

Contrôle de la Structure des Couches minces Piézoélectriques de ZnO par la Projection Stéréographique

Souhir MSEDDI*, Anouar NJEH** et Med Hedi BEN GHOZLEN*

*Laboratoire de Physique des Matériaux, Faculté des Sciences de Sfax, B.P.802, 3018 Sfax- TUNISIE

pmc_mseddi@yahoo.fr

ghozlenh@yahoo.fr

**Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Gafsa-TUNISIE

njehanouar@yahoo.fr

Résumé: L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur piézo-électrique à large bande (gap varie entre 3.2 et 3.5eV). En raison de ses propriétés photoélectriques il s'adapte bien pour différentes applications commerciales telles que les dispositifs électroniques, les piles solaires, les capteurs à gaz...

Des films de ZnO d'épaisseur de l'ordre de 160nm ont été élaborés par la technique de l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy). Ces films synthétisés sur différents substrats de corindon révèlent une bonne morphologie de surface. La phase obtenue est de symétrie hexagonale. L'analyse cristallographique montre la structure épitaxiale de ces couches : En effet, la XRD montre que l'une des couches est orientée suivant la direction [0002] alors que l'autre est suivant la direction [11-20]. Des programmes sous Matlab, ont été élaborés en vue de ressortir l'intérêt de la technique de projection stéréographique dans l'étude cristallographique de cette structure en couche mince. Les organigrammes obtenus renseignent sur la répartition des pôles dans l'espace réciproque et permettant de décrire les propriétés structurales et l'orientation du film ZnO.

Mots clés: Couches minces, ZnO, MBE, XRD, AFM, projection stéréographique.

INTRODUCTION

L'oxyde de zinc est classé parmi les matériaux les plus utilisables dans les domaines scientifique et technologique à cause de ses diverses applications en Micro-électromécanique (MEMS), les dispositifs propres aux ondes acoustiques, les cellules solaires et capteurs de gaz [KAS 03] [JEN 97]. C'est un semi-conducteur piézo-électrique de gap (3.3 eV à 300 K) [MIL 01]. La détermination des orientations des monocristaux de l'oxyde de zinc, en vue de l'étude de la mesure de texture ou de la relation d'épitaxie entre le film et le substrat nécessite la connaissance des angles entre les divers plans cristallographiques du film d'une part et du substrat d'autre part. Une projection stéréographique facilite ces études [BOI 68]. La représentation graphique des cristaux est habituellement le tracé de leurs projections sur un plan, en rapportant les faces des cristaux à la surface d'une sphère au moyen des rayons normaux à ces faces [WIL 06]. Un programme de calcul respectant cette méthode de représentation graphique a été élaboré et le calcul a été rendu

compatible avec deux types de mailles (cubique et hexagonal) pour un réseau primitif. Il est possible de construire les orientations équivalentes selon la symétrie du système. Les propriétés structurales des couches minces de ZnO, ainsi déposées, par MBE, ont été analysées par la diffraction de rayons-X (XRD) en mode $\theta : 2\theta$ utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154056$ nm). L'état de surface des couches a été contrôlé par AFM.

1. Calcul numérique

1.1. Projection stéréographique

La projection stéréographique est une construction géométrique consistant à reporter sur un plan à deux dimensions (2D), l'orientation d'objets situés dans l'espace à trois dimensions (3D). C'est une méthode permettant de projeter une sphère sur un plan. En fait, c'est le passage d'un espace réel de dimension (n+1) vers l'espace de dimension n [ZHE 06]. Le plan de projection est celui qui sépare les deux hémisphères, nord et sud, de la sphère, qu'on l'appelle plan équatorial (☉). Par ailleurs, les transformations

algébriques, ou trigonométriques, concernant la projection stéréographique, consiste à indiquer la position des faces d'un cristal où chaque rayon de la sphère de projection est normal à ces faces [WIL 06].

On considère une sphère de rayon R, de centre O, de pôle sud (S) et de pôle nord (N). Soit P un point de la sphère distinct du point S, On appelle image de P par la projection stéréographique sur le plan équatorial (π) à partir du pôle Sud, le point P' qui représente l'intersection de la droite (SP) avec le plan (π).

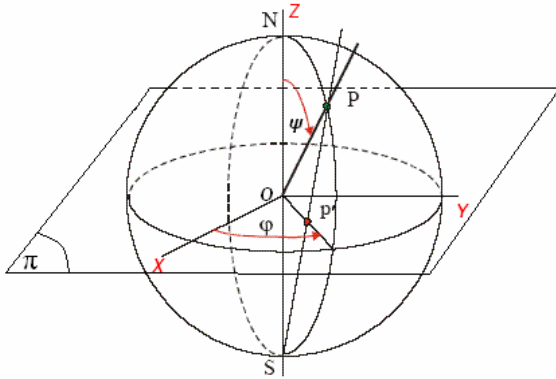


Figure. 1: Projection stéréographique

La direction OP est caractérisée par les angles φ (azimut) et ψ (inclinaison). P' est appelé le transformé stéréographique de P et réciproquement (Fig. 1) [JEA 07]. Cette transformation géométrique qui associe un plan à une sphère est une "inversion". Elle a la propriété de conserver les angles [CHR 00].

L'extrémité d'un rayon normal à une face quelconque est le pôle de cette face. Une face et son pôle se désignent ordinairement par la même lettre et par la même notation symbolique (hkl) avec h, k, l sont les indices de Miller [WIL 06].

1.2. Tracé des pôles

L'utilisateur est invité à sélectionner les valeurs h, k et l d'un pôle (indices de Miller de la normale à la face choisie) telle que la rangée réciproque [hkl]* est normale à la famille de plans (hkl) du réseau direct. Dans le programme on utilise un repère orthonormé pour calculer les valeurs de φ et ψ correspondant au triplet h, k, l qui caractérise une face de pôle P. A partir des coordonnées [x, y, z] du pôle P selon les axes (OX), (OY) et (OZ) l'angle d'azimut et l'angle d'inclinaison sont déterminés suivant:

$$\varphi = \arctg \frac{y}{x} \tag{1}$$

$$\psi = \arccos \frac{z}{OP} \tag{2}$$

L'origine des angles «φ» est arbitraire. On utilise souvent la direction du vecteur \vec{a} du réseau direct comme origine. L'origine des angles «ψ» est définie par la direction \vec{ON} .

Les angles «φ» et «ψ» sont calculés pour chaque triplet (hkl) et les pôles sont ensuite tracés. On représente par une croix les positions pour ψ > 90° et par un cercle celles pour ψ ≤ 90°.

Ainsi, la position du point P', du plan de projection, est donnée par :

$$x' = OP \cdot \cos(\varphi) \cdot \tg\left(\frac{\psi}{2}\right) \tag{3}$$

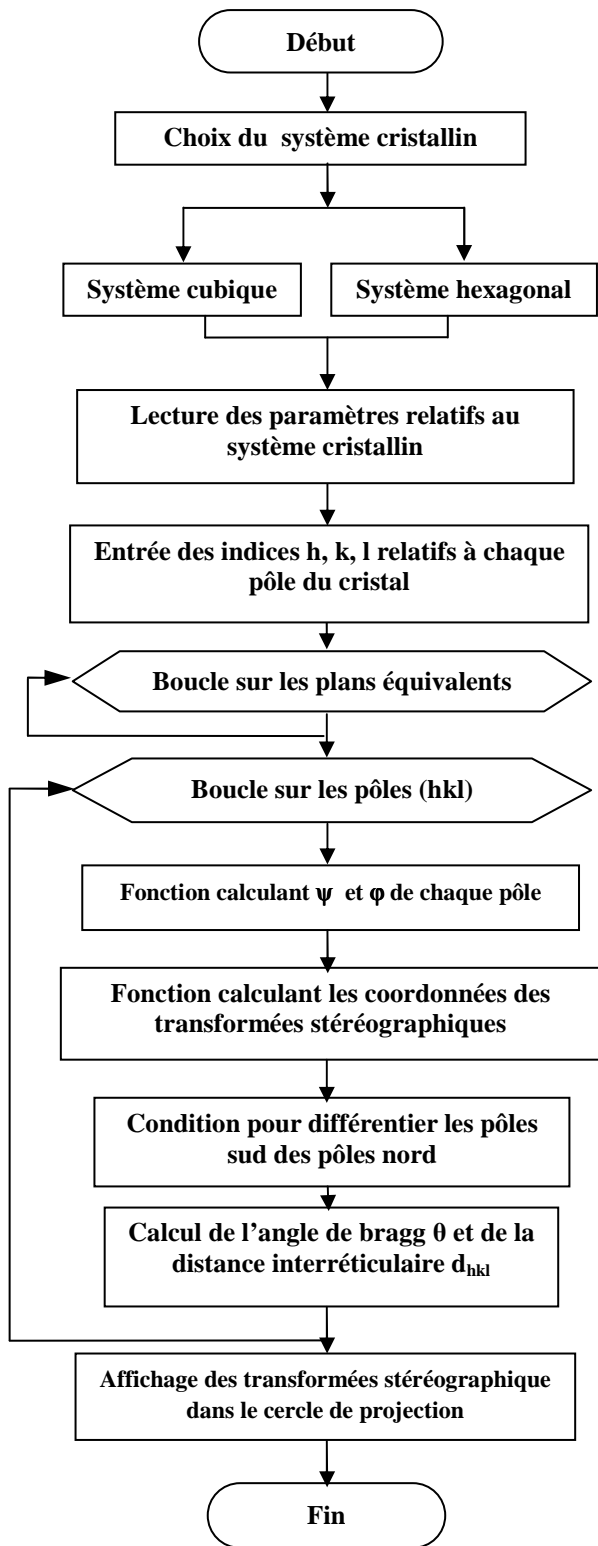
$$y' = OP \cdot \sin(\varphi) \cdot \tg\left(\frac{\psi}{2}\right) \tag{4}$$

Dans le paragraphe suivant on présente l'algorithme du programme permettant le tracé des projections stéréographiques.

1.3. Algorithme

Un programme sous matlab a été développé afin de tracer les projections stéréographiques suivant une orientation bien déterminée (OZ) d'un matériau donné. Cette direction est définie par les indices de Miller h', k' et l' ; le matériau étant caractérisé par son système cristallin et par ses paramètres du réseau. L'objectif consiste à déterminer l'orientation d'un plan réticulaire (hkl) dans le matériau. Cette orientation est caractérisée par les angles φ et ψ. Donc il est nécessaire d'introduire les deux directions (OX) et (OY) à fin de définir le repère (OXYZ). A partir de l'un de ces deux axes ((OX) par exemple) l'angle φ peut être défini. Comme l'indique la figure. 1, ψ est l'angle que fait la direction [h'k'l']* (c'est la direction (OZ)) avec la normale [hkl]* au plan réticulaire (hkl).

L'algorithme du programme est donné ci-dessous.



1.4. Résultats de calcul

L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique de structure cristalline hexagonal de symétrie 6mm [VAN 90]. Les paramètres de maille sont définis comme suit : $a= b= 3.25 \text{ \AA}$ et $c= 5.12 \text{ \AA}$ [KOU 02].

La figure suivante représente la position des atomes d'oxygène et de zinc dans une maille primitive.

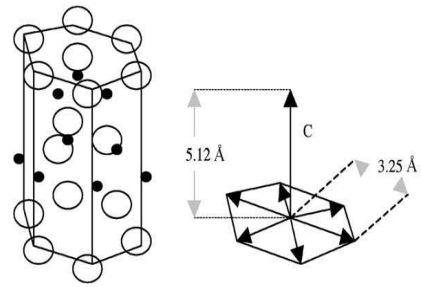


Figure 2: Structure cristalline du ZnO.

Deux orientations de ZnO ont été prises en considération: la première est suivant la direction [0002] et la seconde suivant [11-20].

Le tableau suivant donne les angles entre quelques plans cristallographiques d'indice (hkl) et le plan (0002), la distance interréticulaire d_{hkl} propre à chaque famille de plans (hkl) et l'angle de Bragg θ_{hkl} correspondant.

Tableau. 1: Angles entre les plans cristallographiques dans les couches de ZnO par rapport au plan (0002).

(hkl)	$2\theta_{hkl} [^\circ]$	$d_{hkl} [\text{\AA}]$	$\phi [^\circ]$	$\psi [^\circ]$
(0002)	35.0091	2.5600	0	0
(21-32)	102.908	0.984	19.10	67.43
(11-24)	98.575	1.016	30.00	38.22

La projection stéréographique de ces plans et de leurs équivalents par rapport au plan (0002) est donnée sur la figure. 3. La symétrie d'ordre 6 est nettement apparente sur cette figure.

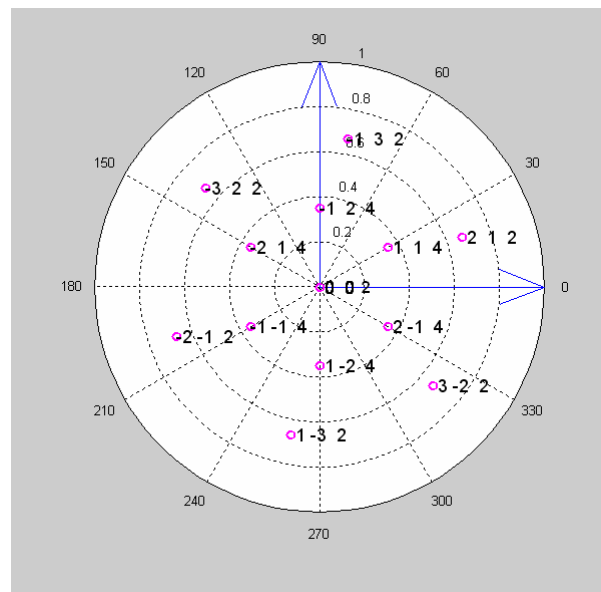


Figure 3: Projection stéréographique du ZnO par rapport au plan (0002)

On remarque que les plans équivalents par symétrie d'axe d'ordre 6 possèdent les mêmes angles d'inclinaison.

Le même travail a été effectué pour le plan (11-20), le tableau et la figure ci-dessous montrent les résultats.

Tableau. 2: Angles entre les plans cristallographiques dans les couches de ZnO et le plan (11-20).

(hkl)	$2\theta_{hkl}$ [°]	d_{hkl} [Å]	ϕ [°]	ψ [°]
(11-20)	56.587	1.624	0	0
(21-32)	102.908	0.984	204.45	24.93
(10-13)	62.832	1.477	196.86	63.31

La projection stéréographique de ces plans par rapport au plan (110) est donnée sur la figure suivante.

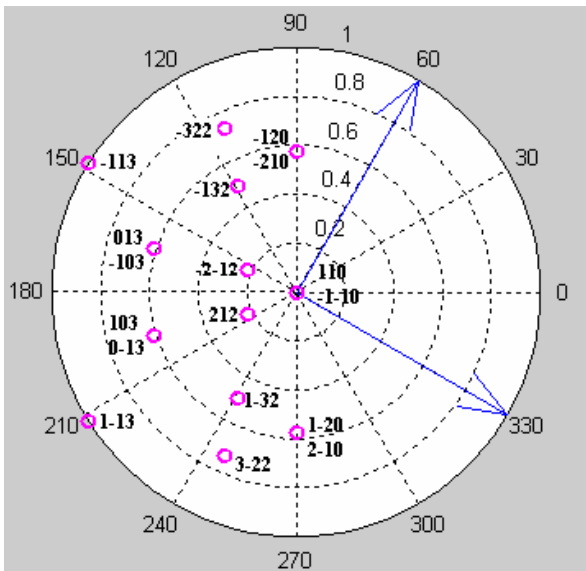


Figure 4 : Projection stéréographique du ZnO par rapport au plan (110)

2. Mécanisme de croissance par (MBE)

La technique de l'épitaxie par jets moléculaire ou MBE en anglais (Molecular Beam Epitaxy) a été développée initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs. Il s'agit d'une technologie ultravide basée sur l'évaporation séquentielle des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion. Avant le début de la manipulation on crée un ultravide (Pression = 10-10 Torr) de façon à ce que le flux moléculaire ne soit pas perturbé [CHO 75].

Deux substrats de Al₂O₃ ont été choisis pour déposer des couches minces de ZnO : le premier est orienté suivant [0001] (C-Al₂O₃) et le second est orienté suivant [01-12] (R-Al₂O₃). La figure suivante illustre les deux configurations.

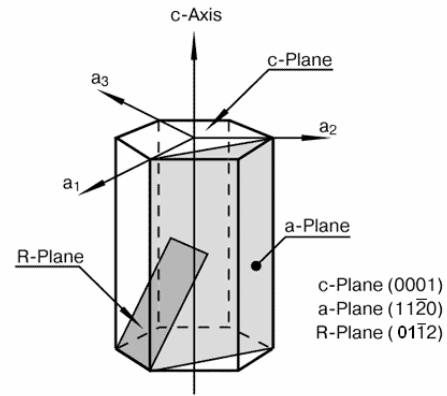


Figure. 5 : Orientations du substrat

Les paramètres de dépôt mis en jeu pour la préparation des couches de ZnO sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau. 3 : Paramètres de dépôt par MBE

	Epaisseur [Å]	Durée [min]	T [°C]
ZnO/C-Al ₂ O ₃	1520	10	410
ZnO/R-Al ₂ O ₃	1630	30	470

La morphologie de la surface de ces couches a été contrôlée par le microscope à force atomique sur une surface de l'ordre de quelques μm². Ces surfaces ne présentent aucune impureté et la rugosité n'a pas dépassée quelques nanomètres. Les figures suivantes illustrent la situation.

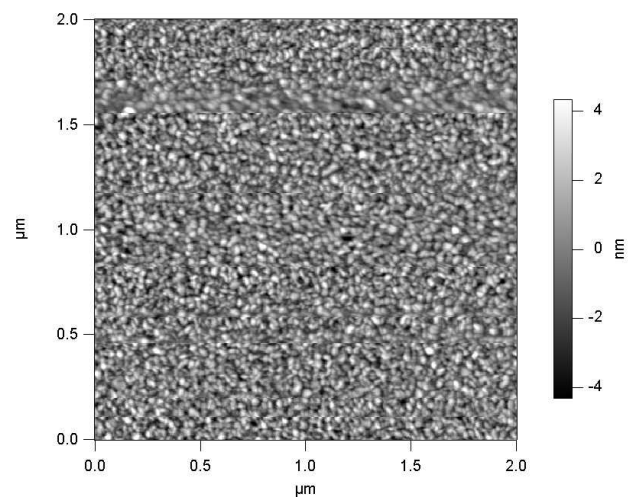


Figure. 6 : Image de la surface de ZnO /C-Al₂O₃ enregistrée par AFM

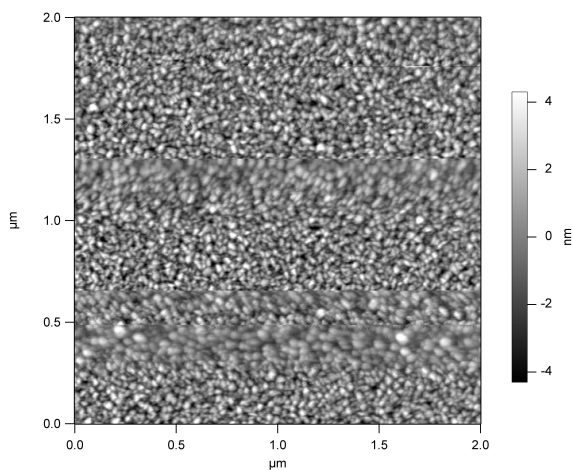


Figure. 7: Image de la surface de ZnO /R-Al₂O₃ enregistrée par AFM.

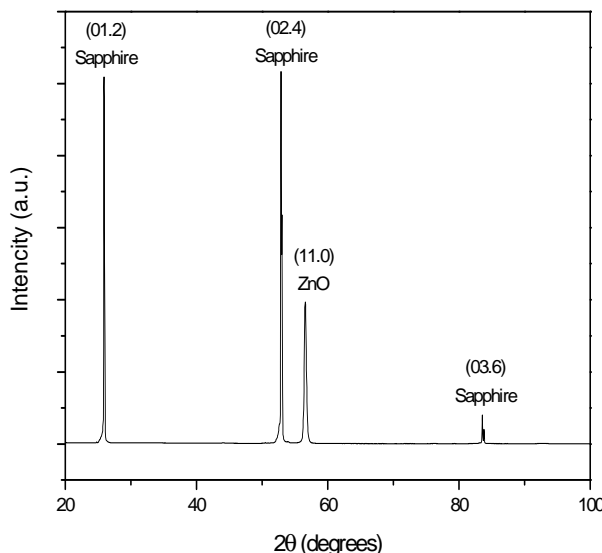


Figure. 9: Diffractogramme de la couche ZnO /R-Al₂O₃

3. Caractérisation structurale

L'étude structurale des couches minces de ZnO a été effectuée par la diffraction des rayons-X en mode $\theta:2\theta$. L'équipement utilisé est de type Seifert PTS3003. La configuration du goniomètre est formée par un filtre de Ni, un collimateur, une première fente de 0.5mm d'épaisseur, un autre collimateur horizontale, une deuxième fente (épaisseur de 0.1 mm), un monochromateur et un détecteur. Les radiations utilisées sont des radiations de cuivre de longueur d'onde 1.54056Å. Le pas de mesure est de 0.02° et la durée de chaque pas est de l'ordre de 50s.

Les figures ci-dessous (fig. 8 et fig. 9) présentent les diffractogrammes mesurés. Elles montrent que la couche de ZnO élaborée sur C-Al₂O₃ est orientée suivant la direction [0002] alors que celle montée sur C-Al₂O₃ est orientée suivant la direction [11-20].

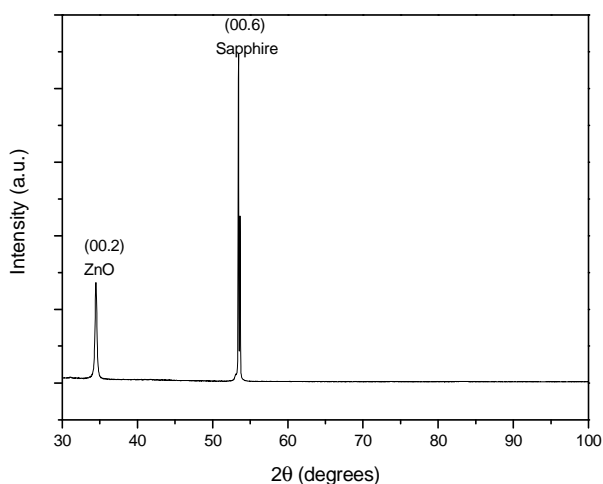


Figure. 8: Diffractogramme de la couche ZnO /C-Al₂O₃

Afin de contrôler ces deux structures épitaxiales, nous avons déterminé expérimentalement les angles ϕ et ψ caractérisant l'orientation d'un plan (hkl) par rapport au plan (0002) et au plan (11-20) de ZnO.

Les tableaux suivants présentent les résultats de mesures.

Tableau. 4: Angles entre les plans cristallographiques de ZnO par rapport au plan (0002).

(hkl)	$2\theta_{exp}(\text{film})$ [°]	$d_{hkl}(\text{film})$ [Å]	ϕ [°]	ψ [°]
(0002)	34,4412	2,6019	0	0
(21-32)	102,952	0,9846	19,1	67,77
(11-24)	98,513	1,0167	30 G1	38,7

Tableau. 5: Angles entre les plans cristallographiques dans les couches de ZnO et le plan (11-20).

(hkl)	$2\theta_{exp}(\text{film})$ [°]	$d_{hkl}(\text{film})$ [Å]	ϕ [°]	ψ [°]
(11-20)	56,6919	1,6264	0	0
(21-32)	102,952	0,9846	206	24,8
(10-13)	63,1343	1,4714	197	62,9

Les résultats obtenus par caractérisation structurale basée sur les RX révèle un bon accord avec ceux obtenus par la projection stéréographique. De ce fait on peut constater l'aspect monocristallin de ces couches. En comparant les résultats obtenus

théoriquement et ceux obtenus expérimentalement concernant l'angle de Bragg et la distance interréticulaire on remarque un petit décalage qui peut être expliqué par la présence des contraintes. Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaire d_{hkl} , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Notons que la position du pic calculé numériquement présente le cas d'une maille sans contrainte (fig.10).

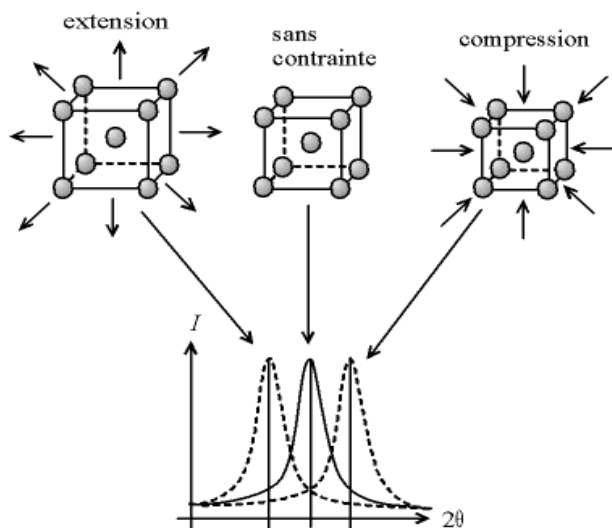


Figure. 10 : *Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.*

4. Conclusion

Les paramètres mis en jeu (flux de l'oxygène, température du substrat et puissance électrique) durant la phase d'élaboration, ont été ajustés de façon que la couche ZnO soit épitaxiale. Des mesures par la diffraction des rayons-X en mode $\theta : 2\theta$ montrent que la couche de ZnO élaborée sur C-Al₂O₃ est orientée suivant la direction [0002] alors que celle montée sur C-Al₂O₃ est orientée suivant la direction [11-20].

Les surfaces présentent une bonne morphologie dont la rugosité n'a pas dépassée quelques nanomètres. Le calcul numérique, qui est basé sur la projection stéréographique, a permis d'élaborer des organigrammes renseignant sur la répartition des pôles dans l'espace réciproque.

Ainsi, l'accord remarqué entre les résultats obtenus numériquement et ceux obtenus expérimentalement concernant la répartition des pôles dans l'espace, montre le caractère presque monocristallin de ces couches. En plus, le décalage déduit entre l'angle de Bragg calculé et celui déterminé expérimentalement peut nous informer sur le type de contrainte (extension ou compression) agissant sur ces couches minces.

REFERENCES

- [BOI 68] M. P. BOISOT, « Projection stéréographique de la zirconite monoclinique », JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, vol 25, P (350-351), 1968.
- [CHR 00] Christopher Geyer and Kostas Daniilidis, «Equivalence of Catadioptric Projections and Mappings of the Sphere»,IEEE 2000
- [CHO 75] A. Y. CHO and J. R. ARTHUR, «MOLECULAR BEAM EPITAXY» Progress in Solid-State Chemistry, Vol. 10, Part 3. pp. 157-191. 1975.
- [JEA 07] Jean-Jacques Rousseau, Alain Gibaud, «Cristallographie géométrique et radiocristallographie», Dunod, Paris 2000,2007
- [JEN 97] D.F.L. Jenkins, M.J. Cunningham, G. velu, D. Remiens, Sensors Actuators A 63 (1997) 135–139.
- [KAS 03] A. Kassis, M. Saad, Sol. Energy Mater. .Sol. Cells 80 (2003) 491–499.
- [KOU 02] Kourosch Kalantar Zadeh, Adrian Trinchi, Wojtec Wlodarski, Anthony Holland, « A novel Love-mode device based on a ZnO/ST-cut quartz crystal structure for sensing applications », Sensors and Actuators A 100 (2002) 135-143.
- [MIL 01] E.Millon ,O.Albert, J.C.Loulergue, J.Etchepare, D.Hulin, W.Seiler et J.Perrière, « croissance épitaxiale de films minces de ZnO obtenus par ablation laser femtoseconde », EDP Sciences (2001).
- [VAN 90] F.C.M. Van De Pol, Thin-film ZnO-properties and applications, Ceramic Bull, 69(1990) 1959-1965.
- [WIL 06] William Hallows Miller, H. de Senarmont, «Traité de cristallographie» New York 2006, 208 pages
- [ZHE 06] ZHEN-YA ZHANG, «Document classification via textcc based on stereographic projection », IEEE 2006, Proceedings of the Fifth International Conference on Machine Learning and Cybernetics, Dalian, P (13-16).