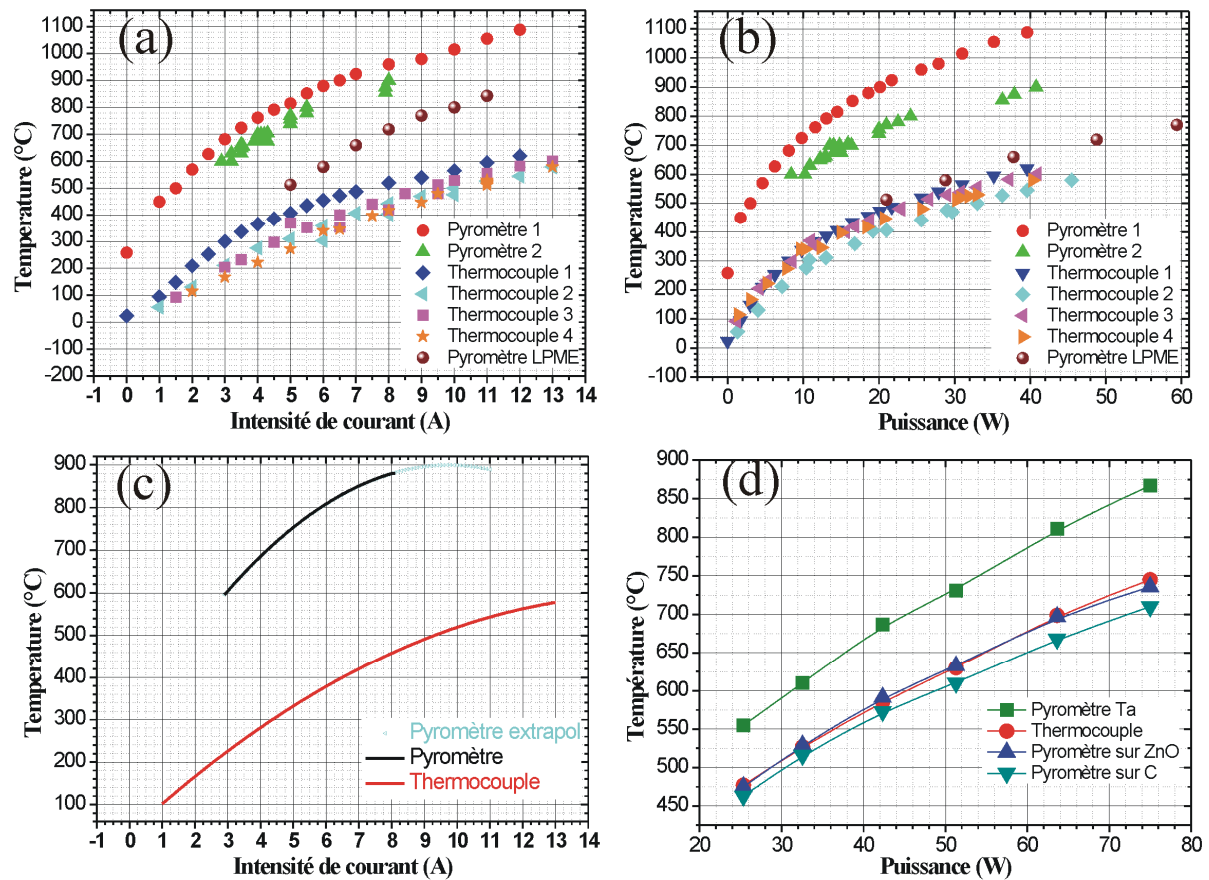


Figure 2. 4 : Courbes représentatives de différentes valeurs de températures de chauffage : (a) lectures au pyromètre BW2 et LPME vs lectures au thermocouple en contact avec la surface en fonction de l'intensité de courant ; (b) lectures au pyromètre BW2 et LPME vs lectures au thermocouple en fonction de la puissance. (c) Extrapolations des lectures au pyromètre vs lectures au thermocouple BW2 ; (d) lectures au pyromètre vs lecture au thermocouple fixe à 1cm de l'échantillon au LPME.

2.3.3.3 Conclusions

- Dans tous les cas la lecture au pyromètre apparaît supérieure à celle faite au thermocouple quand ce dernier est maintenu par simple contact à la surface de l'échantillon chauffé directement (technique de calibration à BW2).
- Il existe un léger écart entre les températures prélevées au thermocouple soigneusement fixé sur la masse du four et celles lues au pyromètre sur la surface de l'échantillon en chauffage radiatif.

Ces graphiques proposent donc des tables de comparaison suivant le mode de chauffage et la façon de lire la température tels qu'ils ont été pratiqués au cours des mesures expérimentales dans cette thèse.

2.4 Qualité des surfaces de ZnO propres

La préparation du substrat préalable à l'évaporation doit conduire à des surfaces propres comme nous l'avons décrit précédemment. Nous en vérifions la composition chimique de surface par AES ou HAXPES et la structure cristalline par LEED et STM. A titre d'exemple, cette section présente la qualité des surfaces que nous obtenons après ce processus de nettoyage sous vide.

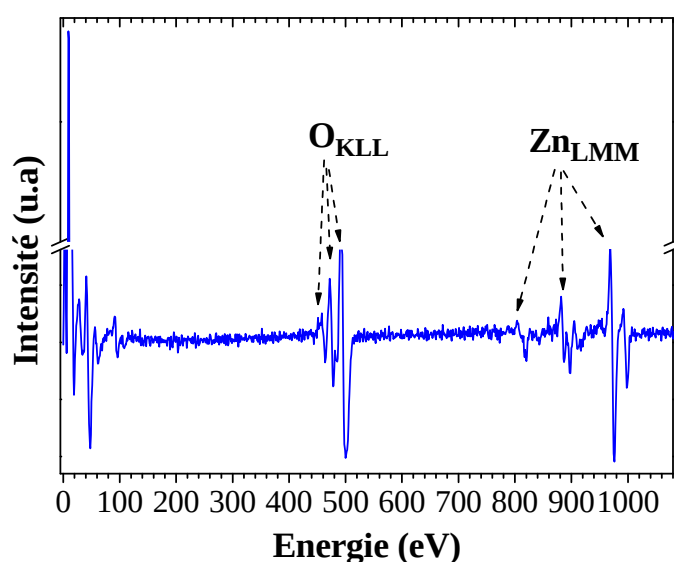


Figure 2. 5. Spectre Auger sur ZnO propre avant dépôt

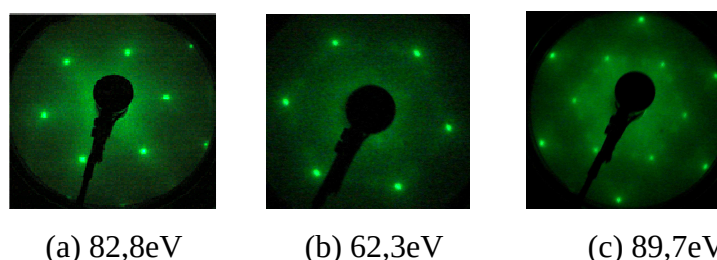


Figure 2. 6. Images LEED : figure de diffraction de (a) premier ordre sur la face ZnO(0001), (b) premier ordre et (c) deuxième ordre sur la face ZnO (000 $\bar{1}$) propres avant dépôt

La Figure 2. 5 montre un spectre AES. Les pics correspondant aux transitions *LMM* du zinc et *KLL* de l'oxygène sont observés sur une surface propre. Une très bonne surface cristalline non reconstruite est obtenue comme le montrent les images LEED de la

Figure 2. 6 : (a) face polaire (0001), (b) et (c) face polaire ($000\bar{1}$). Le diamètre des spots permet de distinguer ces deux faces mais c'est cependant plus facile à partir des images STM (Figure 2. 7(a) et (b)).

La Figure 2. 7(a) montre les terrasses et la forme des bords des marches de la face terminée Zn tandis que la Figure 2. 7(b) correspond à la face terminée O. Sur une face terminée Zn, Dulub *et al.* [15] ont établi que la déficience en Zn^{2+} donne lieu à des structures triangulaires. Ces triangles forment des marches monoatomiques. Ces observations sont en accord avec les résultats de Diebold *et al.* [16] et de Couet *et al.* [17].

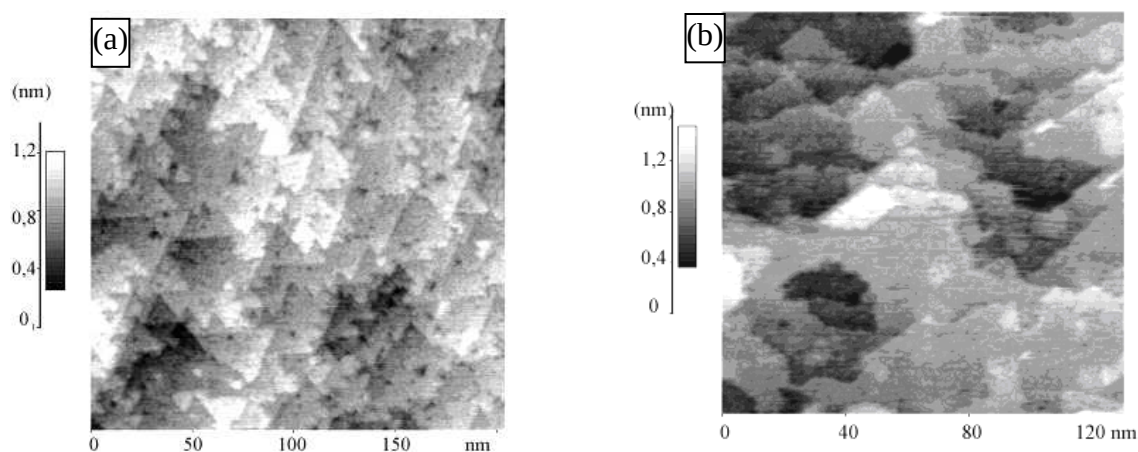


Figure 2. 7: Images STM sur les deux faces polaires du ZnO, (a) face ZnO(0001), -5 V/0,5 nA et (b) face ZnO($000\bar{1}$), -3,5 V/0,2 nA

Références

- [1] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (2008).
- [2] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Zn/O1Zn1-1314132.html>
- [3] J. Dumont, M.C. Mugumaoderha, T. Seldrum, F. Frising, C. Moisson, D. Turover, and R. Sporken, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25** (2007), 1536.
- [4] T. Seldrum, S. Couet, J. Brison, C. Moisson, D. Turover, R. Sporken, and J. Dumont, *Phys. Status Solidi C*, **3** (2006), 1051.
- [5] M.J. Vellekoop, C.C.G. Visser, P.M. Sarro, and A. Venema, *Sens. Actuators*, **A21-A23** (1990), 1027.
- [6] J. Fryar, E. McGlynn, M.O. Henry, A.A. Cafolla, and C.J. Hanson, *Nanotechnology*, **15** (2004), 1.

- [7] TRIM-SRIM 2006.
- [8] EPI MBE Products Group, 1998 product guide, pages 98-99.
- [9] R. Sporken et J. Dumont, *Cours de Physique de films minces*, inédit, FUNDP (2004).
- [10] J. Dumont, *Growth and electronic properties of Ag/Pd superlattices : investigation by STM, electron spectroscopies, and DFT calculations*, Thèse, Presses universitaires de Namur (2003).
- [11] Manuel d'utilisation du pyromètre infrarouge haute performance, Raytek Corporation, www.raytek.com.
- [12] M. Balat-Pichelin, J.F. Robert, and J.L. Sans, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006), 778.
- [13] T. Baba and A. Ono, *Meas. Sci. Technol.*, **12** (2001), 2046.
- [14] A.G. Worthing, *Phys. Rev.*, **28** (1926), 174.
- [15] O. Dulub, L.A. Boatner, and U. Diebold, *Surf. Sci.*, **519** (2002), 201.
- [16] U. Diebold, L.V. Koplitz, O. Dulub, *Surf. Sci.*, **237** (2004), 336.
- [17] S. Couet, T. Seldrum, C. Moisson, D. Turover, R. Sporken, and J. Dumont, *Appl. Phys. A*, **88** (2007), 111.