

## CROISSANCE PAR EPITAXIE EN PHASE VAPEUR A PARTIR D'ORGANOMETALLIQUES DE ZNO: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE SUR LES PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES.

### MOCVD GROWTH OF ZnO: EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURE AND VI/II RATIO ON THE MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES

M. B. Gaye, E.H.O<sup>1</sup>. Gueye A. Gueye<sup>1</sup>, D. N. Faye<sup>1</sup>, A. Dioum<sup>1</sup>, C. B. Ndao<sup>1</sup>, K. Talla<sup>1</sup>, B. D. Ngom<sup>1</sup>, B. Lo<sup>1</sup> and A. C. Beye<sup>1</sup>

---

#### Résumé

Des couches minces de ZnO ont été élaborées par dépôt d'épitaxie en phase vapeur à partir d'organométallique (EPV-OM) en utilisant le diéthylzinc et l'oxygène comme sources de zinc et d'oxygène, respectivement, et ce en fonction des paramètres de croissance tels que la température du substrat (entre 380°C et 680°C), le rapport des éléments des groupes II/VI (entre 60 et 960) et la nature des substrats. Il a été constaté que la température de croissance et le rapport entre le Zinc et l'oxygène ont des effets importants sur la morphologie de ZnO et pourrait donner lieu à différentes structures de ZnO notamment en forme de pyramide et/ou de tige hexagonale.

**Mots Clés :** ZnO, EPV-OM, Diéthylzinc

#### Abstract

Structural and optical properties of ZnO thin films and rods are studied. ZnO layers are grown by metal organic chemical vapour deposition and the effect of various parameters such as substrate temperature and group II to group VI ratio are investigated. Si (100) was used as substrate and the growth temperature was varied between 380°C to 680°C while the VI/II ratio was varied between 60 and 960. As the substrate temperature increases, the morphology of the films changes from columnar shape to rod like structures. Furthermore, an increase in the VI/II ratio induces more radiative defects. In particular, the photoluminescence spectra shows an enhancement of the emission spectra when the VI/II ratio is increased whereas an increase in the growth temperature results to the appearance of additional lines closely related to structural defects. This study shows a gradual transition of the ZnO thin films from columnar shape to rod. ZnO films/rod is strongly influenced by the temperature and the group VI /II ratio.

**Keywords:** ZnO, MOCVD, Diéthylzinc

---

<sup>1</sup> Groupe de physique des solides et sciences des matériaux, Département de Physique-Faculté des Sciences et Techniques

## 1. Introduction

L'oxyde de zinc a suscité beaucoup d'intérêt dans les deux dernières décennies en raison de sa large bande interdite directe (3,37 eV) et de sa grande énergie excitonique de liaison (60 meV) à la température ambiante (300 K) [1]. La plupart des récentes recherches sur ZnO a mis l'accent sur son application dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique, pour la fabrication des dispositifs tels que des diodes électroluminescentes (DEL) et des diodes laser (DL) [2], des transducteurs piézoélectriques [3], des guides d'ondes optiques, des capteurs de varistance [4], etc. ZnO montre ainsi une importance capitale dans le développement des nouvelles technologies.

La croissance de ZnO a été réalisée avec succès par différentes méthodes, telles que l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) [5], la pulvérisation cathodique magnétron [6], le dépôt par laser pulsé (DLP) [7], la pyrolyse par pulvérisation [8], le sol-gel [9], la couche atomique dépôt (CAD) [10], et l'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD/EPV-OM) [11]. Parmi ceux-ci, EPV-OM a démontré sa capacité de production de matériau de haute qualité. En outre, cette technique donne un grand taux de croissance, un bon rendement qui est supérieur aux autres techniques et aussi l'uniformité sur une grande surface, tandis que le dopage in situ est également possible [12].

L'étude des propriétés structurales demeure essentielle pour la bonne compréhension du matériau. Surtout que le procédé de l'EPV-OM montre une grande dépendance des conditions de croissance sur les propriétés structurales de ZnO en particulier sur la cristallinité. La température de croissance ainsi que la pression partielle de l'oxygène (rapport entre DEZn et Oxygène) sont des paramètres de croissance qui sont spécifiques dans l'accomplissement d'un film de haute qualité.

Dans ce travail, l'influence de la température et de la pression partielle de l'oxygène est étudiée. Des publications ont été faites dans l'étude de la température mais il reste toujours important d'optimiser les paramètres par rapport à la géométrie du réacteur et du support. Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour établir une température optimale, un substrat adéquat, et une pression de vapeur saturante (taux de croissance ou épaisseur de la couche) idéale. Nous rapportons dans ce travail l'évolution de la morphologie de surface et le changement du mode de croissance à partir de la technique de la microscopie à balayage.

## 2. Procédures expérimentales

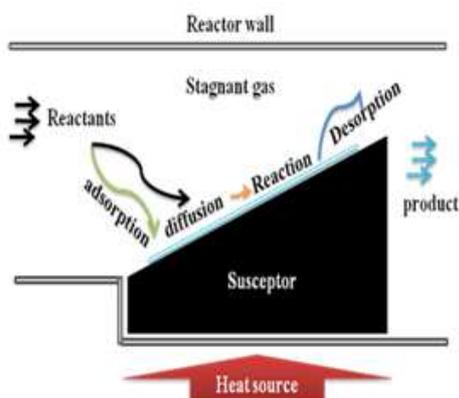
EPV-OM a été utilisé pour développer les couches minces de ZnO sur un substrat de Silicium (100) dans un réacteur tubulaire en quartz avec deux entrées séparées, afin d'éviter les réactions entre des précurseurs. Diéthylzinc (DEZn,  $(C_2H_5)_2Zn$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ) ont été utilisés comme source de Zn et O, respectivement. Le débit molaire du DEZn a été maintenu à 17,2  $\mu\text{mol} / \text{min}$  et la température du barboteur maintenue à 25°C. La pression dans le réacteur a été maintenue à 20 Torr. La température de croissance a été modifiée de 380 ° C à 680 ° C. Le rapport VI/II a été varié entre 60 à 960. Le temps de croissance de 30 min à 4h en maintenant constant le rapport VI/II ainsi que la température de croissance. Tous les substrats ont été dégraissés au trichloréthylène (5 min), de l'acétone (5 min) et de méthanol (5min), puis rincés à l'eau déminéralisée et séchée par soufflage avec de l'azote. La surface de silicium a été lavée pendant une minute dans HF:  $H_2O$  (1:10) afin de retirer le  $SiO_x$ , puis rincés dans de l'eau desionisée et soufflée à sec avec de l'azote

La morphologie de surface des échantillons a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Philips XL30. La cristallinité des films de ZnO a été

déterminée par diffraction des rayons X de rayonnement  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ).

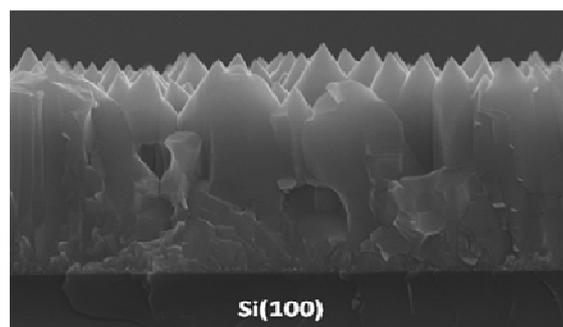
Comme on le sait, en MOCVD les trois phénomènes qui jouent un grand rôle lors de la croissance sont l'hydrodynamique, la thermodynamique et l'aspect cinétique. La thermodynamique permet de déterminer le taux de croissance maximale, la composition solide et éventuellement la phase cristalline. Si la thermodynamique est la force motrice de la croissance, la vitesse totale est cinétiquement limitant. La cinétique des réactions permet de déterminer au cours du processus le taux de croissance. Le processus de dépôt peut être divisé en différentes étapes illustrées dans la figure 1:

- Transports du gaz d'organométalliques vers la surface du substrat
- Diffusion de l'espèce de gaz différents à travers la couche limite
- Adsorption de ces espèces sur la surface
- La décomposition des précurseurs de gaz sur le substrat, les déplacements de l'espèce sur la surface, l'incorporation dans le réseau
- Désorption du gaz sous-produits de la réaction
- Diffusion des produits de la réaction dans la couche limite
- Élimination des sous-produits de la réaction



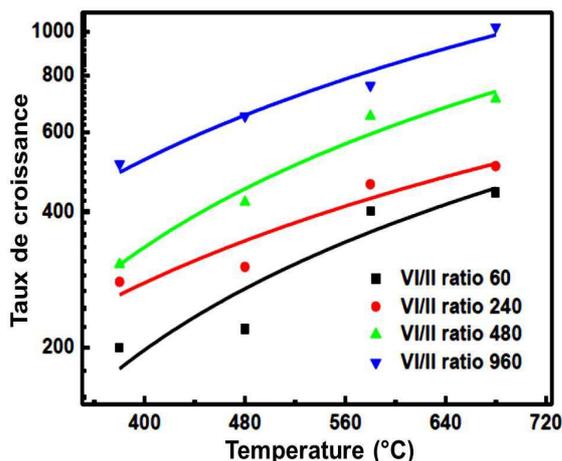
**Figure 1:** Schéma mettant en évidence les différentes étapes du processus de dépôt du film de ZnO.

Il existe de nombreux types de mode de croissance, les principaux (classés en trois modes), qui ont été bien étudiés sont nommés van der Frank Merwer, Volmer-Weber et Stranski-Krastonov [13]. Le mode de croissance dépend de divers paramètres dont les plus importants sont la thermodynamique et l'inadéquation de maille entre le substrat et la couche. Par exemple, selon les systèmes de treillis adapté, le mode de croissance est déterminé par la relation entre les énergies des deux surfaces et de l'énergie d'interface. En plus des trois célèbres modes de croissance épitaxiale mentionnés ci-dessus, il y a quatre autres modes de croissance distinctes: mode d'écoulement par étape, la croissance colonnaire, l'empilage étape, la croissance en îlot [14]. La figure 2 présente une coupe transversale typique de notre couche (ZnO) sur Si (100). Comme on peut le constater, il y a croissance colonnaire et la surface est très rugueuse. En ZnO, dans la plupart des cas, il y a une tendance très forte de croissance selon l'axe c, avec un taux de croissance beaucoup plus élevé dans la direction-c par rapport à d'autres directions de cristal. Cela conduit souvent à des structures colonnaires, même à des températures relativement basses.



**Figure 2:** Vue au microscopie électronique à balayage de la coupe de ZnO sur Si(100) le substrat. Le spectre de diffraction de la Figure 3 met en évidence une forte orientation de croissance préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (001). Le spectre correspond à du ZnO sur du Si(100)

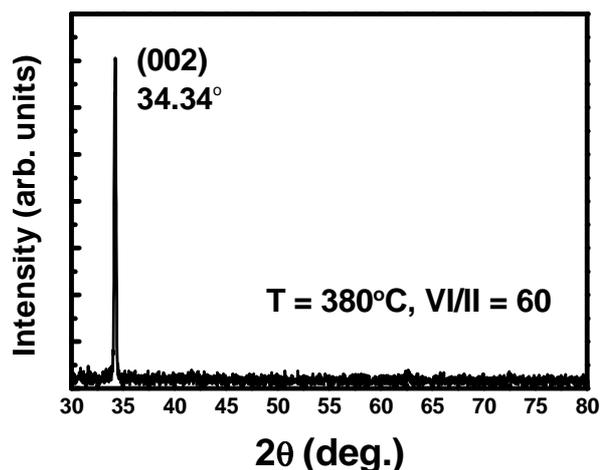
de l'échantillon ci-dessus. Il faut signaler qu'un facteur essentiel à prendre en compte durant la croissance du ZnO sur le substrat de silicium est le fait que la nucléation du ZnO sur le Si se fait avec des liaisons ayant la structure hexagonal alors que le Si est cubique. Cela montre qu'il est très difficile de faire la croissance du ZnO sur du Si.



**Figure 3 :** graphe de la vitesse de croissance en fonction de la température pour divers rapport des éléments VI/II

#### 4. Résultats et discussion

La figure 4 montre la vitesse de croissance en fonction de la température de croissance. La vitesse de croissance augmente linéairement avec la température de croissance dont l'accroissement conduit à une nucléation plus efficace. Ce processus de croissance est cinétiquement limité. En outre, le taux de croissance augmente également avec le rapport des éléments VI/II. Le processus de croissance dans ce cas-ci est limité par le transport de masse. L'augmentation du flux d'oxygène augmente la vitesse de dépôt, semblant indiquer une plus grande efficacité de la réaction avec le di-éthyle-zinc.

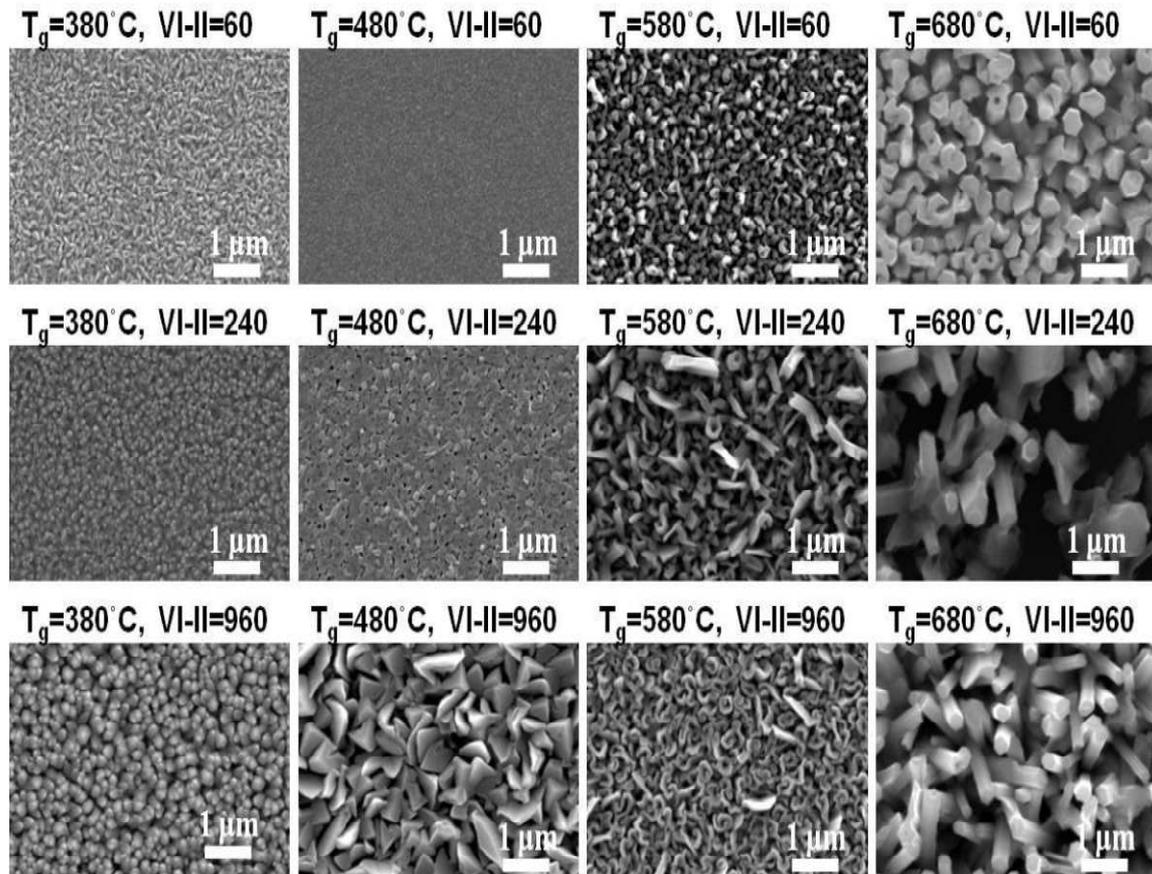


**Figure 4 :** Spectre de la DRX d'une couche de ZnO déposée par MOCVD

L'image de microscopie électronique à balayage de la figure 5 montre les morphologies des couches de ZnO épitaxiées pour différents rapports des éléments VI/II et différentes températures.

La morphologie extérieure change rigoureusement à mesure que la température de croissance augmente. Ceci peut être expliqué par trois facteurs principaux qui jouent un rôle crucial pendant la croissance. Il y a principalement, la décomposition des précurseurs, la nucléation sur la surface du substrat où se produit la collision entre les atomes, et la coalescence. Il est bien connu que la nucléation et la coalescence des grains sont sensibles à la température de croissance. Une température de croissance élevée entraîne l'amélioration de la coalescence des noyaux, qui mènent à la formation de grains inclinés.

Si possédant une couche native de SiO<sub>2</sub> l'inclinaison des orientations cristallographiques des grains finaux par conséquent, en raison de la nature amorphe de la surface de nucléation, les premières couches atomiques du film de ZnO sont aléatoirement orientées, et l'orientation préférentielle le long de la direction de [0002] est obtenue ultérieurement dans le processus avec l'épaisseur du film en croissance [16].



**Figure 5** Vue supérieure d'image de MEB de couches de ZnO épitaxiées à diverses températures et différents rapports des éléments VI/II.

A 380°C, le di-éthyle zinc est entièrement décomposé impliquant que le dépôt de croissance est limité par l'O<sub>2</sub>, (figure 5).

Le gaz oxygène est fortement réactif à mesure que la température augmente. Il est intéressant de mentionner qu'avant la croissance, l'oxygène est envoyé dans le réacteur. Ceci peut causer la formation d'une couche d'oxyde de silicium qui contribuera également à la morphologie de la couche de ZnO. La surface de la couche est rugueuse et les colonnes désorientées, le taux de nucléation est plus grand à 380°C et la densité de la nucléation diminue à mesure que la température augmente. En outre, à cette température, l'homogénéité de la nucléation est plus ou moins grande comparée au cas des températures plus élevées.

A 480°C, les couches présentent une meilleure uniformité et la diffraction des rayons X, fortement dominé par le signal provenant de l'axe-c donne une intensité plus grande comparativement aux échantillons obtenus à des températures différentes. A cette température, le DEZn réagit aisément avec de l'O<sub>2</sub> à l'interface de substrat-gaz [15].

A 580°C, une transition de phase se produit. La morphologie de la couche épitaxiée à cette température est une phase intermédiaire entre celle épitaxiée à 480°C et celle épitaxiée à 680°C, et aucune forme significative n'est dominante. A cette température, quelques colonnes apparaissent mais le film est fortement rugueux et sans forme morphologique particulière. En outre la compétition entre le film et la colonne conduit à un tel aspect de la texture.

A des températures plus élevées, la nucléation de ZnO se poursuit par une croissance fortement texturée d'îlots/agglomérats. Ceci peut être l'origine des "nanotubes" obtenus à 680°C, un grand nombre de sites de nucléation pouvant être favorables à leur formation. Les couches initiales de ZnO ont été épitaxiées avec la structure poly-cristalline en forme d'îlot due à la grande différence de paramètre de maille et à la couche native d'oxyde [17].

Selon Zeng et co-auteurs [18], la couche de nucléation a subi un processus de nucléation de Straski-Krastanov (SK) dû à la différence relativement grande de paramètre de maille cristalline entre le ZnO et le silicium, ayant pour résultat l'apparition d'une certaine structure d'îlots sur le substrat. A température élevée, la nucléation des îlots de ZnO sur la surface des substrats dépend fortement de la quantité d'oxygène actif [19]. La plupart des nanotubes sont inclinés indépendamment du rapport VI/II. Comme Kong et co-auteurs ont trouvé dans leur expérience, le degré d'inclinaison est fortement aléatoire, et il n'y a aucune relation épitaxiale entre les substrats de Si et les nanotubes de ZnO

A mesure que le rapport VI/II augmente, un léger changement de la morphologie est observé. Puisque la vitesse de croissance augmente avec le rapport VI/II, une vitesse de croissance plus élevée pourrait également affecter la morphologie. Le rapport VI/II favorise la croissance latérale des grains de ZnO [20].

Pour augmenter la densité des nanotubes, il est préférable de travailler à bas rapport VI/II et à des températures élevées. Quand la teneur en oxygène dans le mélange de gaz est réduite, la nucléation de ZnO sur les substrats devient difficile. Selon la théorie [21], la densité de nucléation peut être décrite par l'équation suivante :

$$N = A \exp(-\Delta G^* / RT),$$

où N est densité de nucléation,  $\Delta G^*$  est l'énergie d'activation de nucléation, qui se compose d'énergie libre de volume et d'énergie libre de surface, T est la température de croissance, et A est une constante.

Par conséquent, l'augmentation de la température de croissance diminue la densité de nucléation et la croissance est alors accompagnée de petits îlots qui conduisent à des nanotubes à température élevée (680°C). Cependant, l'augmentation du rapport molaire d'oxygène mène à une diminution du processus de coalescence donc la densité des nanotubes diminue. On peut considérer que la densité de nucléation agit comme facteur critique pour la croissance des nanotubes.

#### 4. Conclusion

Dans le cas des substrats Si(100), lorsque la température augmente, la morphologie des films change de la forme colonnaire à la forme nanotube, tandis qu'une augmentation du rapport de VI/II induit plus de défauts radiatifs. Cette transition de la couche de ZnO de la forme colonnaire à la forme nanotube est fortement influencée par la température et le rapport du groupe VI/II.

#### 5. Reference

- [1] B. S. Li, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, D. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, X. G. Kong, X. W. Fan, *Thin Solid Films*, Vol. 414 No. 2, pp 170, 2002.
- [2] D. C. Look, *S. Sci.*, Vol. 601 No. 23, pp 5315- 5319, 2007.
- [3] H. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti, *Material Letters*, Vol. 35 No. 1-2, pp 33-38, 1998.
- [4] Hwang D-K, Bang K-H, Jeong M-C and Myong JM, *J. Cryst. Growth*, Vol. 254, pp. 449, 2003.

- [5] K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, J. Cryst. Growth, Vol. 214/215, pp. 50, 2000.
- [6] Z. zhang, Y. Zhang, L. Duan, B. Lin, Z. Fu, J. Cryst. Growth, Vol. 290, No. 2, pp 341-344, 2006.
- [7] J. Zhao, L. Hu, Z. Wang, Z.Wang, H. Zhang, Y. Zhao, X. Liang, J. Cryst. Growth, Vol. 280, No. 3-4, pp 455-461, 2005.
- [8] A. Ghosh and S. Basu, Mat. Chem. Phys., Vol 27, pp 45-54, 1991.
- [9] J. H. Lee, K. H. Ko, B. O. Park, J. Cryst. Growth, Vol. 247, No. 1-2, pp. 119-125, 2003.
- [10] Jie Ren, Appl. Surf. Sci., Vol. 255, No. 11, pp 5742, 2009.
- [11] K. T. Roro, J. K. Dangbegnon, S. Sivaraya, A. W. R. Leitch, J. R. Botha, J. Appl. Phys., Vol. 103, pp 53516, 2008.
- [12] J. Dai, H. Su, L. Wang, Y. Pu, W. Fang, F. Jiang, J. Cryst. Growth, Vol. 290, No. 1, pp 426-430, 2006
- [13] Markov, Ivan World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003. 981-238-245-3.
- [14] Yacobi, B.G. Semicon. Mat.: An Introduction to Basic Principles. 2003.
- [15] Y. Tak, K. Yong, C. Park. 2005, J. Cryst. Growth, Vol. 285, p. 549.
- [16] E. Mirica, G. Kowach, P. Evans, and H. Du. 2003, J. Cryst. Growth, Vol. 4, p. 147.
- [17] Bo Hyun Kong, Hyung Koun Cho. 2006, J. Cryst. Growth, Vol. 289, p. 370.
- [18] Y. J. Zeng, Z. Z. Ye , W. Z. Xu. 2005, Appl. Surf. Sci., Vol. 250, p. 280.
- [19] Xiang Liu, Xiaohua Wu, Hui Cao, and R. P. H. Chang. 2004, J. Appl. Phys., Vol. 95, p. 3141.
- [20] Y.J. Chen, Y.Y. Shih, C.H. Ho, J.H. Du, and Y.P. Fu. 2009, Cer. Inter. doi:10.1016/j.ceramint.2009.06.018.
- [21] Ohring, M. The Materials science of Thin films. 1. London : Academic London, 1992.