



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

LAALA Nour El Houda

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Génie des Matériaux

Sujet :

*ETUDE STRUCTURALE ET OPTIQUE DE L'OXYDE DE ZINC DOPE
COBALT ($Z_{NO} : CO$), DEPOSE PAR SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE*

Soutenue le 18 Juin 2014

Devant le jury:

Mr N. Bettahar	M.C.A	Président
Mr D. Senouci	M.A.A	Examineur
Mlle K. Chebbah	M.A.B	co-Directeur de Mémoire
Mr R. Baghdad	Professeur	Directeur de Mémoire

Remerciements

Auparavant, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé son infinie bonté, le courage, la force et la patience pour réaliser cet humble travail.

Je tiens en premier lieu, à exprimer ma reconnaissance et remercier profondément mon encadreur le Professeur **R.Baghdad** pour avoir accepté de diriger mon travail de mémoire de master, pour son aide, sa patience, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce mémoire.

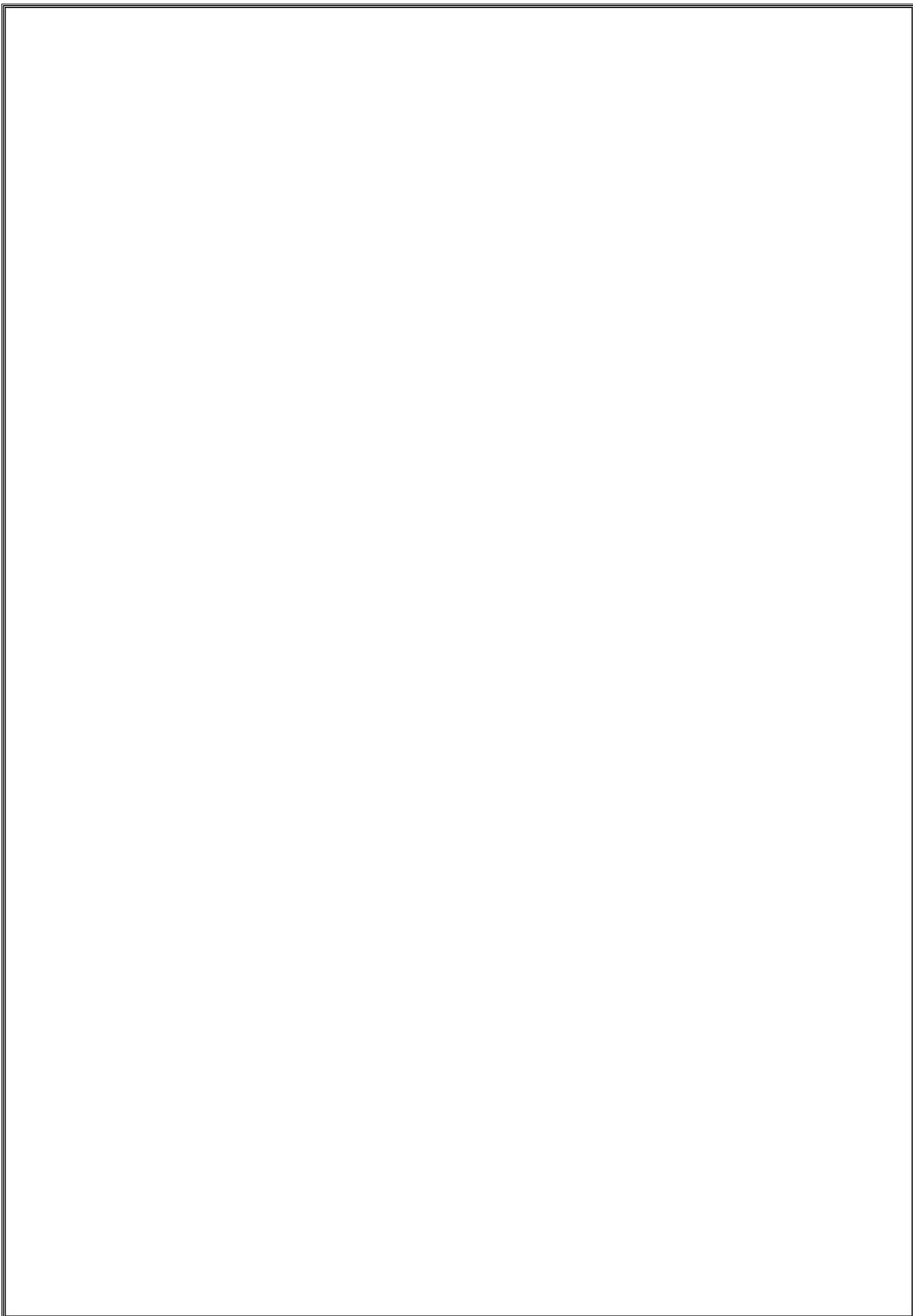
Je remercie vivement **Mlle K. Chebbah** pour la préparation des échantillons et les différentes caractérisations et surtout sa disponibilité.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur **N. Bettahar** pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Ainsi que Monsieur **D. Senouci**, maître de conférences, trouve ici mes sincères remerciements d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **M. A. Bezzerrouk** et Monsieur **M.Bousmaha** d'avoir su me supporter le long de ce travail ; surtout mes fréquentes interrogations sur le sujet de mon mémoire ???

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce mémoire :

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

A mes frères et ma soeur

A mes amis

➤ SOMMAIRE :

Introduction..... 1

➤ Chapitre I :

-L'Oxyde de Zinc sous toutes les coutures -

I-1- Structure cristalline.....	5
I-2- Propriétés physiques et chimiques.....	8
I-3- Structure de bande d'énergie.....	9
I-4- Dynamique du réseau cristallin.....	11
I-5- Propriétés électriques.....	12
I-6- Propriétés optiques.....	14
I.7 Applications de l'oxyde de zinc	16
I-8Des dopants pour le ZnO	18
Références.....	20

➤ Chapitre II :

-Synthèse des couches minces et nanostructures de l'oxyde de zinc -

II-1-Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	24
II-1-1- Dépôt par ablation laser pulsé (PLD).....	25
II-1-2- L'évaporation sous vide.....	26
II-1-3-La Pulvérisation cathodique réactive (sputtering).....	27
II-1-4- Evaporation thermique.....	29
II-1-5- Dépôt par déviation angulaires (GLAD Glancing Angle Deposition).....	30
II-2- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	31
II-2-1- Dépôt par solution chimique (SBC: Solution Based Chemistry).....	31
II-3- spray pyrolyse ultrasonique.....	34
Références.....	50

➤ Chapitre III :

-Techniques de caractérisations -

III-1- PROFILOMETRIE	54
III-2- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	55
III-3- MESURES DE DIFFRACTION DES RAYONS X	57
III-4- TRANSMISSION OPTIQUE	61
Références.....	67

➤ Chapitre IV :

-Résultats et Discussions-

Introduction	68
IV-1- Conditions de dépôt des couches minces de ZnO :Co.....	68
IV-2- Résultats de la diffraction des rayons X.....	69
IV-3- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR).....	77
IV-4- Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR.....	79
Références.....	85
Conclusion.....	87

Introduction

➤ Introduction :

Les nanomatériaux de semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [1].

L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. Son utilisation c'est ensuite limitée aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives tels que ; les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et d'épitaxies de films minces et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Ainsi, la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la grande conductivité thermique, la haute résistivité et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique.

Pour aller plus loin dans ce type d'application (diode UV notamment), il est nécessaire de disposer de matériaux émettant dans l'UV de la façon la plus stable possible. De ce point de vue, l'oxyde de zinc est un matériau très prometteur. Ces propriétés fondamentales attrayantes (forte luminescence UV, grande énergie de liaison de l'exciton) sont cependant largement dégradées à cause des défauts présents dans le matériau réel. Dans le cas de ZnO, ces défauts entraînent une baisse de rendement de l'émission UV à travers une émission visible et une grande difficulté à maîtriser les propriétés de transport du matériau, particulièrement en ce qui concerne le dopage de type p. Ces défauts peuvent être ponctuels ou étendus, et situés dans le volume du matériau ou en surface. Le rapport entre le nombre de défauts en volume et le nombre de défauts en surface dépend logiquement de la taille des structures. On s'attend ainsi à ce que les défauts de surface prennent une importance considérable dans les nanostructures en général et plus particulièrement dans les nanoparticules, qui sont de petites billes nanométriques présentant un rapport surface/volume colossal.

Les défauts présents à la surface des nanostructures, et donc leur influence sur les propriétés optiques et électroniques, sont très dépendants de la qualité de la surface. Bien que cette surface soit difficilement maîtrisable à l'échelle atomique, on peut tout de même chercher à en améliorer autant que faire se peut la qualité grâce à des méthodes de synthèse appropriées. L'influence d'une surface

Introduction

de qualité sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO est à ce jour peu connue. Or, les nanostructures de ZnO prenant une importance croissante dans la réalisation de dispositifs opto-électroniques, une connaissance précise des défauts propres à la nanostructuration est essentielle.

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [2-4].

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de ZnO son sa largeur directe (3.27 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors.

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés optoélectroniques [5-7].

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et l'étude des propriétés optique et structurales de couches minces de ZnO dopés au cobalt par la technique dite spray pyrolyse ultrasonique.

Notre mémoire s'articulera autours de quatres chapitres :

Le premier chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés du ZnO sous toutes ses formes : massif, couches minces, et nanomatériaux.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO pur et dopés cobalt.

Introduction

Le troisième chapitre est dédié à la description succincte des techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de ce travail.

Dans le quatrième, nous présentons les résultats de l'étude des propriétés structurales et optoélectroniques des échantillons de ZnO dopé cobalt.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

Introduction

Références:

- [1] M.A. Kastner, Phys. Today 46-1, 24 (1993).

- [2] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tome1, (1999).

- [3] J. A. Thornto. J. vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).

- [4] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).

- [5] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).

- [6] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp.253-258(2000).

- [7] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505- 1509.

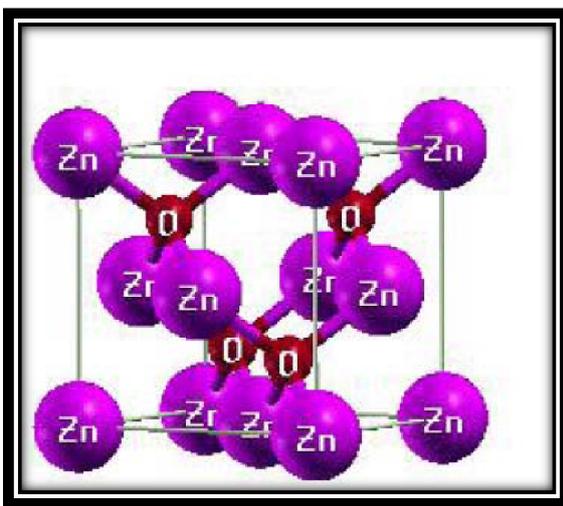
Oxyde de Zinc (ZnO) :

ZnO est un matériau très intéressant pour ses nombreuses applications dans des domaines variés; tels que la microélectronique et l'optoélectronique. Il s'agit d'un oxyde semi-conducteur à large bande interdite directe avec un gap énergétique d'environ 3,37 eV. En conséquence, ZnO absorbe le rayonnement UV en raison des transitions bande à bande. Il peut être utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires et dans les écrans plats ainsi que dans la fabrication de grille dans les dispositifs optoélectroniques, il peut servir de fenêtre dans les revêtements antireflet et filtres optiques. Par ailleurs ZnO est utilisé comme capteur semi-conducteur pour gaz en raison de sa conductivité qui varie quand il est exposé aux gaz oxydants tels que l'ozone .

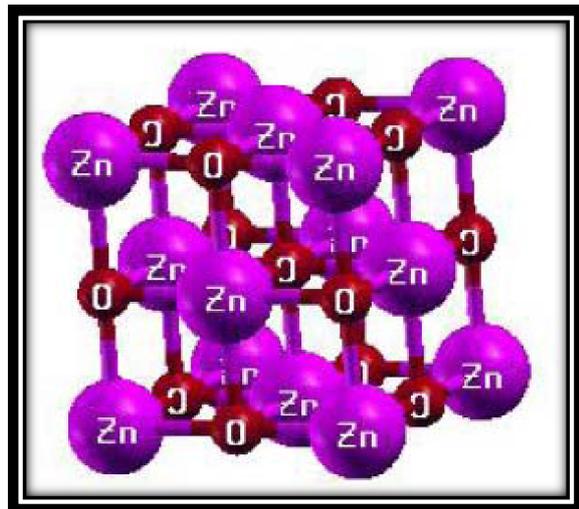
Les Caractéristiques de l'oxyde de zinc(ZnO) :

I-1 -Structure cristalline:

Théoriquement, ZnO a quatre structures cristallines: cubique zinc blende, sel gemme, cubique caesium chlorhydrique et la structure wurtzite (type B4). Par ailleurs, la structure wurtzite est la phase la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales (T° ambiante, P =atmosphérique...). La figure I-1 représente Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.



Zinc blende (B3)



Rocksalt (B1)

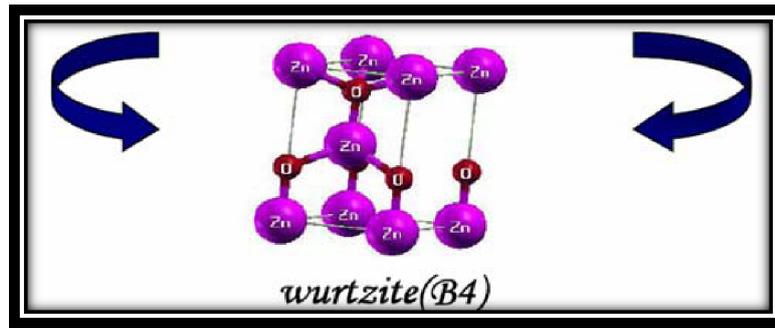


Figure I-1 : Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.

ZnO sous la structure zinc blende croit seulement sur des structures cubiques [1-3]. La structure sel gemme est une phase métastable à haute pression qui se forme à ~ 10 GPa, et elle peut être stable par une croissance par épitaxie [4]. L'existence de la structure cubique caesium chlorhydrique du ZnO, a été indiquée seulement par des calculs théoriques et à très hautes températures [5].

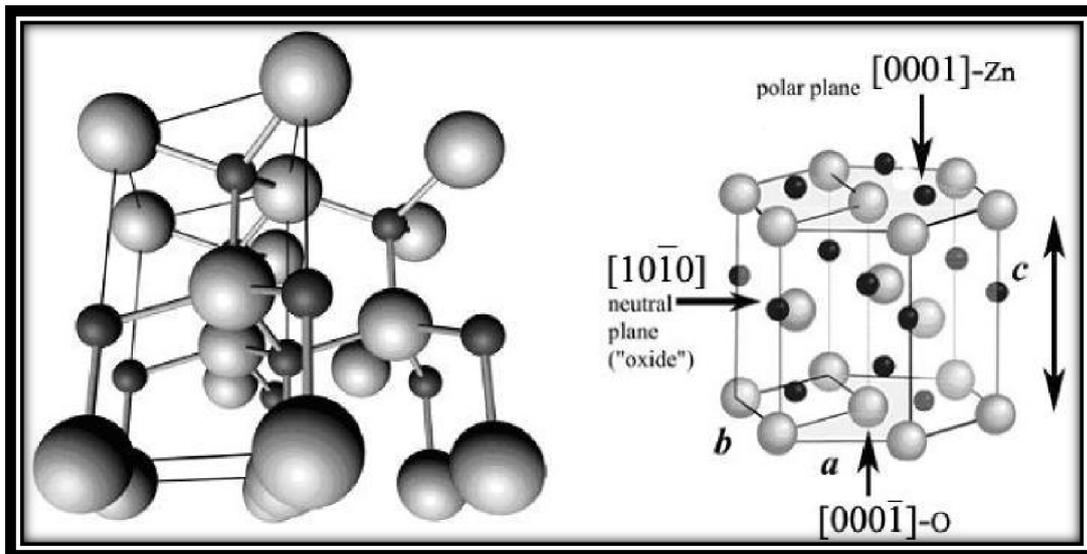


Figure I-2: La structure cristalline wurtzite du ZnO en représentation 3-D.

La structure wurtzite du ZnO est sous forme d'un réseau hexagonal, appartenant au groupe d'espace P63mc, pratiquement c'est comme si deux sub-réseaux de Zn^{2+} HCP et de O^{2-} HCP étaient interconnectés. Les ions de Zn sont entourés tétraédriquement par des ions d'oxygène et vice versa (figure I-2). Les paramètres de mailles sont $a = 0.32495$ nm et $c = 0.52069$ nm [6]. Expérimentalement, pour la structure wurtzite du ZnO, les valeurs réels de c/a et u sont déterminés dans la gamme de 1.593-1.6035 et 0.3817-0.3856, respectivement [7]. La liaison Zn-O est à

caractère ionique très stable et forte. Par ailleurs, la coordination tétraédrique est communément indiquée par une liaison covalente **sp³**, ainsi l'oxyde de zinc est classé comme étant covalent et ionique [1]. Un bon nombre de propriétés du ZnO, résultent de cette coordination tétraédrique, comme la polarisation spontanée, la piézoélectricité, puisqu'une symétrie polaire apparaît grâce à cette coordination le long de l'axe hexagonal. Aussi, cette coordination est un facteur clé de la croissance cristalline du ZnO.

La structure wurtzite du ZnO, présente comme terminaisons quatre faces: Le Zn polaire se termine par la face (0001) et l'O se termine par la face (orientation suivant l'axe c); pour le Zn non polaire les faces (1120) (axe a) et (1010), contiennent un nombre égale d'atomes de Zn et O.

Les faces polaires sont connues par leurs différentes propriétés chimiques et physiques. Le plan (0001) est basale, et la face avec des terminaisons d'oxygène possède une structure électronique différente des trois autres faces ou plans [8]. Les faces/plans polaires et les surfaces (1010) sont plus stables que ceux (1120); ces derniers sont plus rugueux. Ces caractéristiques jouent un rôle important dans le processus de croissance des nanostructures de ZnO.

I-2- Propriétés physiques et chimiques:

Les principales propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc sont regroupées dans le tableau 1:

Propriété	valeur
Formule moléculaire	ZnO
Masse atomique	81.37
Apparence	Poudre blanche à jaune
Odeur	inodore
Structure cristalline	wurtzite
Groupe d'espace	186(p6 ₃ mc)
Paramètre de maille	a=0,32495nm, c=52069nm
Point de sublimation	1975±25
solubilité	0.16mg/100ml(30°C)
dureté	4 moh
Constante diélectrique	$\epsilon_{11}=8,55$; $\epsilon_{33}=10-20 \cdot 10^{-11}$ F/M
densité	$5.665 \cdot 10^3$ kg/m ³
Coefficient de dilatation thermique	$\alpha_{11}=4$, $\alpha_{33}=2.1(10^{-6}/^\circ\text{C})$
Conductivité thermique	0,6 ; 1-1,2
Energie du gap	3.34eV
Concentration des porteurs intrinsèques	$\square 10^6/\text{cm}^3$
Energie de liaison (température ambiante)	60mV
Masse effective de l'électron	0.24
Mobilité des électrons (300k, conductivité de type n)	200Cm ² /V.S
Masse effective du trou	0.59
Mobilité des trous (300K, conductivité de type p)	5.50Cm ² /V.s
Transparence optique	0,4-2,5µm
Indice de réfraction	$n_0=1,9985$ $n_c=2,0147(\lambda=6328\text{Å}^\circ)$
Constante électro-optique	$r_{33}=2,6$; $r_{33}=1,4(10^{-12} \text{ m/V})$, ($\lambda=6328\text{Å}^\circ$)

Tableau I-1: Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO.

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO , il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 Kg. m⁻³, son enthalpie de formation est de 6.5×10^5 J. mol⁻¹ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa. Nous avons résumé d'autres valeurs des propriétés physiques et chimiques sur le tableau I

I-3-Structure de bande d'énergie:

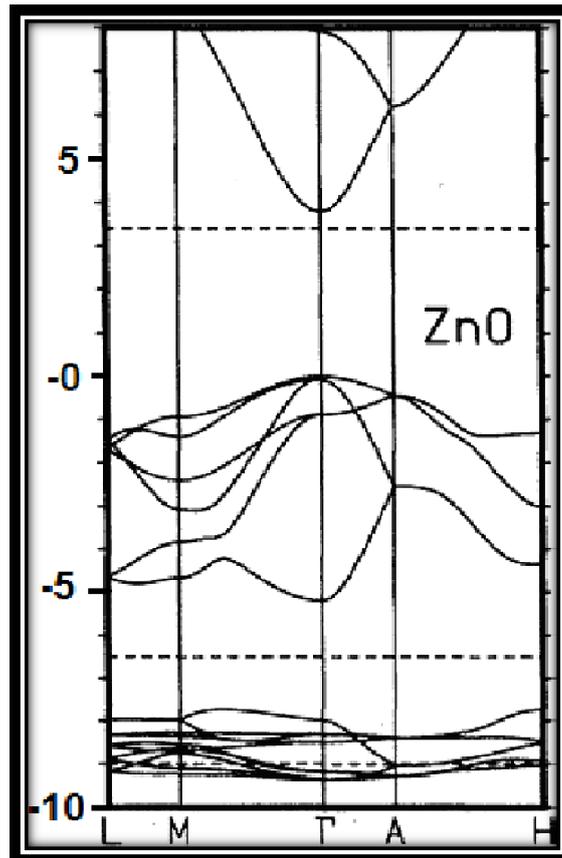


Figure I-3: Structure de bande par la méthode LDA de la structure de bande de la structure wurtzite du ZnO [9].

Plusieurs groupes de recherches ont calculé la structure de bande du composé ZnO [9-15]. La (LDA) approximation de la densité locale standard tend à sous-estimer le gap à ~ 3 eV et cela est dû au manque intervenant dans la modélisation de la contribution des électrons du niveau Zn 3d. Par ailleurs, par l'introduction de la correction self-intéraction atomique des pseudo potentiels (SIC-PP), on tiens compte de la contribution des électrons Zn 3d . Sur la figure I-3, nous montrons la structure de bande de ZnO d'après [9]. La structure de bande est représentée le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin dans le système hexagonal. Nous remarquons que le maxima de la bande de valence et le plus bas du minimum de la bande de conduction est au point Γ ($k=0$),

indiquant que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. L'énergie de la bande interdite (gap) déduite de ces calculs est de 3.77 eV [9], qui est en corrélation raisonnable avec les résultats expérimentaux avec la valeur du gap de l'ordre de 3.4 eV. Les avantages associés à cette large bande interdite est l'utilisation du ZnO comme matériau dans des champs électriques intenses, coupe circuit [16].

La structure électronique de la surface de la structure wurtzite du ZnO est aussi étudiée. Ivanov et Pollmann ont utilisé la méthode empirique des liaisons faibles "tight-binding" (ETBM) pour déterminer l'Hamiltonien des états du solide: La méthode de diffraction théorique est appliquée afin de déterminer la nature des états de surface [15]. Les résultats de calcul trouvés sont en bon accord avec ceux de l'expérience obtenue par la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy) et la spectroscopie de photoélectrons dans l'ultra violet (UPS).

Ce qui suggère que la face Zn possède un caractère fortement covalent, dû aux états Zn 4s-O 2p, par contre la face O est à caractère fortement ionique.

Expérimentalement, la bande de valence du ZnO s'éclate en trois états de bandes, A, B et C par l'éclatement spin-orbite et le champ cristallin. La figure I-4 illustre schématiquement l'éclatement. Les sous-bandes A et C possèdent la symétrie Γ_7 , et la sous bande B est de symétrie Γ_9 [17]. La bande interdite a une dépendance vis-à-vis de la température au dessus de 300°K, exprimée par la relation:

$$E_g(T) = E_g(T = 0) \frac{5.05 * 10^{-4} T^2}{900 - T}$$

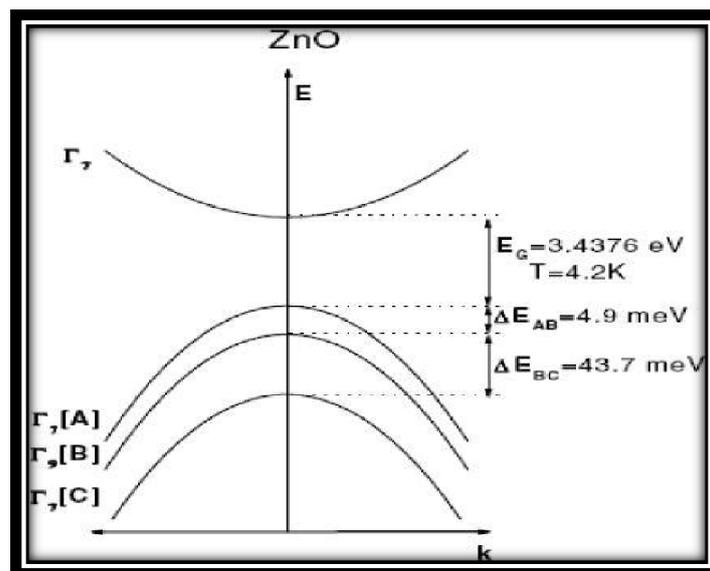


Figure I-4: Représentation schématique du champ cristallin et l'éclatement spin orbite de la bande de valence du ZnO en 3 sous bandes A, B et C à 4.2 K [17].

I-4- Dynamique du réseau cristallin:

Dans la structure cristalline wurtzite du ZnO, nous avons 4 atomes par cellule élémentaire donnant naissance à 12 modes de vibrations de réseau (phonons) et les branches résultantes sont comme suite: une longitudinale acoustique (LA), deux transverses acoustiques (TA), 3 longitudinales-acoustiques (LO) et 6 transverses optiques (TO). Les branches A1 et E2 sont actives en Raman et en infrarouge, par ailleurs les deux branches E2 qui sont non-polaires sont uniquement actives en Raman. Le mode E2(Low) est associé aux vibrations du sub-réseau des atomes Zn, et le mode E2(high) est associé uniquement aux atomes d'oxygène.

La branche B1 est inactive. Ces modes de vibrations sont importants pour comprendre les propriétés thermiques, optiques et électriques du cristal. Les bandes résultant de ces modes de phonons peuvent être détectées à basses températures à partir des mesures de photoluminescence (PL) [19,20]. Les modes des phonons du ZnO ont été très étudiés et modélisés [16]. Le Tableau I-2 donne une liste des valeurs expérimentales des modes de phonons connus à 300 K [17].

Modes des phonons	Valeur (cm⁻¹)
E2 (low)	101
E2 (high)	437
TO(A1)	380
LO(A1)	574
TO(E1)	591

Tableau I-2 : Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300 K déterminés expérimentalement.

I-5- Propriétés électriques:

Les propriétés électriques du ZnO sont très souvent très difficiles à les quantifier et cela est dû à la variété des échantillons des échantillons élaborés. La concentration des porteurs varient beaucoup avec la qualité des films, mais souvent elle est de l'ordre de $10^{15}/\text{cm}^3$. Communément, les concentrations du ZnO sont : (i) type n de l'ordre de $\sim 10^{20}$ électrons $/\text{cm}^3$; (ii) de type p de l'ordre de $\sim 10^{19}$ trous $/\text{cm}^3$. Par ailleurs, les niveaux élevés de la conductivité type p restent à vérifier expérimentalement [21]. L'énergie des excitons du ZnO est de 60 meV à 300 K, et elle est une des raisons principales de son grand intérêt pour les applications dans des dispositifs optoélectroniques à température ambiante. La masse effective des électrons est égale à $0.24 m_0$, et la masse effective des trous a pour valeur $0.59 m_0$. La mobilité de Hall des électrons à 300 K pour une conductivité basse type n est $\mu = 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, et pour une conductivité basse type p est de 5 à $50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [22]. La grande mobilité des électrons de l'oxyde de zinc le met en position avantageuse parmi les matériaux à large gap comme le TiO_2 , pour des applications comme les applications photoélectrochimiques, les cellules solaires (DSSC : Dye-Sensitized Solar Cell)....

Juste après, la croissance l'oxyde de zinc est toujours de type n. Souvent on attribue cela au donneur dominant que sont les lacunes (ou vides) dû à l'absence des atomes d'oxygène (VO), et à la position interstitielle du Zn (ZnI), à partir des conditions de croissance riche en atomes de zinc. Par ailleurs, Kohan et al [23] et Van de Walle [24] ont lancé un challenge en 2000 à partir des différents aspects du ZnO. Kohan a démontré théoriquement que pour VO et ZnI ont de grandes énergies de formation dans le ZnO de type n, et ni VO ni ZnI peuvent exister en quantités mesurables. D'un autre côté, aussi il a été indiqué que VO et ZnI sont des donneurs profonds, alors même si l'un ou l'autre est présent, son énergie est très grande pour produire des électrons libres.

D'autres analyses théoriques suggèrent que ZnI est un donneur peu profond [25,26], et cela a été démontré expérimentalement par irradiation par électrons [27], La haute énergie de formation de ZnI mentionnée plus haut est limitée pour contribuer à la conductivité de type n.

Dans le même contexte, les résultats de Van de Walle suggèrent que l'hydrogène (H) est un donneur dominant dans ZnO, surtout quand on expose le matériau durant sa croissance à un flux d'hydrogène, l'hydrogène (H) est facilement ionisé avec une faible énergie de formation et il est donneur pour le ZnO. Cette proposition théorique a été testée en élaborant de l'oxyde de zinc par la technique SCVT (Seeded Chemical Vapour Transport), et les résultats ont confirmé que l'hydrogène existe bien sous forme de donneur peu profond dans le SCVT ZnO, et il contribue significativement à la conductivité [28-30].

L'évidence et les faits mentionnés plus haut, suggère que les donneurs natifs, VO et ZnI, ne jouent pas un rôle très significatif dans la conductivité de ZnO juste après dépôt. Par ailleurs, les

travaux de Look [27], suggère que ZnI contribuent à la conduction dans l'oxyde de zinc, mais sous forme de complexes, probablement ZnI-NO, au lieu des éléments isolants.

La plupart des nanostructures de ZnO sont sous forme d'un cristal singulier, possédant des propriétés électriques supérieures à ceux des films de ZnO polycristallins. Différentes techniques ont été développées afin d'accéder à ce but, incluant les transistors à effet de champ (FET) avec un nanofil individuel de ZnO [31-34] et utilisant la microscopie à force atomique (AFM) conductive [32]. Ces études démontrent que les nanofils de ZnO déposés par la technique (CVD) montrent une mobilité d'effet de champ d'électrons aussi grande que $80 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ [34]. Par contraste, une valeur de $7 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ a déjà été vue comme grande pour des transistors en films minces de ZnO [35]. Si l'effet des états de surface est éliminé du transport électronique, la mobilité des électrons de l'ordre de $1000 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ pourra être obtenue [34], qui est très supérieure à celle rapportée du ZnO massif à 300 K ($205 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$) [16].

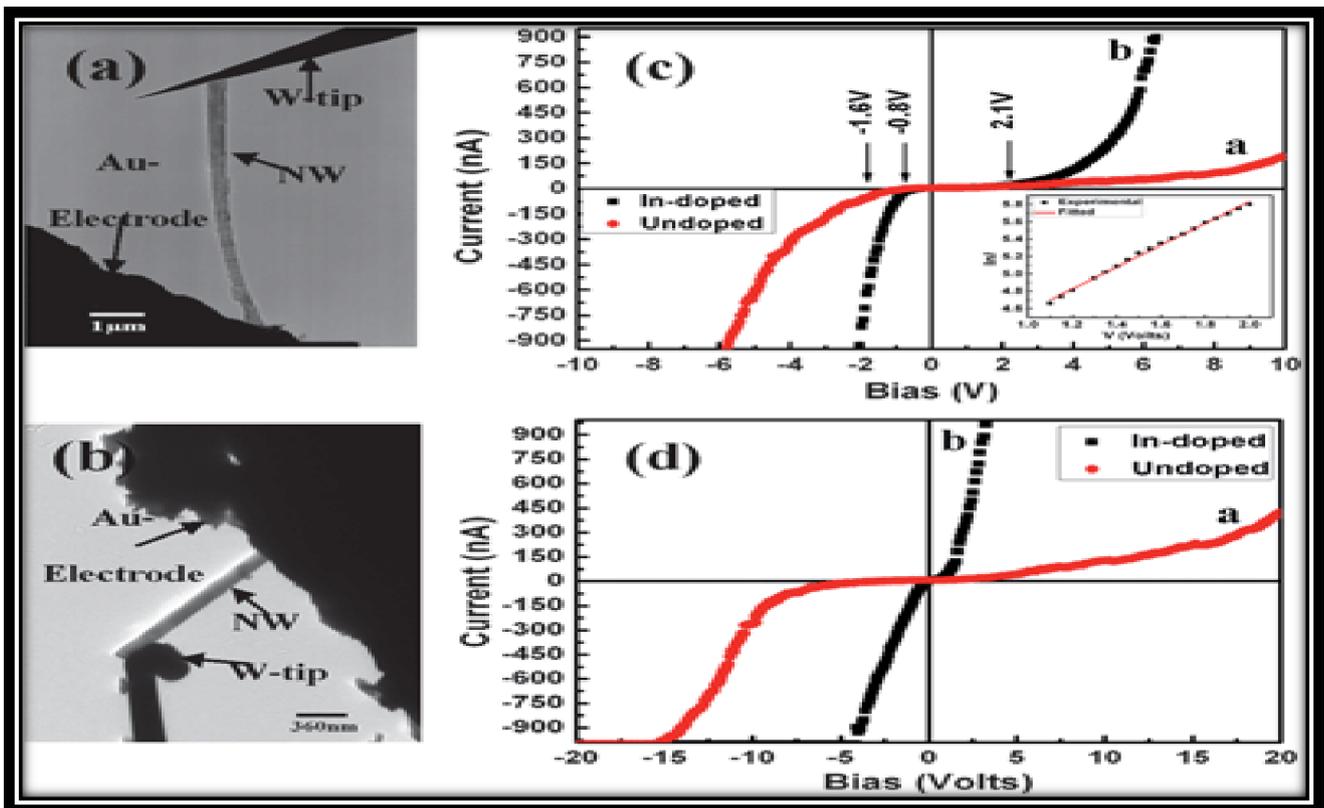


Figure I-5: Sémantisation de l'utilisation de la sonde AFM pour mesurer les propriétés d'un nanofil individuel de ZnO [32].

La grande mobilité du nanofil (nanowire) de ZnO, le rend très attractive pour les chercheurs dans le développement du domaine DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell). La figure I-5, illustre comment on mesure les propriétés électriques d'un nanofil par une sonde AFM.

I-6- Propriétés optiques:

Les propriétés optiques fondamentales du ZnO, comme l'indice de réfraction et les constantes diélectriques, ont été déterminées par bon nombre d'études antérieures . Les mesures sont effectuées en utilisant l'ellipsometrie. Les valeurs déterminées des constantes diélectriques du ZnO sont résumées dans le tableau I-4, et l'indice de réfraction de ZnO sous la structure wurtzite est $m=2.008$ et $n=2.029$.

		Film	Bulk
ϵ_0	$E \perp c$	7.46	7.77
	$E \parallel c$	8.59	8.91
ϵ_{∞}	$E \perp c$	3.70	3.60
	$E \parallel c$	3.78	3.66

Tableau I-3: Valeurs des constantes diélectriques statique (ϵ_0) et à haute fréquence (ϵ_{∞}).

Le travail de Meyer et al [18], nous donne un traitement très clair et une analyse du spectre des émissions excitoniques obtenu pour le ZnO massif, le ZnO type n, et certains défauts rapportés dans les caractéristiques spectrales, comme l'émission des paires donneurs accepteurs (DAP).

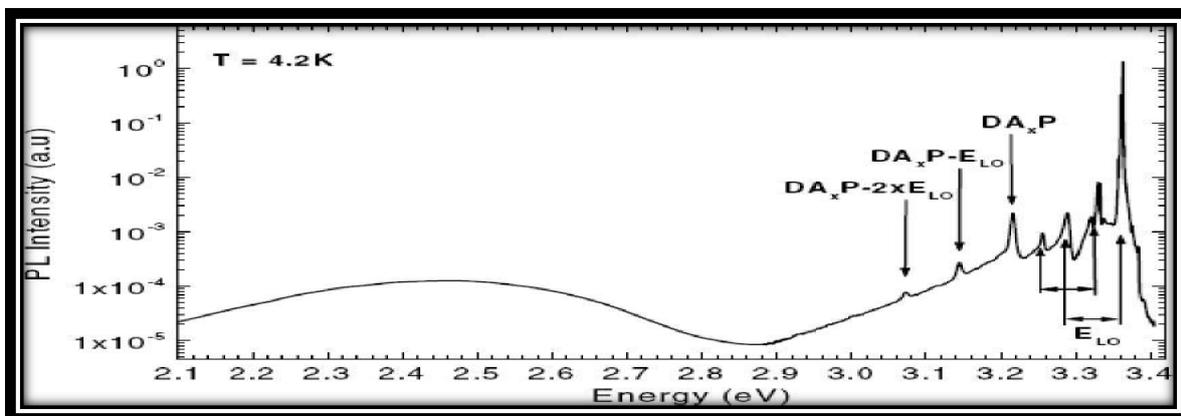


Figure I-6: Spectre de photoluminescence du ZnO massif de type n (excitation He-Cd)

montrant les paires donneurs-accepteurs .

La figure I-6, montre un spectre typique de photoluminescence du ZnO type n mesuré à 4.2 K. Les émissions excitoniques, DAP et les émissions de la bande verte étendue sont clairement représentées. Les émissions excitoniques sont les transitions optiques intrinsèques qui prennent place entre les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence. Les excitons sont classés en deux catégories, ceux qui sont libres et ceux liés. Les DAP et les émissions de la bande verte étendue sont des caractéristiques extrinsèques des défauts et dopants, qui souvent créent des états électroniques discrets dans la bande interdite, et ainsi ils influencent l'absorption optique et les processus d'émission. L'émission de la bande verte étendue est un défaut étendu de ~ 1.9 à ~ 2.8 eV, et elle est aussi une caractéristique du ZnO. L'origine de la luminescence n'est pas totalement comprise aujourd'hui et dans le passé cette luminescence était attribuée aux différentes variétés d'impuretés et défauts. Parmi les différents mécanismes proposés afin d'expliquer la luminescence dans le visible, les vides laissés par l'oxygène ont été largement considérés comme le candidat le plus probable pour expliquer cette luminescence.

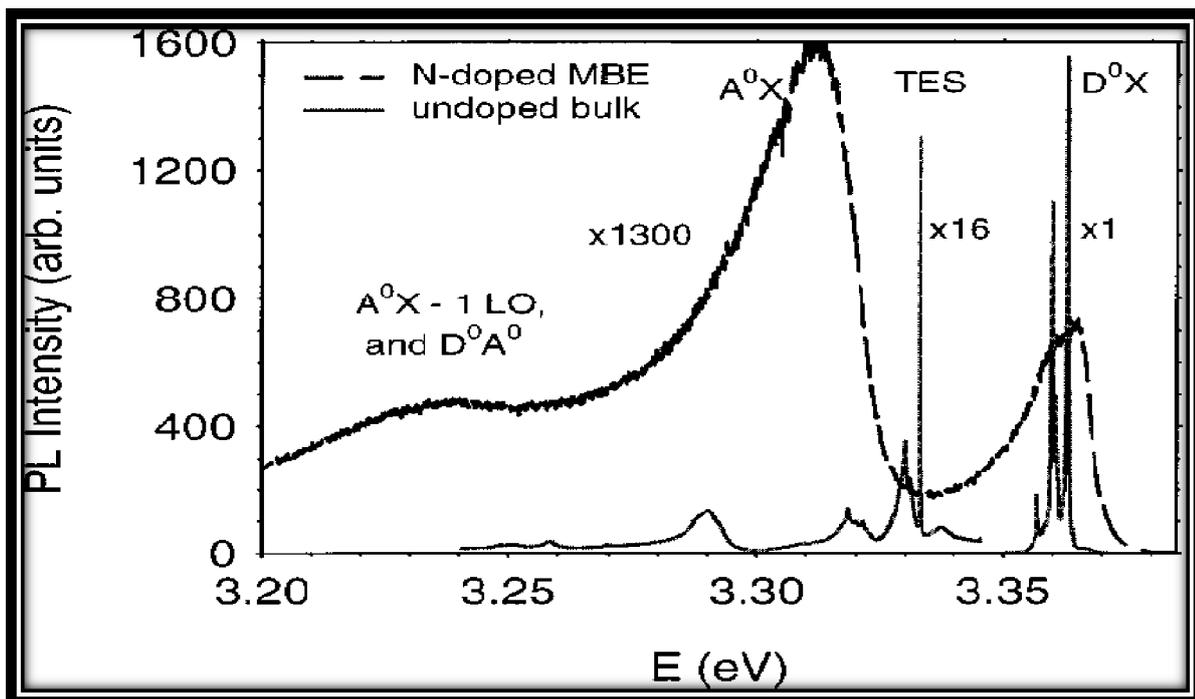


Figure I-7: Spectre PL à 2 K de deux échantillons de ZnO, un non dopé et l'autre dopé n, élaborés par MBE.

La figure I-7 montre une comparaison de spectres PL entre un échantillon ZnO non dopé et un autre dopé n obtenus par (MBE) reporté par D.C. Look . On démontre que le dopage n change significativement le spectre PL du ZnO. Le pic à 3.315 eV relié au site d'accepteurs (A0X) est augmenté par le dopage.

I.7 Applications de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications :

I.7.1 Utilisation de ZnO en couche mince :

Grâce à ses propriétés semi conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [36], l'oxyde de zinc en couche mince a de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [37], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [38]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont récemment été faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [39]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz. [40]. Nanto et al. [41] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz de type diméthylamine et triéthylamine. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettent de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles[42, 43].

D'autres travaux montrent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés Electrochromes [44] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [45] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches mince de ZnO réalisées par Jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [46]. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly-éthylène-téréphtalate (PET) [47] ou le poly- éther éther cétone (PEEK) [48] contre la

photodégradation. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [49].

D'autres polymères, comme le polyester [50] et le poly-éthylène-Naphthalate (PEN) [51], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

I.7.2 Utilisation des poudres de ZnO :

L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [52]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [53]. Enfin ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I-8- Des dopants pour le ZnO:

Comme tous les matériaux semi-conducteurs, les propriétés électriques, optiques et magnétiques du ZnO, peuvent être modifiées par une grande variété d'éléments dopants. Par exemple, les éléments de transitions magnétiques tels que le Mn et le Co conférant un comportement DMS (semi-conducteur magnétique dilué) pour son application en spintronique [54-58], qui est une nouvelle voie d'investigation. Comme l'intérêt majeur de ZnO était concentré sur les propriétés optiques et électriques, les dopants ont été introduits en accord avec leurs effets sur les propriétés optoélectroniques.

I-8-1- Les dopants donneurs:

Les éléments du groupe III tel que Al, Ga et In sont de bons dopants pour le ZnO, et chacun peut produire une concentration de porteurs de charge de l'ordre de 10^{20} /cm³ [59,60], et ce type de ZnO dopé est parmi les matériaux transparents ayant une très grande conductivité actuellement.

Les éléments du groupe VII, F, Cl, Br et I sont aussi des dopants donneurs en se substituant aux atomes d'oxygène. Il a été rapporté que le dopage par le fluor F peut accroître la conductivité du ZnO par les techniques de pulvérisation chimique (chemical spray techniques) [61,62].

I-8-2- Les dopants accepteurs:

Théoriquement, les éléments du groupe I, Li et Na, sont de *bons* accepteurs pour le ZnO quand ils occupent les sites de Zn, mais il est souvent indiqué que le dopage par le Li produit toujours du ZnO semi-isolant (SI) [63]. Cela est dû au Li interstitiel Li_i qui a une énergie de formation identique à celle du Li_{Zn} (Li_{Zn} : symbolise la substitution des atomes de Zn par ceux de Li) dans le ZnO type n, et Li_i est un donneur. Donc, un échantillon avec une concentration élevée de Li peut avoir un problème de self compensation, se plaçant entre Li_{Zn} et Li_i, donnant un niveau de Fermi tout près du milieu du gap, et produisant ainsi un matériau semi-isolant. Le même problème se pose pour le Na.

Les éléments du groupe V, N, P, As et Sb, sont importants pour la réalisation du ZnO type p. L'azote N peut être un bon accepteur, puisque sa structure électronique du cœur et son rayon ionique sont similaires à ceux de l'oxygène O et il se substitue facilement aux atomes O.

La concentration de N mesurée sur plusieurs échantillons de ZnO dopé par les atomes N est de l'ordre de 10^{20} /cm³, principalement comme accepteur sur les sites de l'atome O, mais la concentration active en accepteurs est plus petite de l'ordre de $\sim 10^{15}$ à $\sim 10^{17}$ /cm³. Cela parce que la plupart des atomes N sont passivés principalement par l'hydrogène [64-70].

Quoique ça semble difficile pour élaborer du ZnO de type p à travers le dopage par les atomes N, il serait très prometteur de produire de bons matériaux de type p en utilisant d'autres éléments du groupe V tel que P, As et Sb avec différents mécanismes. En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), Limpijumng et al trouvent qu'un complexe, As_{Zn}-2V_{Zn}, a une faible énergie de formation pour agir comme des accepteurs dans la structure hôte de ZnO [71]. D'autres études trouvent aussi que du As implanté tend à prendre la place des atomes de Zn [72].

D'autres recherches concernent les métaux de transition qui peuvent donner des ions monovalents, sont en cours afin de les inclure comme accepteurs pour le ZnO. L'argent Ag est un potentiel candidat s'il peut être incorporer dans les sites substitutionnels de Zn. Par expérience, le dopage par Ag n'a pas de problème de self-compensation comme il est décrit précédemment pour le groupe I, à partir de quoi Ag⁺ a un rayon plus large que celui de son hôte Zn²⁺. Par ailleurs, Fan et Freer suggèrent que Ag peut agir comme un dopant amphotérique, existant simultanément sur les sites substitutionnelles de Zn et sur les sites interstitiels, dans leurs travaux rapportés sur le dopage du ZnO par Ag pour des applications comme varistors [73]. En plus, Kanai reporte que Ag se

comporte comme un accepteur avec un niveau profond ~ 0.23 eV au dessous de la bande de conduction [74].

Comparativement avec le dopage des films de ZnO, le dopage effectif et contrôlable des nano structures de ZnO par dépôt en phase vapeur ou par solution chimique sont très loin des applications pratiques, surtout que ce n'est pas facile pour les atomes dopants d'être incorporé dans le réseau du ZnO et cela à cause du principe du minimum d'énergie [75-77]. L'implantation ionique est vue comme une méthode effective pour le dopage des nano structure du ZnO, par contre les ions énergétiques peuvent réduire la qualité du cristal et induit de larges défauts [78].

Références:

- [1] Kim, S.-K., S.-Y. Jeong, and C.-R. Cho, Applied Physics Letters, 82(4) (2003) 562-564.
- [2] Kogure, T. and Y. Bando, Journal of Electron Microscopy, 47(2) (1998) 135-141.
- [3] Ashrafi, A.B.M.A., A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, et al., Applied Physics Letters, 76(5) (2000)550-552.
- [4] Bates, C.H., W.B. White, and R. Roy, Science, 137(3534) (1962) 993.
- [5] Jaffe, J.E., J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, Physical Review B 62(3) (2000) 1660.
- [6] Lide, D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82 ed. 2001/2, LLC: CRC Press. 4-134.
- [7] Brown, H.E., Zinc Oixde Rediscovered. 1957, New York: The New Jersey Zinc company.
- [8] Dulub, O., L.A. Boatner, and U. Diebold, Surface Science, 519(3) (2002) 201-217.
- [9] Vogel, D., P. Krüger, and J. Pollmann, Physical Review B 52(20) (1995) R14316.
- [10] Jaffe, J.E., J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, Physical Review B 62(3) (2000)1660.
- [11] M. Usuda, N. Hamada, T. Kotani, and M. Van Schilfgaarde, Physical Review B 66(12) (2002) 125101.
- [12] Chelikowsky, J.R., Solid State Communications, 22(6) (1977) 351-354.
- [13] Rossler, U., Physical Review B 184(3) (1969) 733-738.
- [14] Bloom, S. and I. Ortenburger, Physica Status Solidi (B) Basic Research, 58(2) (1973) 561-566.
- [15] Ivanov, I. and J. Pollmann, Physical Review B 24(12) (1981)7275-7296.
- [16] Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., Journal of Applied Physics, 98(4) (2005) 041301-103.
- [17] Meyer, B.K., H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, et al., physica status solidi (b) 241(2) (2004) 231-260.
- [18] Meyer, B.K., H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, et al physica status solidi (b) 241(2) (2004) 231-260.
- [19] Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al., Applied Physics Letters, 81(10) (2002) 1830-1832.
- [20] Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al., Applied Physics Letters, 88(20) (2006) 202108.
- [21] D. C. Look, B.C.Y.I.A.S.J.P., physica status solidi (a), 201(10) (2004) 2203-2212.
- [22] Adachi, S., Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors. 2005, Chichester, England: John Wiley & Sons. 387.
- [23] Kohan, A.F., G. Ceder, D. Morgan, and C.G. Van de Walle, Physical Review B 61(22) (2000) 15019.

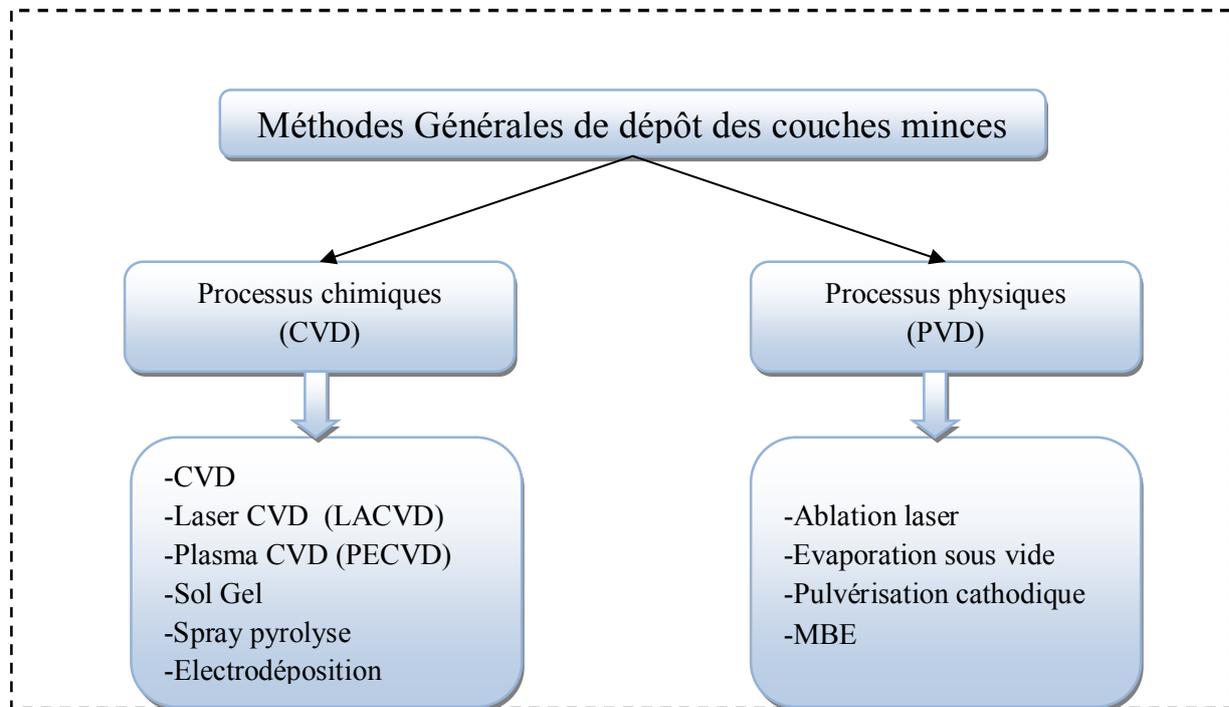
- [24] Van de Walle, C.G., *Physical Review Letters*, 85(5) (2000) 1012.
- [25] Oba, F., S.R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, et al., *Journal of Applied Physics*, 90(2) (2001) 824-828.
- [26] Zhang, S.B., S.H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B* 63(7) (2001) 075205.
- [27] Look, D.C., J.W. Hemsky, and J.R. Sizelove, *Physical Review Letters*, 82(12) (1999) 2552.
- [28] Strzheimchny, Y.M., H.L. Mosbacker, D.C. Look, D.C. Reynolds, et al., *Applied Physics Letters*, 84(14) (2004) 2545-2547.
- [29] Nickel, N.H. and K. Fleischer, *Physical Review Letters*, 90(19) (2003) 197402.
- [30] Ip, K., M.E. Overberg, Y.W. Heo, D.P. Norton, et al., *Applied Physics Letters*, 82(3) (2003) 385-387.
- [31] Liao, Z.M., K.J. Liu, J.M. Zhang, J. Xu, et al., *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 367(3) (2007) 207-210.
- [32] Fan, Z. and J.G. Lu, *Applied Physics Letters*, 86(3) (2005) 1-3.
- [33] Heo, Y.W., L.C. Tien, D.P. Norton, B.S. Kang, et al., *Applied Physics Letters*, 85(11) (2004) 2002-2004.
- [34] Park, W.I., J.S. Kim, G.C. Yi, M.H. Bae, et al., *Applied Physics Letters*, 85(21) (2004) 5052-5054.
- [35] Nishii, J., F.M. Hossain, S. Takagi, T. Aita, et al., *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 2003. 42(4 A).2
- [36] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50, 10715,1994.
- [37] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17, 339,1997.
- [38] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, *J.App.Phys.* 85, 2595,1999.
- [39] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 481 249 ;2001.
- [40] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 380,1994.
- [41] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc* 29 ;1994.
- [42] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94, 7768 ;2003.
- [43] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6, 379 ;1994.
- [44] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 418,1999.

- [45] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75, 190,2000.
- [46] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452 212,2004.
- [47] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, *Mat. Sci. Eng.*, B79, 165,2001.
- [48] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, *Polymer*, 43, 6397,2002.
- [49] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, *Jpn. J. App. Phys.* 40, 6099,2001.
- [50] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, *Vacuum*, 64 233,2002.
- [51] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira R. Martins, *Thin Solid Films*, 442,121,2003.
- [52] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*73, 140,1994.
- [53] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*,66,1329,1987.
- [54] Peng, H., H.J. Xiang, S.-H. Wei, S.-S. Li, et al., *Physical Review Letters*, 102(1) (2009) 017201.
- [55] Maensiri, S., J. Sreesongmuang, C. Thomas, and J. Klinkaewnarong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301(2) (2006) 422-432.
- [56] Maensiri, S., P. Laokul, and S. Phokha, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305(2) (2006) 381-387.
- [57] Yuhas, B.D., S. Fakra, M.A. Marcus, and P. Yang, *Nano Letters*, 7(4) (2007) 905-909.
- [58] Clavel, G., M.G. Willinger, D. Zitoun, and N. Pinna, *Advanced Functional Materials*, 2007. 17(16) 3159-3169.
- [59] Makino, T., Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki, et al., *Applied Physics Letters*, 85(5) (2004) 759-761.
- [60] Kim, K.-K., S. Niki, J.-Y. Oh, J.-O. Song, et al., *Journal of Applied Physics*, 97(6) (2005) 066103-3.
- [61] Ratheesh Kumar, P.M., C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, F. Singh, et al., *Materials Science and Engineering B*, 117(3) (2005) 307- 312.
- [62] Guillén-Santiago, A., M.d.I.L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, et al., *physica status solidi (a)*, 2004. 201(5) 952-959.
- [63] Wang, X.S., Z.C. Wu, J.F. Webb, and Z.G. Liu, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 77(3-4) (2003) 561- 565.
- [64] Wang, J., G. Du, B. Zhao, X. Yang, et al., *Journal of Crystal Growth*, 255(3-4) (2003) 293-297.

- [65] Yuan, G., Z. Ye, Q. Qian, L. Zhu, et al, *Journal of Crystal Growth*, (2005) 451-457.
- [66] Baltazar, P., V. Lara, G. Córdoba, and R. Arroyo, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 37(2) (2006) 129-133.
- [67] Cong, G.W., W.Q. Peng, H.Y. Wei, X.X. Han, et al., *Applied Physics Letters*, 88(6) (2006) 062110-3.
- [68] Coutts, T.J., X. Li, T.M. Barnes, B.M. Keyes, et al., *Thin Films and Nanostructures*. Elsevier Science Ltd: Oxford. (2006) 43-83.
- [69] Jung, E.S., H.S. Kim, H.K. Cho, and J.H. Kim, *Superlattices and Microstructures*, 42(1-6) (2007) 62-67.
- [70] Wang, J., E. Elamurugu, V. Sallet, F. Jomard, et al., *Applied Surface Science*, 254(22) (2008) 7178-7182.
- [71] Limpijumnong, S., S.B. Zhang, S.-H. Wei, and C.H. Park, *Physical Review Letters*, 92(15) (2004) 155504.
- [72] Wahl, U., E. Rita, J.G. Correia, A.C. Marques, et al., *Physical Review Letters*, 95(21) (2005) 215503-4.
- [73] Fan, J. and R. Freer, *Journal of Applied Physics*, 77(9) (1995) 4795-4800.
- [74] Kanai, Y., *Jpn.J.Appl.Phys*, 30 (1991) 2021.
- [75] Yong-Seok, C., K. Jang-Won, H. Dae-Kue, and P. Seong-Ju, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(1) (2010) 26-41.
- [76]- Xiang, B., P. Wang, X. Zhang, S.A. Dayeh, et al., *Nano Letters*, 7(2) (2006) 323-328.
- [77] Cui, J.B. and U.J. Gibson, *Applied Physics Letters*, 87(13) (2005) 133108-3.
- [78] Audren, A., A. Hallén, M.K. Linnarsson, and G. Possnert, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12) (2010) 1842-1846.

Synthèse des couches minces et nanostructures de l'oxyde de zinc

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [1] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [2]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure [3].



Méthodes générales de dépôt des couches minces

II-1-Dépôts physiques en phase vapeur(PVD) :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes:

- la création de la plume ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Ce type de dépôt présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt CVD.

Les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas ou peu de pollution.

II-1-1- Dépôt par ablation laser pulsé (PLD):

L'ablation laser pulsé (PLD) est une technique très connue pour élaborer des matériaux en couches minces et nanostructures. Cette technique demande un vide très poussé. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés dans un gaz inerte ou réactif pour certains dépôts spécifiques. Le processus d'ablation laser est plus complexe, puisqu'il se forme localement une 'plume' de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

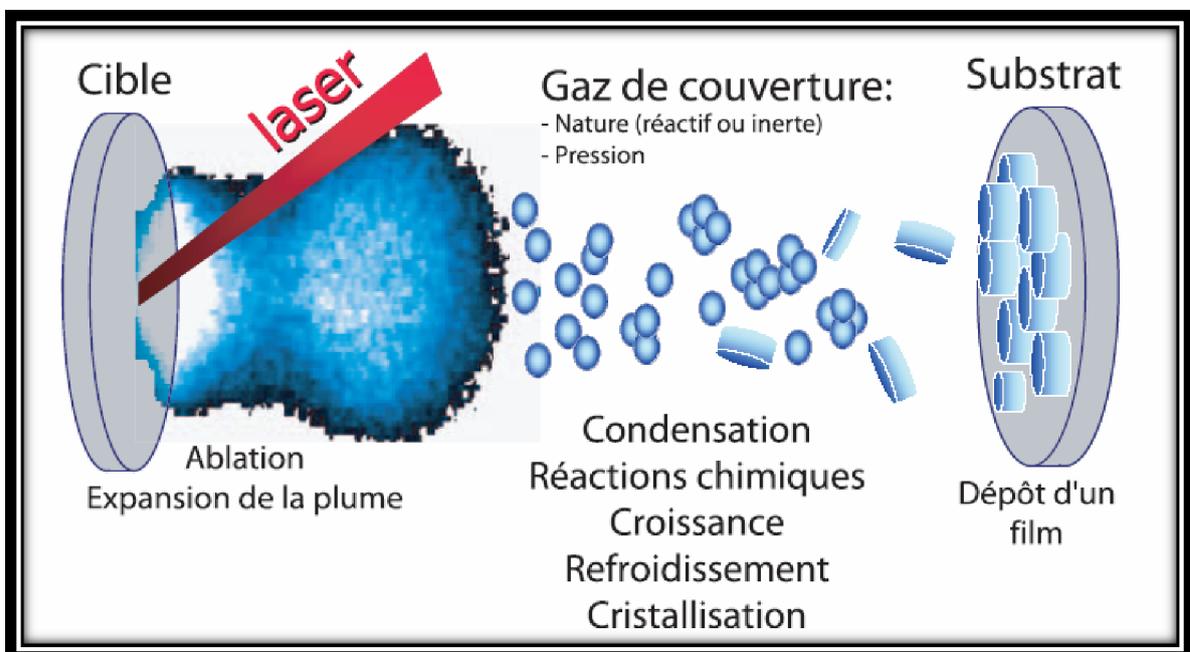


Figure II-1 : Schéma de principe de la technique PLD

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm^2 pour les lasers de type UV.

Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après

impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [4-7].

De l'oxyde de zinc cristallin épitaxié de bonne qualité que celui obtenu par MBE a pu être obtenu par cette technique [8]. Le dopage peut être facilement obtenu en utilisant des cibles contenant des compositions mixtes d'éléments, ainsi on pourra contrôler avec précision le dopage durant le dépôt [9-11]. Les nanostructures de ZnO comme les nanocolonnes (nanorods) peuvent être synthétisées par PLD [12].

II-1-2 : L'évaporation sous vide :

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [13].

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de soumettre le substrat à un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [14]. Lorsque la pression dans l'enceinte de dépôt n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- la dissociation des oxydes,
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact,
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer,
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée dans l'élaboration des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [13,14].

Des couches minces de ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [15-17].

II-1-3 :La pulvérisation cathodique :

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat.

L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre $\approx 10^{-6}$ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir.

Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure II-2. Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [18, 19].

Il existe plusieurs variantes de la pulvérisation cathodique. Une très bonne synthèse de tous les systèmes de pulvérisation est faite dans les Techniques de l'Ingénieur par Bessot J-J [20].

Dans le cas particulier de la formation du ZnO , on utilise une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au zinc pour former des molécules de ZnO . L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant.

De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible, ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma (voir figure II-2).

Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

- La décharge soit continuellement maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC.

Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).

- Les électrons perdus par la surface isolante soient périodiquement régénérés. Cette

condition est réalisée en régime établi lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.

- Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible.

Pour vérifier cette condition, un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec un énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible.

Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".

- la pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces excepté la cible.

Cette condition est vérifiée si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode qui est constituée de la chambre et du porte-substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

- la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt.

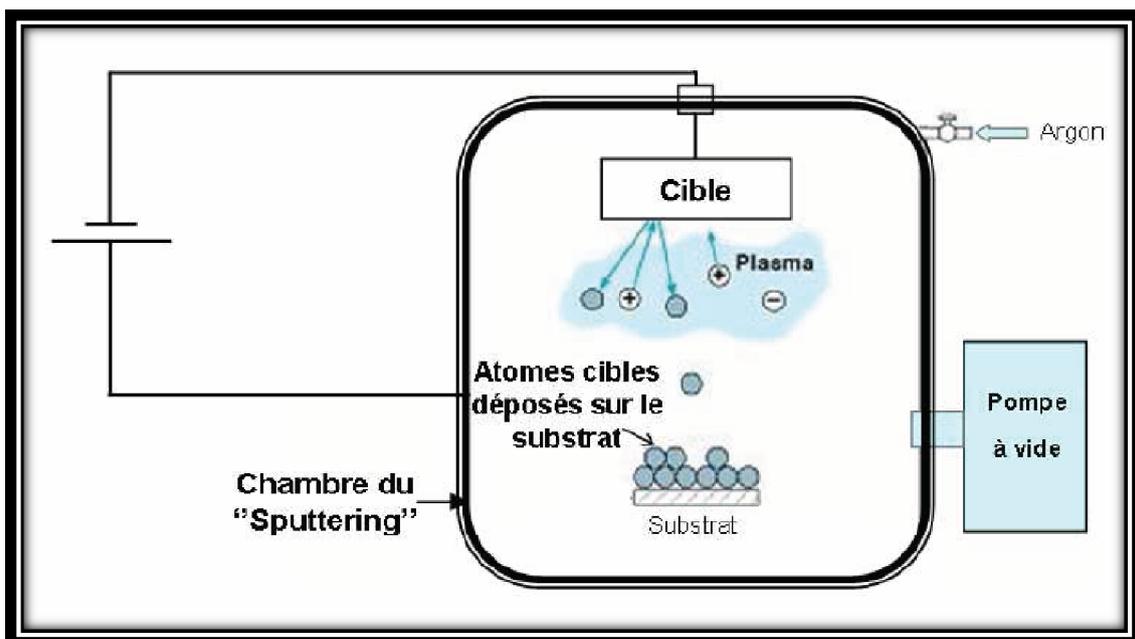


Figure II-2 :Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"

Afin d'augmenter les vitesses de dépôts, la plupart des bâtis de pulvérisation sont équipés d'une cathode dite magnétron. Dans cette technique, on utilise un aimant permanent placé dans la cathode qui permet d'appliquer un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode. Les électrons dans l'enceinte sont soumis à ce champ magnétique qui les piège autour de la cible et permet ainsi d'augmenter le taux d'ionisation et par conséquent le taux de pulvérisation. Pour permettre le dépôt

des oxydes, des nitrures, des sulfures et des hydrures, des gaz chimiquement actifs comme l'oxygène ou l'azote sont introduits dans l'enceinte.

II-1-4 : Evaporation thermique:

L'évaporation thermique suit essentiellement le mécanisme vapeur solide (V-S). Souvent la poudre de ZnO pure est placée dans une enceinte vide, où un vide poussé est mis dans la gamme entre 10^{-2} à 10^{-9} Torr. La poudre de ZnO est chauffée par une source de chaleur jusqu'au point de son évaporation. Le ZnO vaporisé vient se déposer sur les surfaces des substrats plus froids que la source. En faisant varier la température des substrats, la pression et l'atmosphère ambiante dans l'enceinte, nous pouvons produire des films minces de ZnO ainsi qu'une variété de nanostructures (Figure II-3).

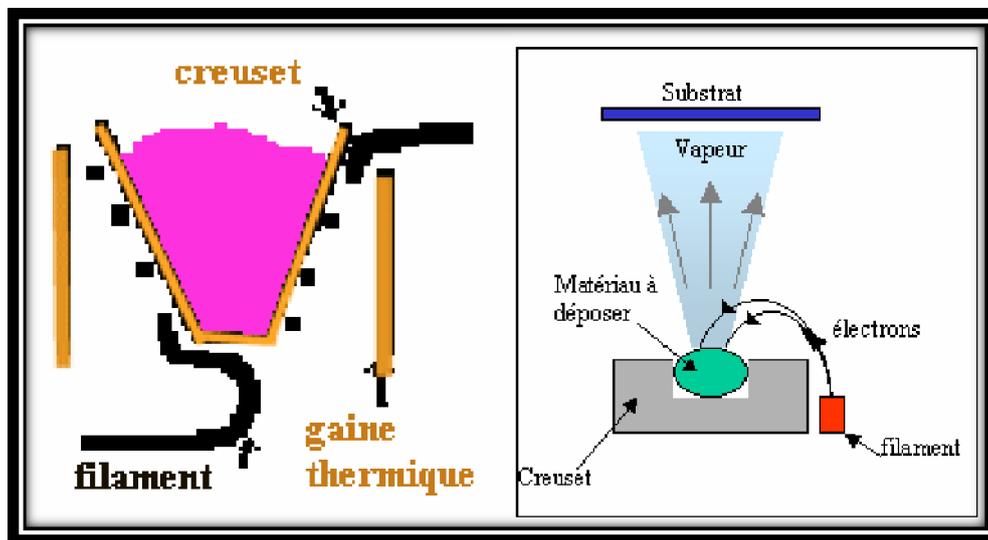


Figure II-3: Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.

Un faisceau d'électrons, une radiofréquence (RF) inductive et un chauffage par une résistance sont généralement utilisés comme sources d'évaporation. La chaleur d'évaporation des sources comme le faisceau d'électrons et la RF inductive, est localisée sur les matériaux sources qui sont souvent utilisés pour produire des films de ZnO bien orientés [21,22,23]. Le chauffage par une résistance n'est pas localisé et elle est souvent utilisée dans les fours.

Comme exemple un four sous forme de tube est bien approprié pour la création d'un gradient de température spécifique sur sa longueur, qui est très intéressant pour l'élaboration de nanostructures[24-27]. Une variété de nanostructures de ZnO comme les nanoruban (nanobelts), nanocages, nanoanneaux (nanorings) et nanhélices (nanohelix) ont été synthétisés par le groupe de

Wang, en utilisant cette méthode [28]. Par ailleurs, une grande énergie est fournie pour le chauffage ($>1000^{\circ}\text{C}$) et le dopage est difficile à concevoir par cette méthode.

II-1-5 : Dépôt par déviation angulaire (GLAD Glancing Angle Deposition):

Cette méthode a été principalement développée par Brett et al [29-34]. Elle peut être accomplie en utilisant les méthodes PVD, comme la sputtering, l'évaporation thermique et la PLD afin de produire des nanostructures. Si on prend comme exemple la pulvérisation cathodique, son principal principe est que le substrat soit incliné pour avoir un angle par rapport à la cible, et la distance substrat-cible ainsi que la pression du vide sont réglés de façon que la distance substrat-cible est inférieure à celle du parcours moyen des atomes du gaz. La plupart des atomes provenant de la cible ne s'entrechoquent pas avec ceux du gaz avant d'atteindre le substrat, donc tous les atomes ont le même angle d'incidence avec le substrat. Dans ce cas, juste après le commencement du dépôt, les premiers atomes déposés créent une ombre masquant ainsi la surface non déposée pour les autres atomes incidents.

Aucun dépôt ne peut s'effectuer dans cette région ombrée résultant par la croissance de nanostructures isolées. La figure II-4, illustre le mécanisme de croissance par la méthode GLAD.

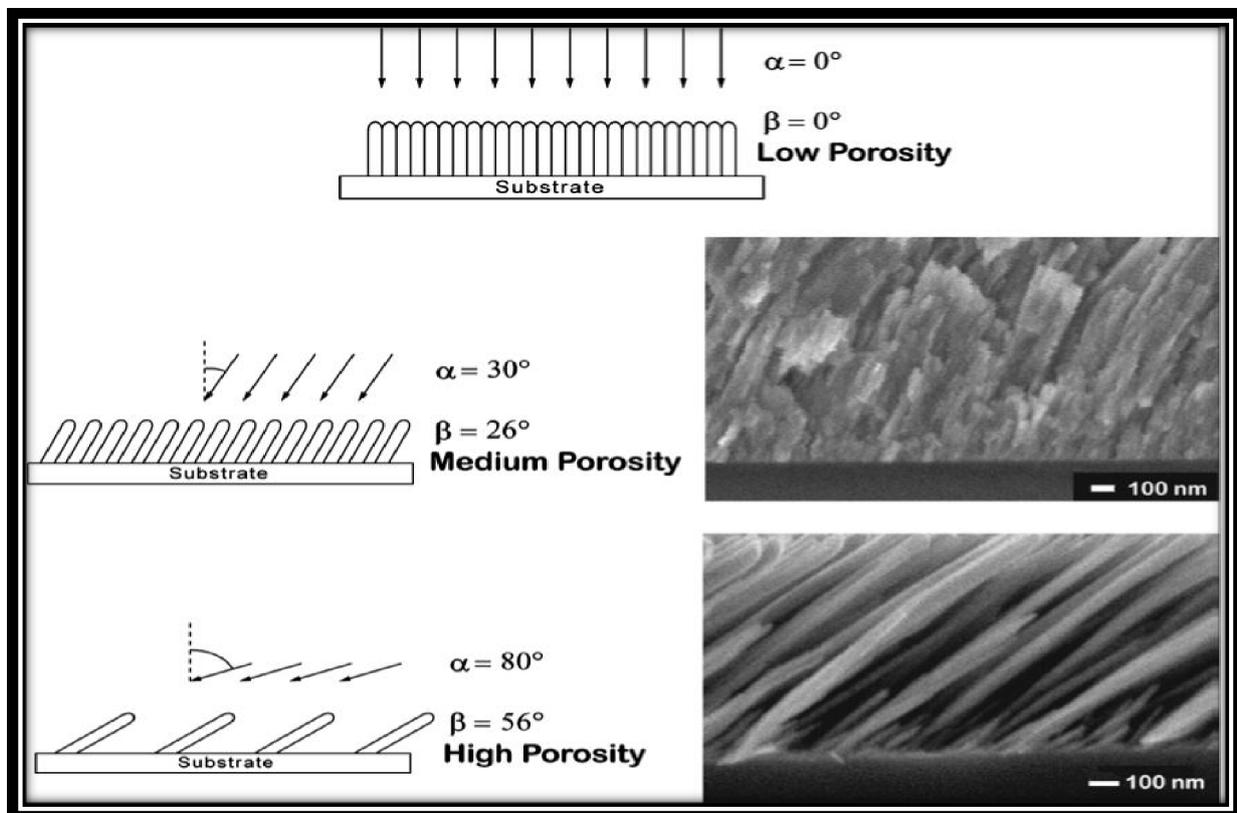


Figure II-4: Le mécanisme de croissance de nanostructures par GLAD.

II-2 : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

La CVD inclut les réactions chimiques entre la source du matériau vaporisé et les sources de gaz, avec la surface de dépôt. Les produits de ces réactions se condensent durant la formation du matériau solide à l'intérieur du réacteur où la pression et le flux de gaz est contrôlés. Les plus connues des CVD pour élaborer du ZnO sont la CVD thermique, la CVD à basse pression (LPCVD), (PECVD), la CVD laser (LCVD), la CVD métal-organique (MOCVD), MBE, et la (ALD), classées par leurs différences dans le contrôle du niveau du vide, la source de chauffage et les gaz réactifs...etc.

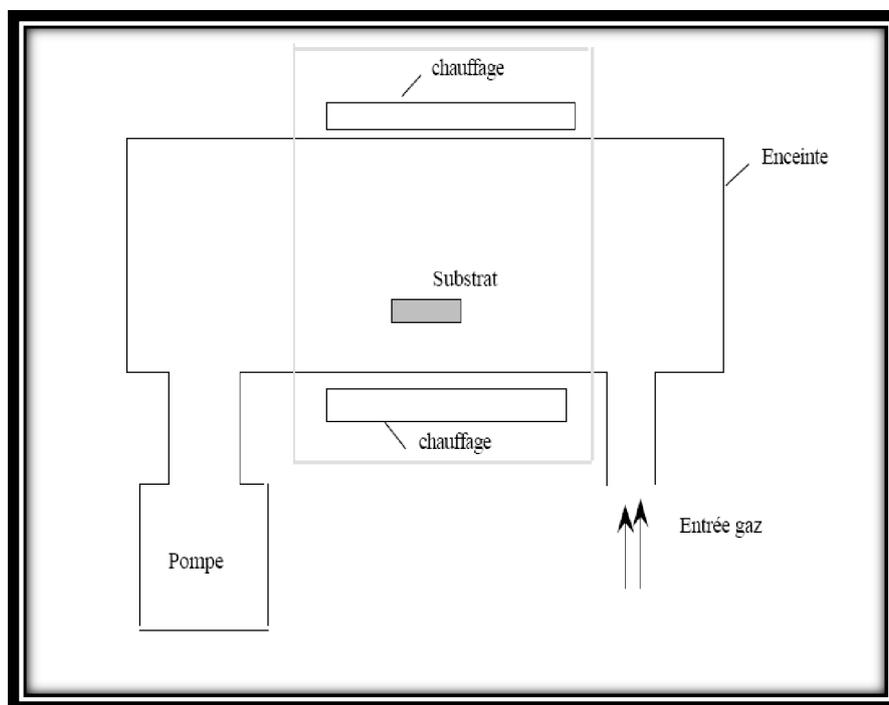


Figure II-5 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.

II-2-1 : Dépôt par solution chimique (SBC: Solution Based Chemistry):

Comparées aux approches de la phase vapeur, les méthodes de croissance utilisant les solutions chimiques ont l'avantage d'opérer à des températures de croissances basses (60-300°C), et l'avantage de la simplicité d'élaboration de quelques nanostructures. Les processus en solutions chimiques sont des processus en équilibre thermodynamique, et ainsi le contrôle précis du processus de croissance, d'impuretés, de dopage sont des problèmes majeurs.

II-2-1-a- Dépôt par bain chimique (CBD: Chemical Bath Deposition):

CBD est lié aux techniques qui produisent une structure solide en l'immergeant tout en contrôlant la cinétique du solide, normalement sans changer l'état d'oxydation du métal [35].

Les Nanocolonnes en ZnO peuvent être élaborées par CBD à une température basse de 60°C [36]. Les germes de ZnO initient l'orientation de la croissance des nanofils (nanowires).

La solution utilisée contient $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2$ et hexamethyltetramine (HMT), La valeur du pH peut varier de 5 à 12. Les principales réactions mises en jeu dans ce processus sont:



La vitesse de déposition est principalement dominée par la vitesse de décomposition du HMT (réaction1), qui dépend énormément de la température. Par conséquent, par l'ajustement de la température, les nanostructures de ZnO peuvent être obtenues avec différentes caractéristiques. La réaction normale de la température est dans la gamme 60°C à 200°C [37]. Les nanostructures de ZnO comme les nanocolonnes [38,39], nanofils [37], nanoplaquette [40,41], et les nanosphères [42], peuvent être obtenues en faisant varier la température, la valeur du pH, le type du sel de Zn, les réactifs de base et les additifs. Par ailleurs, les nanostructures de ZnO produits par cette méthode n'ont pas une bonne adhérence au substrat.

II-2-1-b- Dépôt par l'électrochimie (ECD):

L'oxyde de zinc est déposé cathodiquement à partir d'une solution aqueuse de sel de Zn et la présence d'oxygène dissous. Les nanocolonnes (nanorods), nanotubes [43] et les films nanoporeux [44] peuvent être synthétisés avec succès par l'ECD. Les films poreux de ZnO sont très utilisés intensivement pour des applications DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells). Pour produire des films poreux de ZnO par ECD, le contrôle des réactifs peut créer la porosité désirée [45].

II-2-1-c- synthèse par voie sol-gel :

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ".

Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure II-6) consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [46].
- Le " dip-coating " ou trempé (figure II.7) est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [47].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

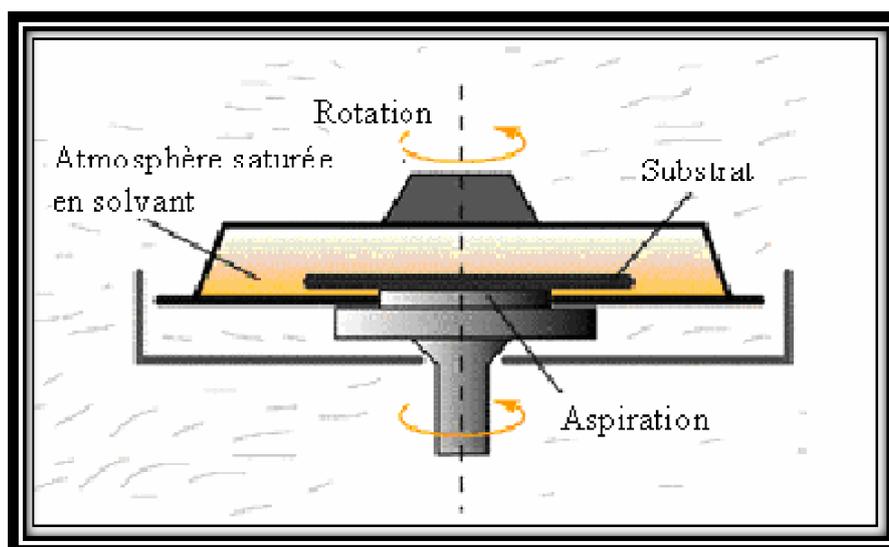


Figure II-6-Dispositif expérimental de dépôt par spin coating

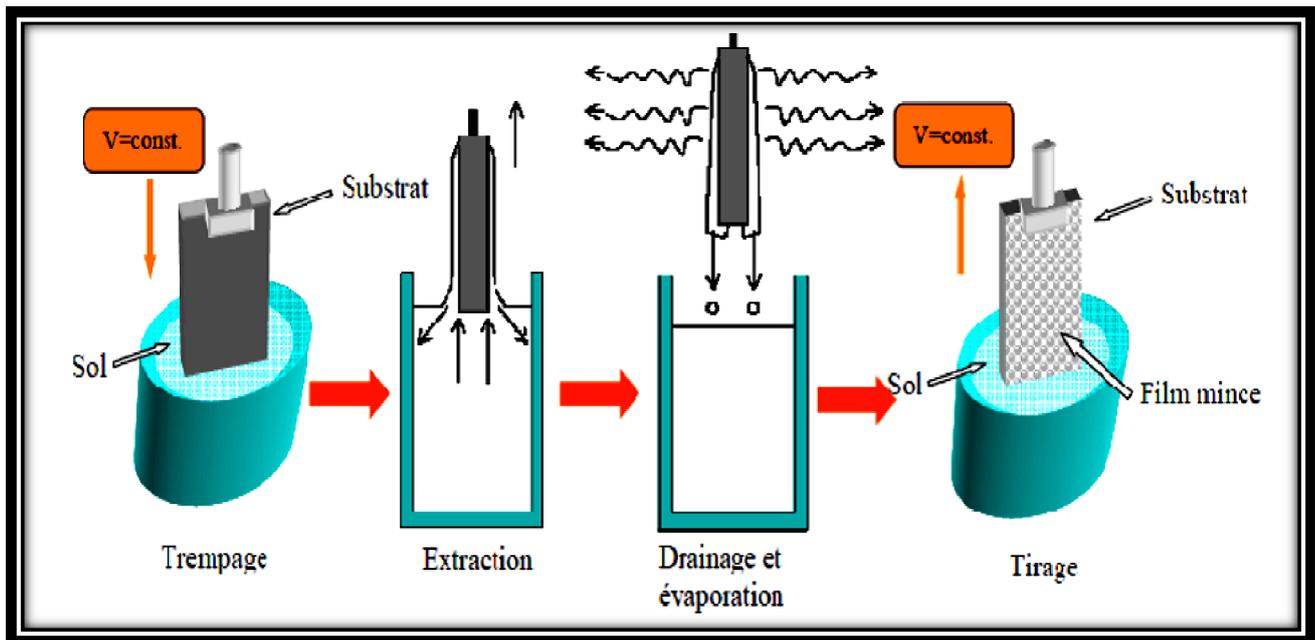


Figure II-7 - Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-tirage (dip-coating)

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [48]. Les derniers sont le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la températures maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, aussi les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

La technique utilisée pour nos dépôts

Le spray pyrolyse ultrasonique

II-3- spray pyrolyse ultrasonique:

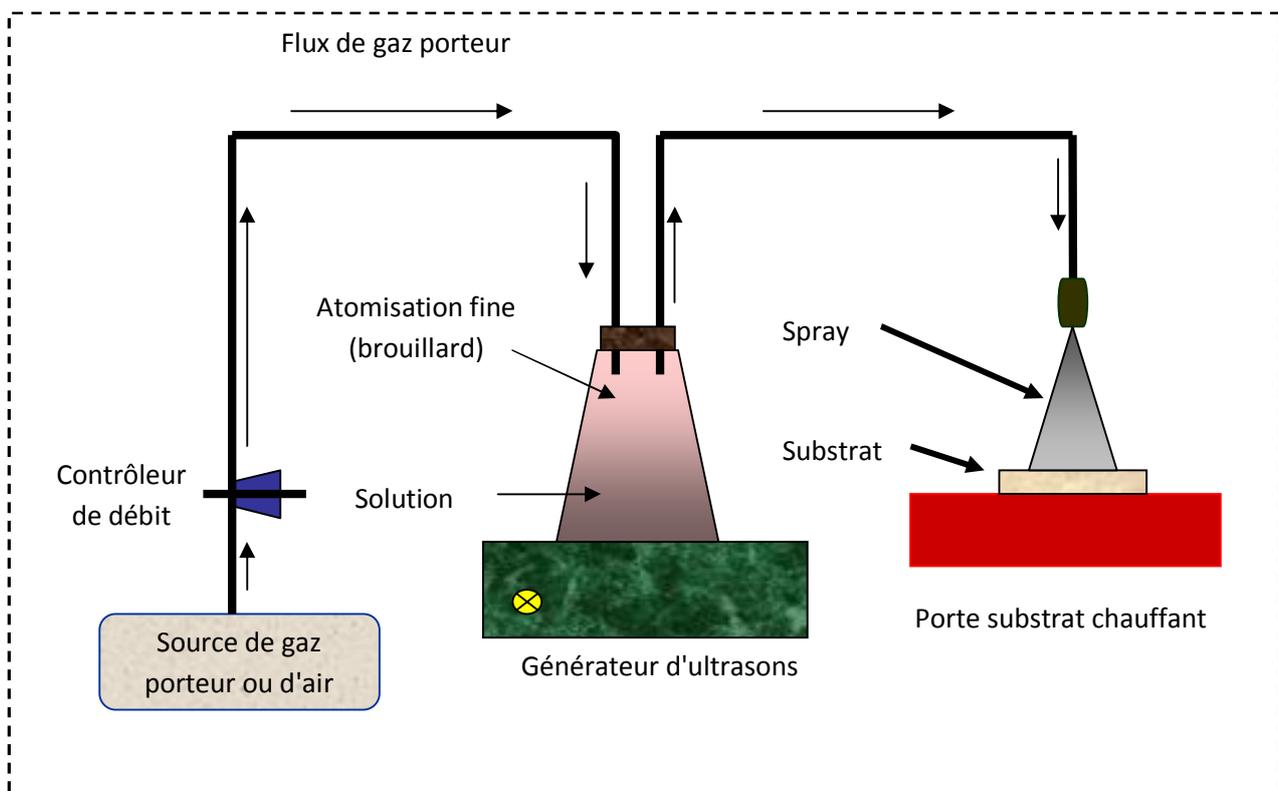
Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudre. Aux différences d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation

de couches minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [49], et dans la production des piles solaires [50].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure II-8, présente le schéma de principe de cette technique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- Jet d'air: le liquide est exposé à un jet d'air [51],
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [52],
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [53].



-Schéma de principe de la technique utilisée-

➤ **Montage expérimental utilisé :**



Figure II-8 Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique.

II-3-1-Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces:

Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disques du sel de métal étant convertis en oxydes sur le substrat chauffé.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

a- Influence de la température du substrat:

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de la gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition

du précurseur. La température du dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracked structure) à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple, les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [54]. Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température de substrat de 490°C, ont présentés la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420°C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ce qui est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure.

Mirzapur et al [55] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

Des couches d'oxyde d'yttrium dopé à l'oxyde de terbium, ont été déposées par la technique de spray pyrolyse électrostatique [56]. La morphologie de surface a été modifiée en variant les paramètres de dépôt et la composition de la solution. L'augmentation de la température du substrat a conduit à un changement de la structure d'une structure dense à une structure hautement poreuse.

b- Influence de la solution du précurseur:

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [57] ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film TiO₂ déposé, changeait d'une

structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur.

Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des électrodes de SnO₂ transparentes ont été déposées par spray pyrolyse en utilisant la tétra-n-butyltin (iv) comme précurseur [58]. Le rendement de dépôt et la cristallinité déposés à 340°C ont été améliorés en ajoutant le H₂O₂ à la solution alcoolique du précurseur. Les auteurs ont proposé deux explications par cet effet. La première explication est que le H₂O₂ se décompose facilement sur un substrat pour produire une atmosphère d'oxygène, qui favorise l'oxydation du tétra-n-butyltin et réduit les résiduels dans le film. La seconde était que H₂O₂ et la tétra-n-butyltin forment des complexes de peroxyde d'étain avec des liaisons atomiques directes entre l'étain et l'oxygène dans la solution du précurseur. La deuxième explication est plus raisonnable, parce que dans le spray pyrolyse il y a habituellement assez d'oxygène en air pour l'oxydation des sels.

Des films de SnO₂ et SnO₂-Mn₂O₃ ont été préparés en utilisant le spray pyrolyse électrostatique [59,60]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène de type Taguchi. La taille des grains dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à 10µm. On a observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [61] ont étudié l'influence du pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray. Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif ($3.5 \leq \text{pH} \leq 4.3$). Dans cette gamme de pH des précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminue jusqu'à ce qu'aucun dépôt ne se produise.

Des couches minces de SnO₂ pour des applications de détecteurs de gaz ont été également préparées par spray pyrolyse en utilisant des solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [62]. Des couches lisses mais pas très uniformes ont été obtenues en utilisant une solution de (NH₄)₂SnCl₆ dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de (CH₃COO)₂SnCl₂ dans l'ethylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de dépôt et du type

de la solution du précurseur utilisé. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300°C.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celles obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [63]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et forment ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al [64], ont étudié l'influence des additifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films de MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultant de la vaporisation des gouttelettes.

c- Modèles de dépôt par spray pyrolyse:

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de films par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, de transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de ce précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films.

Le dépôt de couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

➤ Atomisation de la solution du précurseur:

L'atomisation des liquides a été étudiée pendant longtemps. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation de l'atomiseur utilisé. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affecté par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à

jet d'air, ultrasonique et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

De nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air [65]. Lampkin a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse [66]. Une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [67]. Ganan-Calvo et al ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduit des lois pour la taille de gouttelettes à partir d'un modèle théorique du transport de charge [68,69].

Comparée à d'autres techniques, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [70]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [71]. Grace et Marijnessen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [72]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de taille des gouttelettes. Cloope et al, ont proposé une classification de ces modes [73]. Le jet conique et multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre. Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir la figure II-9).

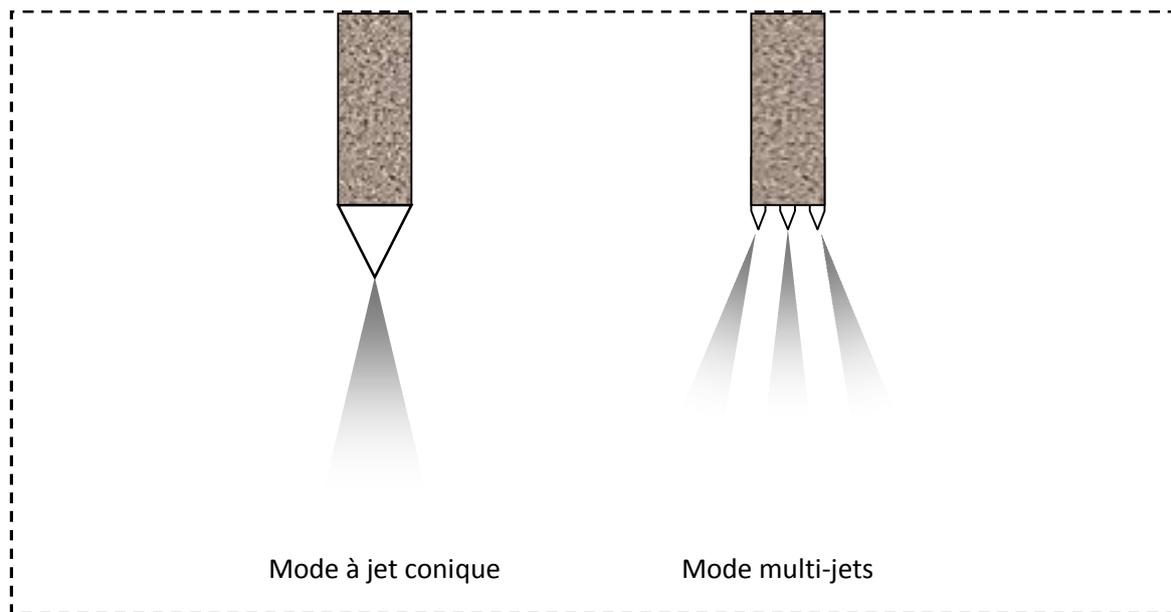


Figure II-9 : Schéma du mode de jet conique et de multi-jets

➤ **Transport d'aérosol:**

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al ont étudié le mécanisme de croissance de films de SnO₂ [74]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte des forces de gravitation, électrique, thermophorétique et forces de Stokes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules du gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de substrat de 350 °C et à un gradient thermique de 500 °C/cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2 μm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2 μm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophorétiques. En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes sur le substrat, qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux. Cependant, les auteurs ont négligé la propagation des gouttelettes sur le substrat, qui contribue d'une

manière significative à la croissance du film. Dans le procédé spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent. La figure II-10, présente des images de ce dépôt sur l'un de nos échantillons.

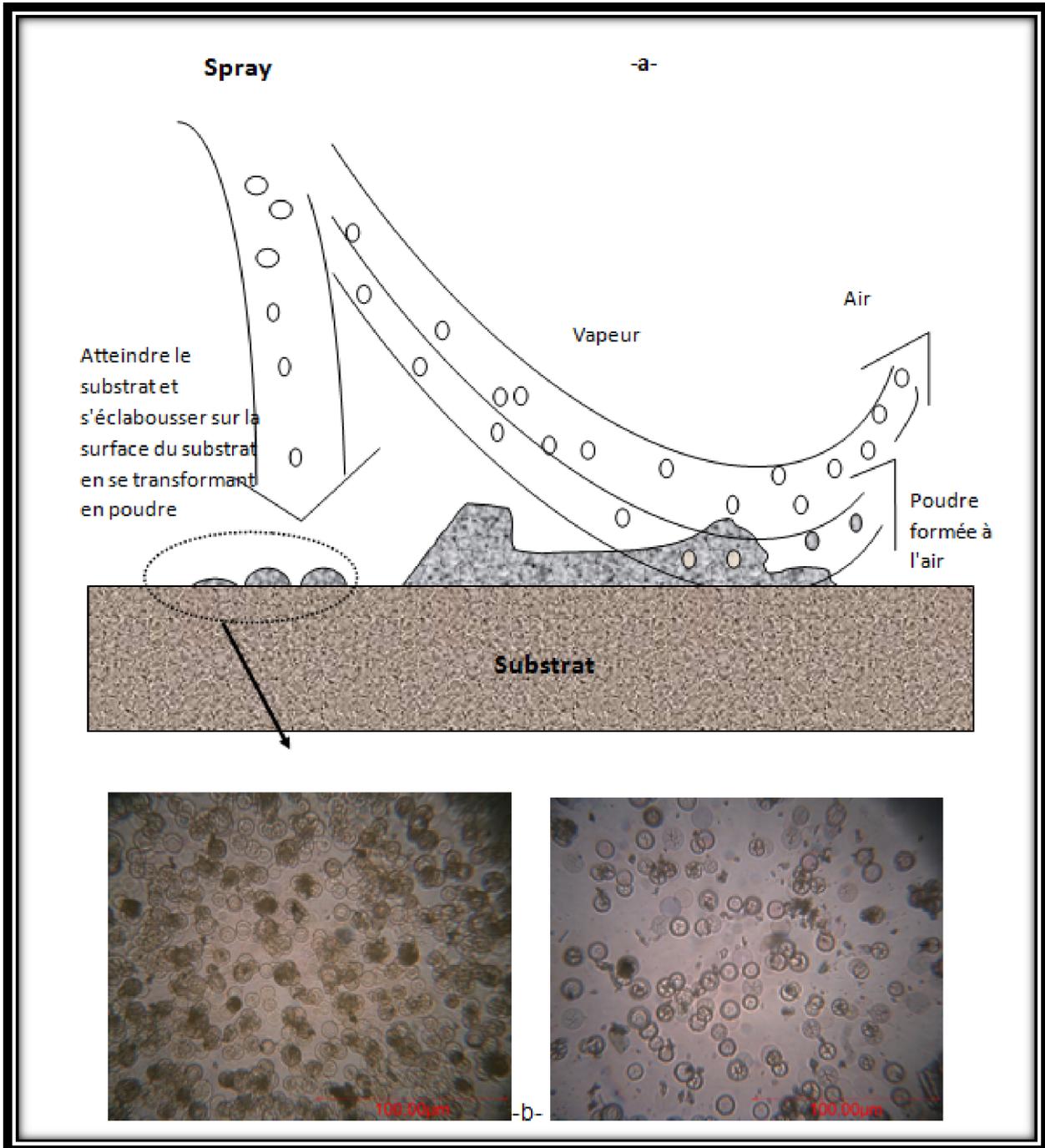


Figure II-10 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux sur l'un de nos échantillons ZnO:Co.

Seifert a décrit le procédé de transport dans le spray pyrolyse par effet corona. Dans ce dernier les gouttelettes entrent dans une décharge de corona et sont transportées dans un champ électrique au substrat [75]. Les forces suivantes ont été prises en compte: les forces de gravitation, Stokes, thermophorétique, électrique et diélectrique. Les calculs ont montré que seulement, les gouttelettes avec un rayon plus de 5 μm contribueront à la formation des films à la température de substrat de 430 °C. Cette valeur dépend de la composition de la solution appliquées et la température de dépôt. Le solvant est vaporisé dans les plus petites gouttelettes qui mèneront par conséquent à la formation de poudre. Cependant, les auteurs n'ont pas considéré la formation de particules creuses pendant le transport de l'aérosol. Les gouttelettes d'aérosol connaissent une évaporation du solvant pendant le transport au substrat. Ceci mène à une réduction de la taille de la gouttelette et au développement d'un gradient de concentration dans la gouttelette. Le précurseur se précipite sur la surface de la gouttelette, quand la concentration à la surface dépasse la limite de la solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et la diffusion lente du soluté. Ceci a pour conséquence la formation d'une croûte poreuse qui conduit plus tard à la formation de poudres poreuses, qui sont indésirables parce qu'elles augmentent la rugosité du film.

Yu et Liao ont développé un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de l'aérosol avant la formation d'une croûte solide [76]. Le transfert de masse, du moment, de la température en dehors et autour de la gouttelette aussi bien que les effets de précipitation du précurseur ont été pris en considération. Les interactions entre les gouttelettes ont été ignorées. Des augmentations rapides de températures des gouttelettes ont été observées au début de l'évaporation et au moment où la précipitation du précurseur sur la surface de la gouttelette commence. Cette augmentation de la température est due à la chaleur émise lors de la précipitation. Au début de ce processus, le taux d'évaporation atteint très rapidement son maximum, puis il diminue jusqu'à ce que la précipitation ait lieu. Ce taux augmente une nouvelle fois simultanément avec la température de la gouttelette quand la précipitation commence. L'augmentation de la température du gaz provoque un gradient de concentration brusque à l'intérieur de la gouttelette. Les effets de l'humidité du gaz ambiant se sont avérés insignifiants. Lenggoro et al, ont étudié la production de poudre par spray pyrolyse en utilisant un réacteur d'aérosol à écoulement laminaire à gradient de température [77].

Ils ont présenté des résultats de calculs concernant le taux d'évaporation et le changement de la concentration du précurseur dans les gouttelettes. Les résultats de la simulation numérique étaient

en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations ont indiqué que les particules solides peuvent être formées quand:

- la température du réacteur est basse et constante.
- Distribuées d'une façon non homogène, quand la concentration de la solution du précurseur est élevée et le débit du gaz porteur est bas.

Des particules creuses sont formées quand les gouttelettes sont grandes et la concentration du nombre de gouttelettes est faible. De plus, les petites gouttelettes produisent des particules pleines parce que la distance de diffusion du soluté est courte, ce qui mène à une distribution plus uniforme de la concentration dans la gouttelette. L'augmentation du nombre de gouttelettes a pour conséquence une plus grande concentration de la vapeur du solvant dans le gaz porteur. Par conséquent, le taux d'évaporation diminue et la précipitation est retardée. C'est pourquoi, une augmentation du nombre de gouttelettes diminue la probabilité des particules creuses.

Oh et Kim ont étudié le comportement d'une gouttelette évaporée dans un domaine non isotherme [78]. Une solution alcoolique du tetraethoxyde de titane a été pulvérisée par un nébuliseur ultrasonique. L'azote a été employé en tant que gaz porteur. Les profils d'écoulement et de température du gaz porteur ont été calculés, ensuite le mouvement et l'évaporation des gouttelettes ont été numériquement simulés. Des mesures du rendement de dépôt et de la distribution d'épaisseur du film ont été comparées aux trajectoires calculées des particules. Les comparaisons ont prouvé que le rendement de dépôt et la surface revêtue augmentent avec la quantité de la solution pulvérisée et le débit du gaz porteur, mais diminuent avec la distance bec-substrat.

➤ **Décomposition du précurseur:**

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition dusel.

Beaucoup de modèles existent pour expliquer la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [79]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure II-11). A température élevée (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit. Encore à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant d'atteindre les substrats. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. A température plus élevée (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides pleines sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

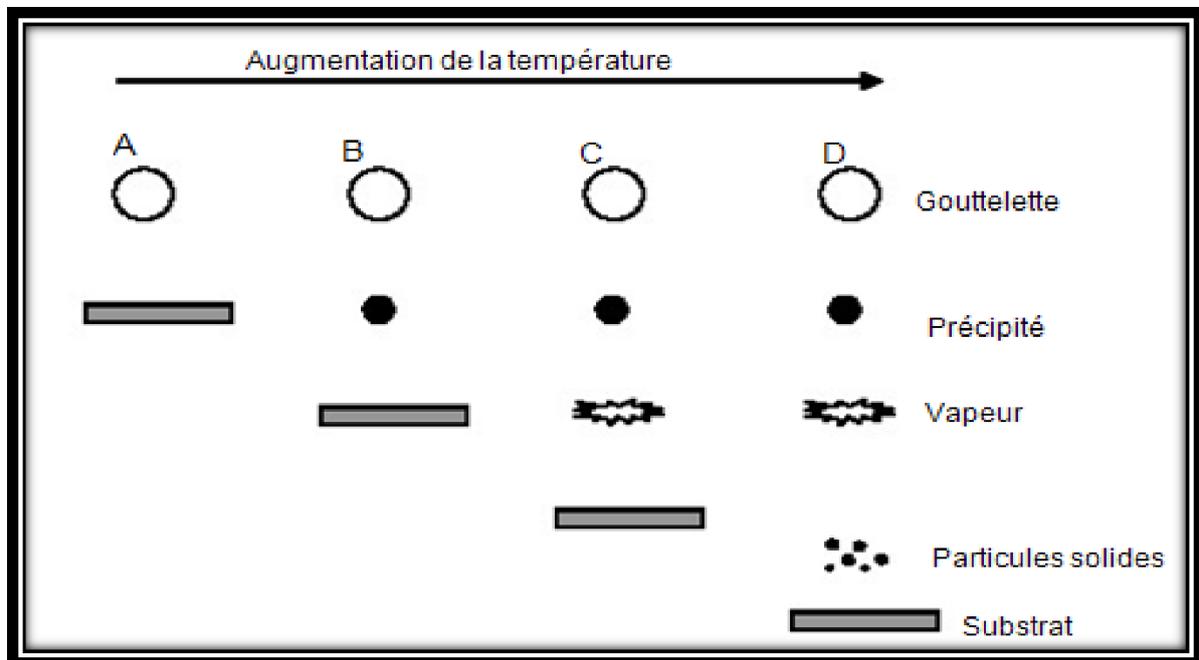


Figure II-11 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.

Les auteurs proposent que les processus A et D mènent aux films rugueux et non adhérents. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à de basses températures (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation de films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit que la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit que le sel du précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

Chen et al, ont étudié les corrélations entre la morphologie des films et les paramètres de dépôt [53]. Les films ont été déposés en utilisant le procédé spray à jet conique. Il a été conclu que la

morphologie du film déposé par ESD est déterminé par la taille de gouttelettes., la température du dépôt, le taux de gouttelettes, qui s'étale sur le substrat et la chimie de la solution. La température de substrat a été indiquée comme le paramètre le plus important. La concentration de la solution a une faible influence sur la morphologie du film.

Souvent le mécanisme de CVD est assumé pour la formation de films denses. Cependant, la formation des films à partir des nitrates non-volatile, les basses températures de dépôt et les taches sur la surface des films conduisent à un procédé CVD. Matzusaki et al, ont préparé des films de YSZ (yttria-stabilised zirconia oxide) en utilisant de l'octylates de zirconium et l'acétyle de l'yttrium volatiles comme précurseur à des températures de substrat exceptionnellement élevées de 600 à 750°C [80]. Deux réactions possibles pour la croissance de films ont été considérées, à savoir l'arrivée des précurseurs à la surface du substrat dans un état liquide ensuite ils se pyrolysent, ou les gouttelettes se transforment en vapeurs et forment le film par procédé CVD. Afin de choisir le mécanisme de croissance, le taux d'yttrium dans le film a été mesuré par la fluorescence X. Le même taux d'yttrium dans la solution de précurseur et dans le film déposé a été mesuré. En outre aucune dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film n'a été observée. Ces deux faits sont en contradiction avec un mécanisme CVD. Les pressions de vapeur des acétylates d'yttrium et de zirconium sont différentes, et donc des taux différents d'yttrium sont prévus dans le film et dans la solution. Puisque la pression de vapeur change avec la température, également une dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film est prévue. Comme ce n'était pas le cas, ils ont proposé un mécanisme de dépôt sans caractère CVD.

➤ *Préparation de nos échantillons*

Dans ce travail, nous avons essayé d'optimiser les conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique d'échantillons d'oxyde de zinc dopé au Cobalt.

➤ *Substrats utilisés:*

Nos échantillons ont été déposés sur deux genres de substrats différents, le verre et le silicium poli une face (100).

- Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente

avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

- Les substrats de silicium ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge, XRD et la spectroscopie de diffusion Raman.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propriété du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de poussière et de graisse et s'assurer que la surface du substrat ne comporte pas de défauts (planéité, rayures). Ces conditions sont indispensables pour avoir une bonne adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont nettoyés par bains d'ultrason, selon les étapes suivantes:

- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène (rinçage à l'eau distillée 5 minutes).
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone (rinçage à l'eau distillé 5 minutes).
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol (rinçage à l'eau distillée 5 minutes).
- Séchage avec du papier Joseph.
- **Préparation de la solution:**

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures de métaux ...etc.) sont dissous dans le méthanol selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.3M/L). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé deux séries de couches minces dopées cobalt (en annexe nous avons aussi procédé au dopage par l'étain). Les conditions de préparation des couches sont présentées dans les tableaux II.1. L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée par l'équipe C2MO : Conception et Modélisation de Matériaux pour l'Optoélectronique au laboratoire de Génie Physique, université Ibn Khaldoun,

Tiaret. Pour plus de détails, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

➤ Acétate de zinc:



Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique.

La formule moléculaire : $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Formule Wt. 219.50. Etat physique: Solide. Masse moléculaire: 209.38 (g/mole). Densité : 1.735 g/ml à 20°C. Point de fusion: 237°C.

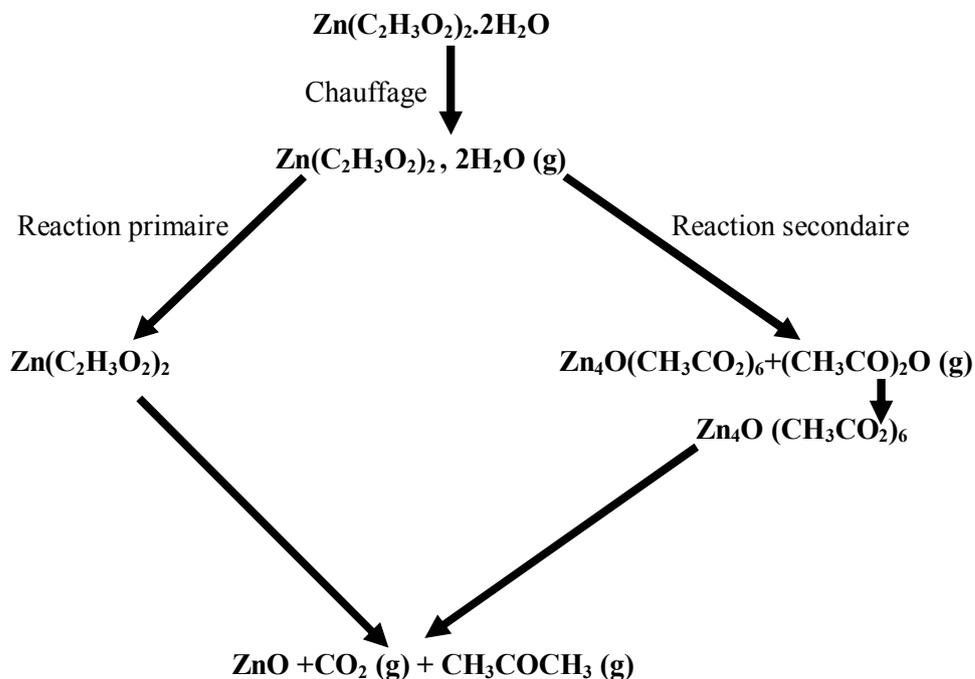
➤ Les dopants nous avons utilisé :

- Chlorure de cobalt et l'acétate de cobalt tétra hydraté $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- Chlorure d'étain (Etude en annexe 1).

➤ Réactions chimiques sur le substrat :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (250-500°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. La décomposition thermique d'un

composé volatil qui est dans notre cas l'acétate de zinc dihydrate produisant le ZnO, se fait selon la réaction suivante:



Dopage au cobalt

C _{Co} (at%)	T _S (°C)	C _{ZnO} (Mole/Litre)	Td (min)
0	350	0.3	6
1			
3			
5			
7			
9			

Références:

- [1] Ph. Lami et Y. Pauleau, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* 135 (1988) 980.
- [2] B. Grolleau, *Le vide, les couches minces* 204 (1980).
- [3] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49.
- [4] Hu, W.S., Z.G. Liu, J. Sun, S.N. Zhu, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(6) (1997) 853-857.
- [5] D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W.L. Mc, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 619.
- [6] M. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (1998) 1389.
- [7] D. Bchisey, G.K. Hubler, *Pulsed laser Deposition of Thin films*, Wiley (1994).
- [8] Nakamura, T., H. Minoura, and H. Muto, *Thin Solid Films*, 405 (2002) 109-116.
- [9] Ohshima, T., T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen, et al., *Thin Solid Films*, 435(1-2) (2003) 49-55.
- [10] Zhao, J.-L., X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, et al., *Journal of Crystal Growth*, 276(3-4) (2005) 507-512.
- [11] Kim, G.H., B.D. Ahn, D.L. Kim, K.H. Jung, et al. in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2007.
- [12] Sun, Y., G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, *Chemical Physics Letters*, 396(1-3) (2004) 21-26.
- [13] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.
- [14] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [15] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol., A* 21 (4) (2003) 1404
- [16] J. Ma, F. Ji, D.H. Zhang, L.L. Ma, S.Y. Li, *Thin Solid Films*, 357 (1999) 98.
- [17] A.A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys*, 81 (2003) 56.
- [18] McClanahan E.D., Laegreid N., "Sputtering by particle bombardment III", Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339.
- [19] Maissel L., Glang R., "Handbook of thin film technology". New York: McGraw-Hill, 1970.
- [20] Bessot J.J., "Dépôts par pulvérisation cathodique", *Technique de l'Ingénieur*, (1985), Vol.

M 7, Chap. 1657, pp. 1.

- [21] Choi, W.S., E.J. Kim, S.G. Seong, Y.S. Kim, et al., *Vacuum*, 83(5) (2009) 878-882.
- [22] Subrahmanyam, A. and U.K. Barik, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(5) (2005) 817-822.
- [23] Sahu, D.R., S.-Y. Lin, and J.-L. Huang, *Applied Surface Science*, 253(11) (2007) 4886-4890.
- [24] Gao, P. and Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 106(49) (2002)12653-12658.
- [25] Wu, J.M., H.C. Shih, W.T. Wu, Y.K. Tseng, et al., *Journal of Crystal Growth*, 281(2-4) (2005) 384-390.
- [26] Greyson, E.C., Y. Babayan, and T.W. Odom, *Advanced Materials*, 16(15 SPEC. ISS.) (2004) 1348-1352.
- [27] Song, J.H., X.D. Wang, E. Riedo, and Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005. 109(20) 9869-9872.
- [28] Wang, Z.L., J. Chennupati, and P. Stephen, *Thin Films and Nanostructures*. Elsevier Science Ltd: Oxford. (2006) 339-370.
- [29] Robbie, K., L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, et al., *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*,13(3) (1995)1032-1035.
- [30] Kennedy, S.R., M.J. Brett, O. Toader, and S. John, *Nano Letters*, 2(1) (2002) 59- 62.
- [31] Tait, R.N., T. Smy, and M.J. Brett, *Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films*. *Thin Solid Films*, 226(2) (1993) 196-201.
- [32] Hawkeye, M.M. and M.J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 25(5) (2007)1317-1335.
- [33] Sit, J.C., D. Vick, K. Robbie, and M.J. Brett, *Journal of Materials Research*, 1999. 14(4) 1197-1199.
- [34] Dick, B., M.J. Brett, T.J. Smy, M.R. Freeman, et al., *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 18(4 II) (2000) 1838- 1844.
- [35] Niesen, T.P. and M.R. De Guire, *Journal of Electroceramics*, 6(3) (2001)169-207.
- [36] Vayssieres, L., K. Keis, S.E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* 105(17) (2001) 3350-3352.
- [37] Greene, L.E., B.D. Yuhua, M. Law, D. Zitoun, et al., *Inorg. Chem.*, 45(19) (2006) 7535-7543.
- [38] Lin, C.-C., H.-P. Chen, and S.-Y. Chen, *Chemical Physics Letters*, 404(1-3) (2005) 30-34.
- [39] Yan, X., Z. Li, R. Chen, and W. Gao, *Crystal Growth and Design*, 8(7) (2008) 2406-2410.
- [40] Cheng, J.P., Z.M. Liao, D. Shi, F. Liu, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2) (2009) 741-746.

- [41] Cao, X., H. Zeng, M. Wang, X. Xu, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 112(14) (2008) 5267-5270.
- [42] Kuo, C.L., T.J. Kuo, and M.H. Huang, *Journal of Physical Chemistry B* 109(43) (2005) 20115-20121.
- [43] Elias, J., R. Tena-Zaera, G.Y. Wang, and C. Lévy-Clément, *Chemistry of Materials*, 20(21) (2008) 6633-6637.
- [44] Xi, Y.Y., Y.F. Hsu, A.B. Djurisic, and W.K. Chan, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9) (2008) D595-D598.
- [45] Ju, M., Q. Li, J. Gu, R. Xu, et al., *Materials Letters*, 2010. 64(5) 643-645.
- [46] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.*(1998) L 288–L 290.
- [47] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000 1156. *IEEE* (1991).
- [48] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [49] J.M.Mochel , US Patent 2, 564 (1951) 707.
- [50] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) 84.
- [51] A.R.Belkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, et al, *Philips Journal of Research*, 50 (3-4) (1996) 365.
- [52] S.P.S.Arya and H.E. Hitermman, *Thin solid film* 193(1-2) (1990) 841.
- [53] C.H. Chen, E.M. Kleder et al, *J. Mater. Chem*, 6(5) (1996) 765.
- [54] H.H. Afify, S.A. Nasser and S.E. Demian, *J.Mater.Sci: Materials in Electronics*, 2(3) (1991) 152.
- [55] S. Mirzapur, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, *J.Mater.Sci.*, 29(3) (1994) 700.
- [56] N.H.J. Stelzer and J. Schounman, *J. Mater. Synth. Process.*, 4(6) (1996) 429.
- [57] C.H. Chen, E.M. Kleder and J. . Schounman, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1439.
- [58] M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I.Yagi et al, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2099.
- [59] H.Gourari, M. Lumbreas, R. Van Landschoot and J. Schounman, *Sensors and Actuators B*, 47(1-3) (1998) 189.
- [60] H.Gourari, M. Lumbreas, R. Van Landschoot and J. Schounman, *Sensors and Actuators B*, 58(1-3) (1999) 365.
- [61] F. Caillaud, A. Smith, and J.F. Baumard, *J. American. Ceram. Soc.*, 76(4) (1993) 998.

- [62] H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, *Jpn. J. Appl. Phys*, 19(3) (1980) 513.
- [63] V. Vasu and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films*, 193(1-2) (1990) 973.
- [64] S.Kim, K.H.Choi, J.H.Eun, H.J.Kim and C.S. Hwang , *Thin Solid Films*, 377 (2000) 694.
- [65] A.A.Rizkalla and A.H. Lefebvre, *J.Eng.Power*, 97(2) (1975) 173.
- [66] C.M. Lampkin, *Prog. Cryst. Growth. Charct. Mater*, 1(4) (1979) 405.
- [67] R. Rajan and A.B. Pandit, *Ultrasonics*, 39(4) (2001) 235.
- [68] A.M.Ganan-Calvo, J.Davila and A. Barrero *J. Aerosol Sci* , 28(2) (1997) 249.
- [69] C. Pantano, A.M.Ganan-Calvo and A. Barrero *J. Aerosol Sci* , 25(6) (1994) 1065.
- [70] F.R.S Rayleigh, *Phil. Mag*, 3(2) (1882) 184.
- [71] J. Zeleny, *Phys. Rev*, 3(2) (1914) 69.
- [72] J.M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci* , 25(6) (1994) 1005.
- [73] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, 25(2) (1990) 165.
- [74] W.M.Sears and M.A.Gee, *Thin Solid Films*, 165(1) (1988) 265.
- [75] W. Siefert, *Thin Solids Films*, 120(4) (1984) 267.
- [76] H.F. Yu and W.H. Liao, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 41(8-9) (1998) 993.
- [77] I.W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden, and K. Okuyuma , *J. Mater. Res*, 15(3) (2000) 733.
- [78] E.K. Oh and S.G. Kim, *J. Aerosol Sci* , 27(8) (1996) 1143.
- [79] J.C. Viguie and J. Spitz, *J. Electrochem.Soc*, 122(4) (1975) 585.
- [80] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma and I. Yasuda, *Thin Solid Films*, 340(1-2) (1999) 72.

Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

I- PROFILOMETRIE :

La profilométrie est une technique simple qui permet d'obtenir assez rapidement l'épaisseur des couches, même pour des épaisseurs de quelques nanomètres.

Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidion de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude 0 est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche.

La figure III-1 représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe diamant de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.

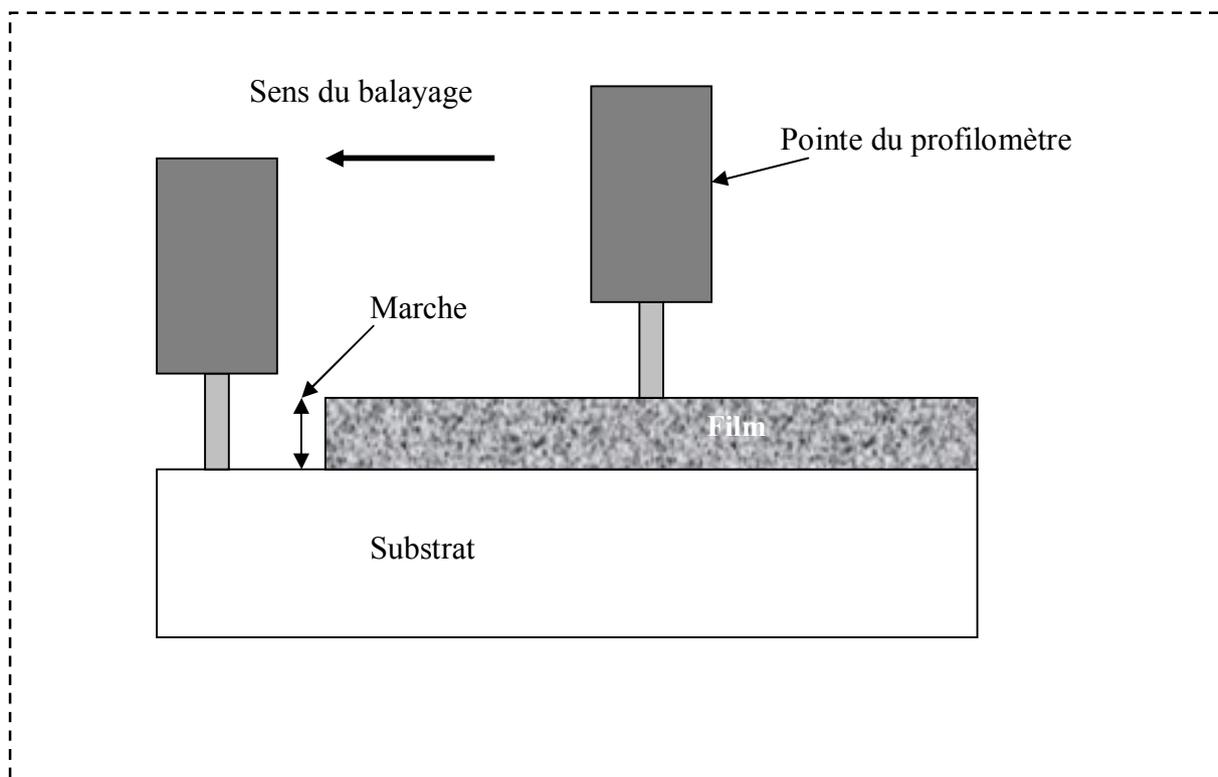


Figure III-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

II- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Sous l'effet d'analyse du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont vibrer à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibrations en nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

1- Traitement des spectres infrarouge :

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier : Brucker Vector 33 sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (voir le schéma de principe sur la figure III-2).

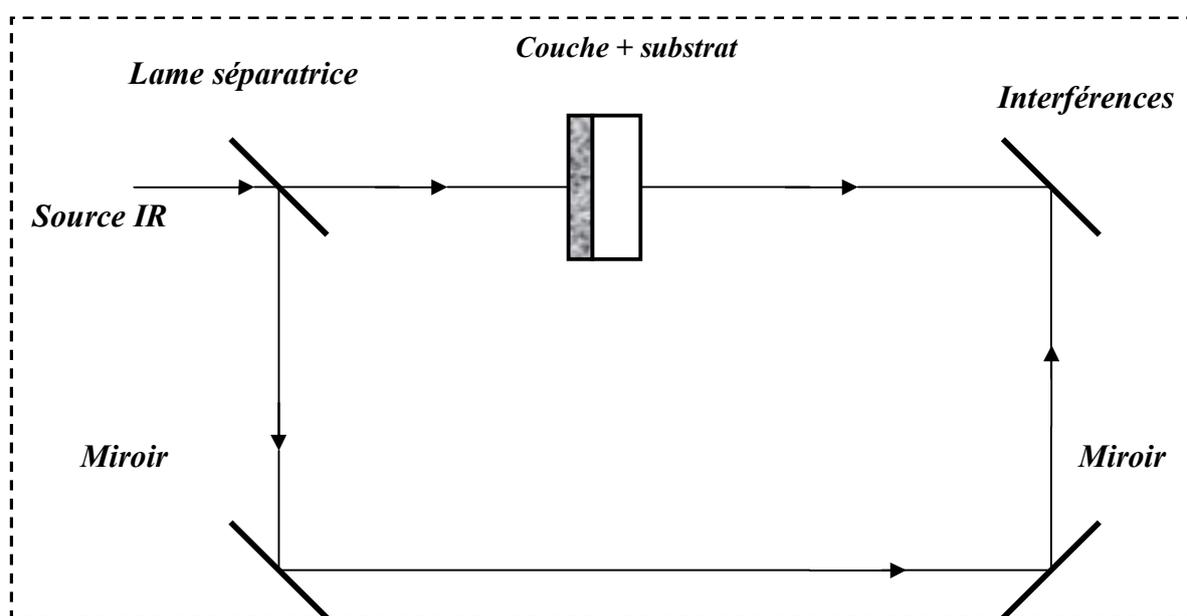


Figure III-2 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge.

Dans le cas des faibles absorptions, la transmission mesurée s'écrit sous la forme d'un produit d'un terme représentant l'absorption de la couche par un terme (T_0) :

$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

Où T_0 est de la forme :

$$T_0 = \frac{1}{A + B \cos\left(\frac{4\pi d}{\lambda}\right)} ; \text{correspondant à } \alpha = 0$$

Et où A et B représentent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et ne dépendent que des indices du substrat et de la couche. Ces oscillations sont dues à des franges d'interférences résultant des réflexions internes multiples à l'intérieur du substrat, mais également des réflexions à l'interface substrat/film. Du spectre de transmission infrarouge de la couche (voir un exemple sur la figure III-3), on peut donc extraire le coefficient d'absorption α :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \text{ d étant l'épaisseur de la couche,}$$

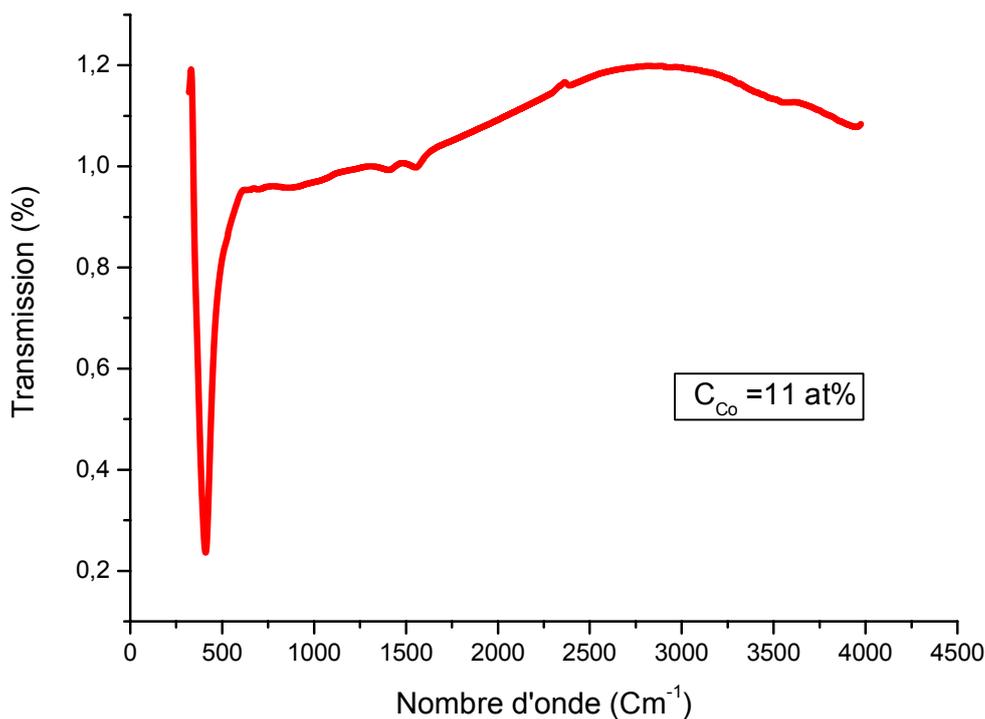


Figure III-3: Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons.

Le calcul du coefficient d'absorption α passe d'abord par la détermination de T_0 . La détermination de T_0 est très importante pour le calcul de α , car on peut faire des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de α si T_0 n'est pas correctement déterminé [1]. Pour cela on repère sur le

spectre une zone d'absorption. On sélectionne autour de cette zone les parties du spectre, ne correspondant à aucune absorption. Un ajustement mathématique se fait en utilisant le développement limité au troisième ordre de la fonction $T_0 = A_1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3$. Une fois T_0 obtenue, appelée aussi ligne de base, on calcule alors le spectre d'absorption infrarouge.

III- MESURES DE DIFFRACTION DES RAYONS X :

La diffraction des rayons X (DRX) permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. Cependant cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. La figure III-4, représente le schéma de principe du dispositif expérimental que nous avons utilisé en mode Θ - 2Θ . Dans cette géométrie de balayage symétrique, les rotations de l'échantillon et du détecteur sont couplées : l'angle d'incidence Θ (entre le rayonnement et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence (entre la surface de l'échantillon et le détecteur).

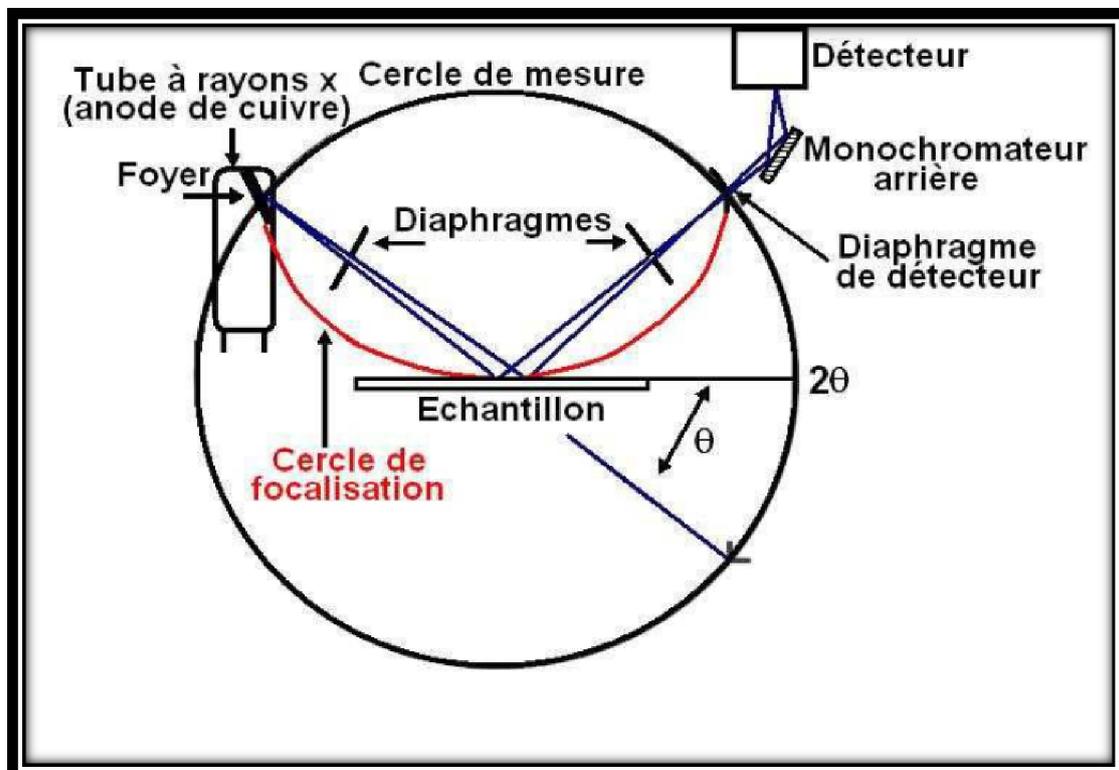


Figure III-4: schéma de principe du dispositif expérimental.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de *diffraction*. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme » ou spectre de diffraction. Nous présentons sur la figure III-5 un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.

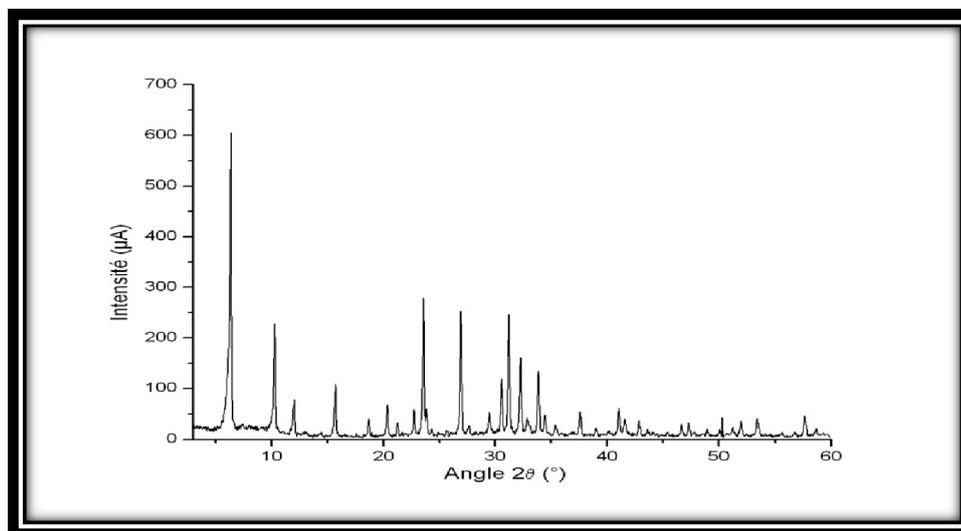


Figure III-5: Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la 'diffusion élastique', ou 'diffusion Reyleigh'. Dans la diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie et la même longueur d'onde (figure III-6).

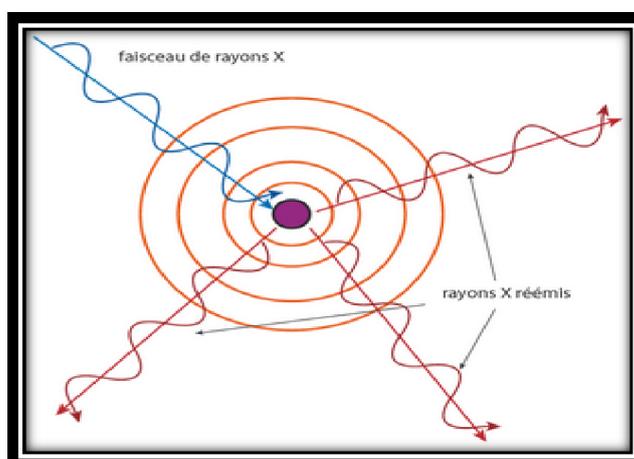


Figure III-6: Diffusion élastique

Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e. placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences forment le phénomène de diffraction (figure III-7) :

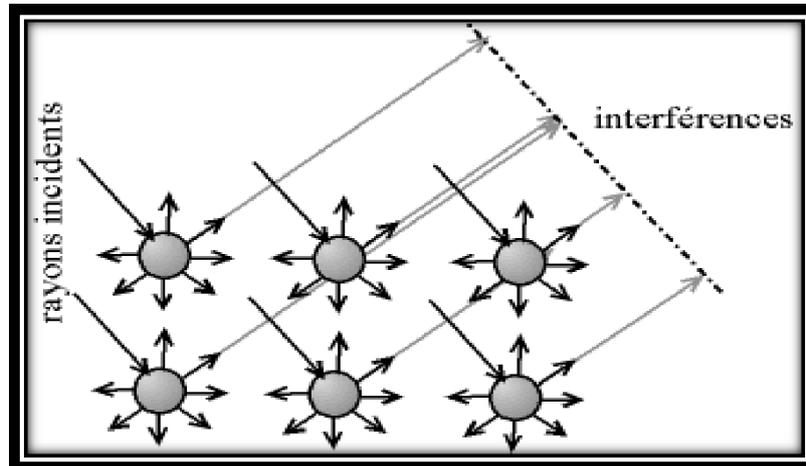


Figure III-7 : Interférence des ondes diffusées- phénomène de diffraction.

Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffratogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X, c'est la ligne de fond du signal (figure III-8).

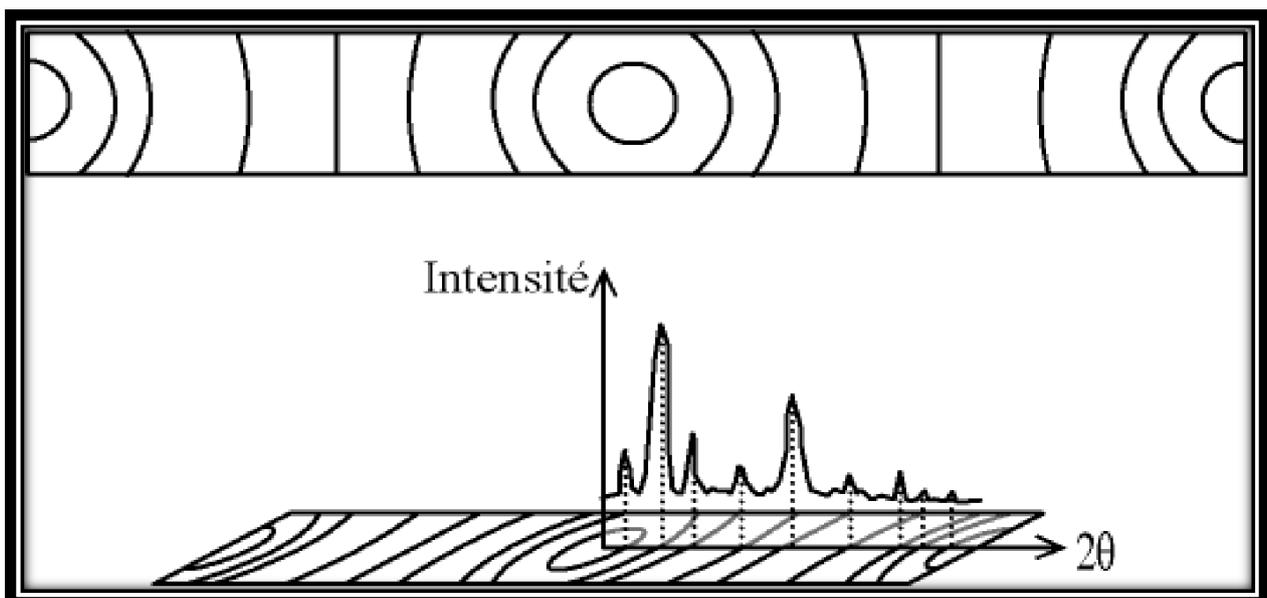


Figure III-8 : Cliché de Debye-Sherrer – rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$.

Loi de Bragg :

Si on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », λ est longueur d'onde des rayons X et d est la distance inter-réticulaire (figure III-9).

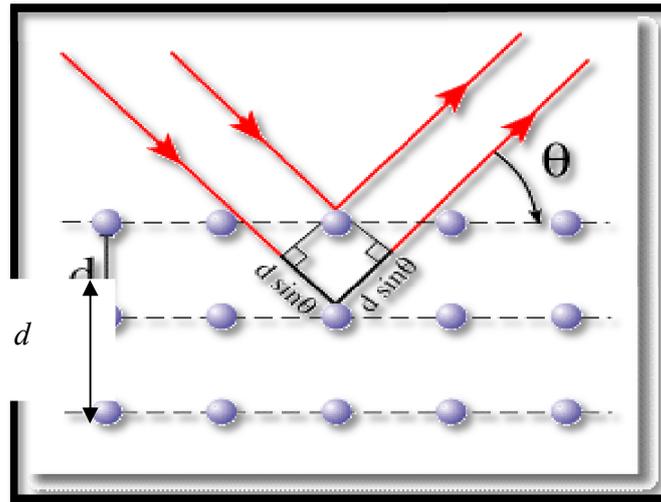


Figure III-9 : Loi de Bragg.

Par la loi de Bragg, on peut associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'*indexation des pics* (figure III-10).

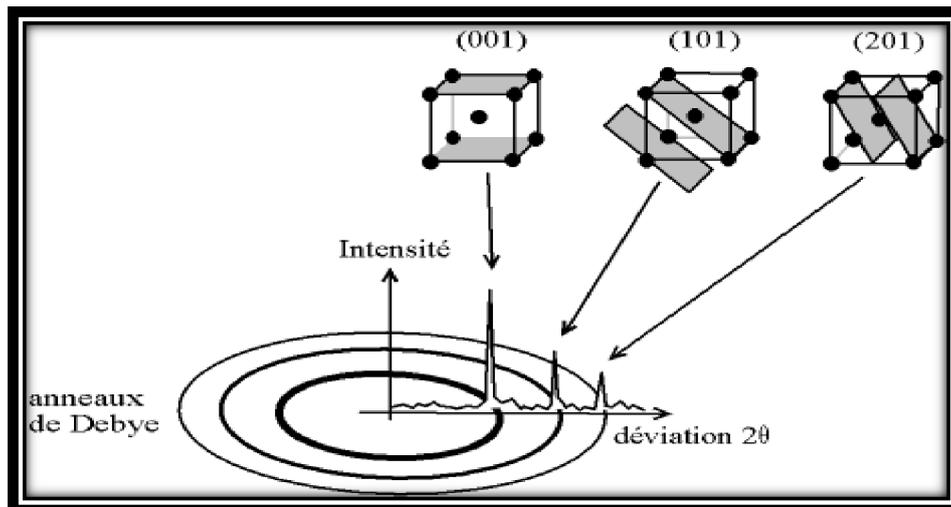


Figure III-10 : Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

L'orientation préférentielle de l'échantillon est estimée en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celle de l'échantillon de référence en poudre.

Les diagrammes de l'intensité diffractée en fonction de l'angle Θ donnent aussi des informations sur la taille moyenne des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer. Pour cela, on mesure la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (*full width at half maximum FWHM*) B . La valeur de B permet de calculer la taille moyenne L des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

Avec L (en Å) et λ la longueur d'onde des rayons X de la raie $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5418$ Å), k est un facteur de forme qui vaut : 1 si l'on utilise la largeur intégrale ; Scherrer a en effet utilisé la largeur intégrale pour établir sa formule : 0.89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur ; c'est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic « typique » ; on utilise la valeur arrondie 0.9.

La méthode d'analyse classique par les rayons X fait intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. Il est donc préférable pour les échantillons en couches minces, d'utiliser une configuration de diffraction aux petits angles, c'est-à-dire sous incidence rasante. En effet, contrairement au montage classique, l'angle d'incidence entre le rayonnement X et le plan de l'échantillon est constant et faible (0.1 à 3°) ce qui permet de limiter la pénétration des rayons X. Dans cette configuration, seul le détecteur se déplace.

Pour les mesures sur nos échantillons, nous avons utilisé le dispositif expérimental Philips X-Pert MRD avec la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418$ Å). Les films ont été mesurés par un pas de 0.02° avec la configuration 2Θ , variant de 20° à 80° .

IV - SPECTROPHOTOMETRIE UV-Vis-NIR :

1- Transmission et constantes optiques :

L'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α optique ainsi que l'épaisseur d d'une couche mince peuvent être déterminés à partir des mesures de transmission optique de la couche déposée sur un substrat transparent (ex : dans notre cas le quartz).

1-1- Principe de la méthode :

Les couches destinées aux mesures de transmission optique sont déposées sur un substrat de quartz. Les spectres de transmission sont enregistrés avec un spectrophotomètre 5E Varian à double faisceau permettant de parcourir une gamme spectrale allant de 180 nm à 3300 nm. L'appareil fonctionne en mode double faisceaux : un faisceau de référence dans lequel est disposé un substrat de quartz nu et un faisceau pour l'échantillon. Le pourcentage de transmission de la couche est alors égal au rapport de la transmission mesurée en s'affranchissant de l'ensemble couche+substrat et de celle du substrat nu. Ainsi les spectres obtenus seront corrigés de l'absorption dans le substrat.

1-2- Traitement des spectres de transmission :

Pour traiter ces spectres, nous nous baserons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [10]. La figure III-11 montre le spectre de transmission d'une couche de ZnO dopée cobalt à 9 at%.

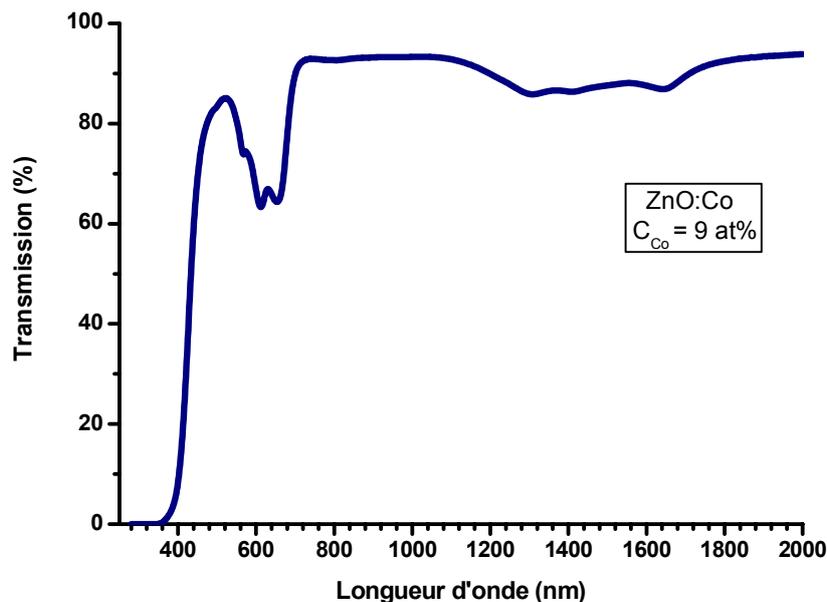


Figure III-11 : Spectre typique de transmission optique.

Sur ce spectre on distingue deux régions :

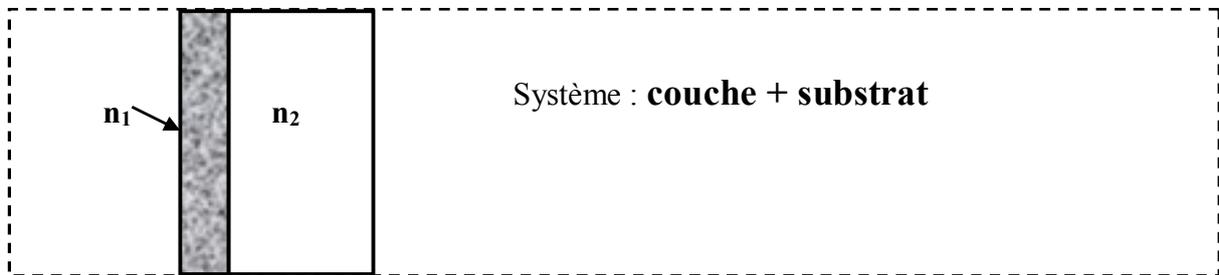
- i- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs presque constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.

- ii- Une région où l'absorption devient de plus en plus grande, ce qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance.

Dans notre cas, l'échantillon est assimilé à une couche mince semi transparente d'épaisseur d déposée sur un substrat épais transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant baigné dans l'air. Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + ik$ où n est l'indice de réfraction réel et k l'indice d'extinction, qui est relié au coefficient d'absorption optique par la relation $\alpha = 4\pi k / \lambda$. L'expression de la transmission du film dans la région de faible absorption s'écrit :

$$T_{film} = \frac{A' e^{-\alpha d}}{B - C \cos x e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d}} \quad (\text{III-1})$$

Où $A' = 8n_1^2(n_2^2 + 1)$, $B = (1 + n_1)^3(n_1 + n_2^2)$, $C = 2(1 - n_1^2)(n_2^2 - n_1^2)$, $D = (n_1 - 1)^3(n_1 - n_2^2)$ et $x = 4\pi n_1 d / \lambda$.



L'équation se réduit alors dans la région de plus forte absorption à :

$$T_{film} = \frac{A'}{B} e^{-\alpha d} \quad (\text{III-2})$$

Cette dernière relation est valable à condition que l'indice d'extinction k_1 soit très faible devant l'indice de réfraction n_1 , ce qui est justifié pour nos couches dans le domaine spectral considéré. Grâce à ces deux expressions, on pourra traiter avec des approximations convenables la zone de la transparence et la zone de forte absorption des spectres obtenus.

Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur :

Les extrema des franges d'interférences apparaissent à des longueurs d'onde telles que :

$$n_1 d = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{pour un maximum ;}$$

$$n_1 d = (2m + 1) \frac{\lambda}{10} \quad \text{pour un minimum}$$

Où m représente l'ordre d'interférence. Pour déterminer l'ordre du premier maximum, on repère les positions de deux extrema successifs en supposant le produit $n_1 d$ sensiblement constant (la dispersion de l'indice étant faible dans cette zone). La différence est égale à $\frac{3\lambda_m}{2(\lambda_M - \lambda_m)}$ (avec

$\lambda_M > \lambda_m$) nous permet de remonter à l'ordre m du maximum pris en compte et de déterminer ainsi l'ordre de chacun des extrema du spectre. En reprenant l'expression de la transmission établie pour la zone de transparence, on remarque que cette transmission oscille entre deux enveloppes correspondant aux extrema des franges d'interférences (obtenus lorsque $\cos x = \pm 1$). En prenant une valeur sur chacune de ces enveloppes pour une même longueur d'onde (notées T_M et T_m) il vient :

$$(n_1^2)^2 - n_1^2 \left(1 + n_2^2 + \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M}\right) 4n_2\right) + n_2^2 = 0 \quad \text{(III-3)}$$

Il suffit de résoudre cette équation du second degré pour connaître l'indice de la couche.

On peut ainsi déterminer les valeurs de l'indice pour tous les extrema. En utilisant une méthode des moindres carrés, on peut alors ajuster les résultats expérimentaux à l'aide de la relation de dispersion :

$$n(\hbar\omega) = n_0 + n_1' (\hbar\omega - E_0) + n_2' (\hbar\omega - E_0)^2 \quad \text{(III-4)}$$

Où E_0 est l'énergie correspondant à une longueur d'onde $\lambda_0 = 2\mu m$ (transmission correspondant à des réflexions multiples incohérentes dans le film) [10] :

$$T_\alpha = \frac{A' e^{-\alpha d}}{\left[(B - C e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d})(B + C e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d})\right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{(III-5)}$$

Valeur qui sera ajustée sur celle déterminée expérimentalement en prenant la moyenne géométrique des enveloppes inférieure et supérieure des extrema :

$$T_\alpha = \sqrt{T_M T_m} \quad \text{(III-6)}$$

Cet ajustement donne une nouvelle valeur de n_0 et on procède par itérations successives. Le produit $n_1 d$ devront rester constant, on impose ainsi aux paramètres n_1' et n_2' de varier dans le même sens que n_0 , et à l'épaisseur de varier dans le sens inverse :

$$\frac{n_0'}{n_0} = \frac{n_1'}{n_1} = \frac{n_2'}{n_2} = \frac{d_0}{d'} \quad (\text{III-7})$$

De cette manière, l'indice de la couche et son épaisseur, sont déterminés avec une précision avoisinant le pour cent. Nous avons vérifié que la valeur de l'épaisseur déterminée optiquement était en accord avec la valeur obtenue à l'aide d'un profilomètre.

Détermination du coefficient d'absorption optique α :

La transmission dans la zone de plus forte absorption est de la forme $Ke^{-\alpha d}$ où K dépend des indices de réfraction de la couche et du substrat. L'épaisseur de la couche et la dispersion de l'indice ont été déterminées lors de l'analyse de la zone de transparence. L'utilisation de l'extrapolation de l'indice dans la zone de plus forte absorption s'avère justifiée par le fait que la détermination du coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction. On calcul alors K et on détermine α à partir de l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{K}{T_{film}} \right) \quad (\text{III-8})$$

Nous avons utilisé le long de ce travail l'expression qui fait intervenir la transmission et la réflexion :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (\text{III-9})$$

Tauc et al [11], ont montré que dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha(\hbar\omega) = C_{te} |M|^2 \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (\text{III-10})$$

Où $|M|^2$ est le carré des éléments de matrice des transitions supposés constants.

La détermination du coefficient d'absorption optique nous permet de déduire le gap optique suivant deux définitions. La première consiste à déterminer la valeur de l'énergie E_{04} pour laquelle le coefficient d'absorption vaut 10^{-4} cm^{-1} . La deuxième définition consiste à déterminer le gap de

Tauc en faisant l'extrapolation de la partie linéaire de $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\hbar\omega$ jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (voir figure III-10).

NB: $h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda \text{ (Å)}}$

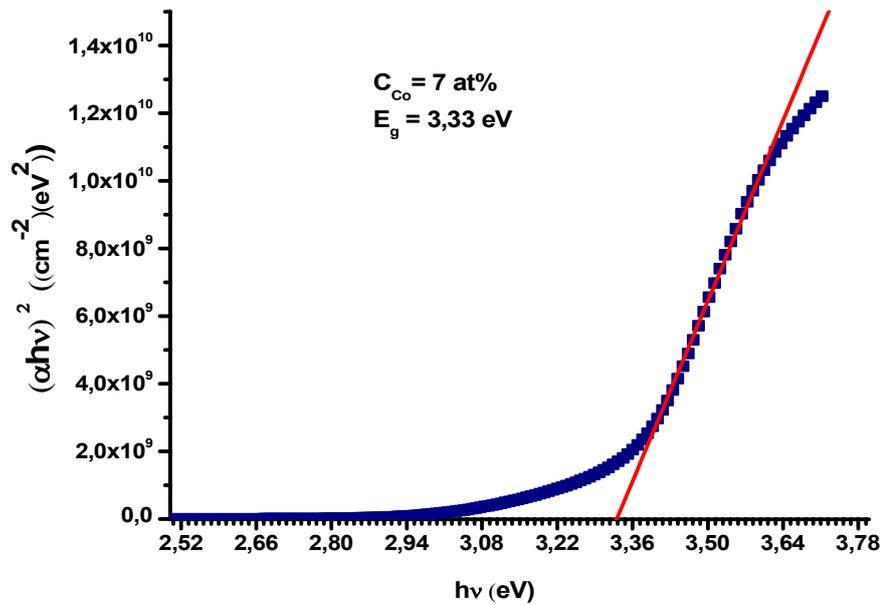


Figure III-12 : Méthode de détermination du gap optique.

Références:

- [1] M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev B 16 (1977) 3556.
- [2] G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik 43, 773. 45 (1927) 442.1927.
- [3] G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [4] C.V. Raman et K.S. Krishnan, Nature 121/3048 (1928) 501.
- [5] W.H.Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer,2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [6] S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2nd ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [7] H.M.Zhong, J.B.Wang, X.S.Chen, Z.F.Li, W.L.Xu and W.Lu, J.Appl.Phys.99 (2006) 103905
- [8] N.O.Dantas, I.Damigo, F.Qu, J.F.R.Cunha, R.S.Silva, K.L.Miranda et al, J.Noncryst.Solids 354 (2008) 4827.
- [9] R.Cusco, E.Alarcon-Liado, E.J.Ibanez, L.Artns, J. Jimenez, B.G.Wang, Phys.Rev.B 75 (2007) 165202
- [10] J. Abelson et G. de Rosny, J. Phys (Paris) 44 (1983) 993.
- [11] R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum, 16 (1983) 1214.

Introduction :

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales et optiques des couches d'oxyde de zinc ZnO dopé cobalt. Cette étude porte d'une part sur les propriétés vibrationnelles caractérisées par la diffraction des rayons X, la spectroscopies d'absorption infrarouge FTIR et d'autre part sur les propriétés optiques analysées par transmission UV-Vis-NIR.

IV-1- Conditions de dépôts des couches minces de ZnO :Co:

Nous avons résumé sur le tableau 1, les principaux paramètres de dépôt. La température des substrats a été fixée à 350 °C ; cette température a été choisie suite à une antérieure étude d'optimisation des conditions de dépôt de ZnO. En effet, cette étude nous a mené à conclure qu'à 350 °C, 5.5 cm de distance substrat- bec sprayeur et 1.68 litre/min comme débit du gaz porteur, la fréquence du transducteur est de 2 MHz; nous obtenons des couches minces de ZnO de très bonnes qualités (adhérence, stabilité chimique,...) [1-3].

C_{Co} (at%)	T_S (°C)	C_{ZnO} (Mole/Litre)	Epaisseurs		T_d (min)
			Substrat en Si (Å)	Substrat en verre (Å)	
0	350	0.3	1340	600	06
1			380	720	
3			710	1150	
5			780	1000	
7			770	825	
9			840	515	

Tableau 1 : Résumé des principaux paramètres de dépôt de nos films de ZnO :Co.

Nous remarquons sur le tableau 1, que les épaisseurs varient entre 380 à 1400 nm ; cela est dû principalement à la distance du bec sprayeur ramenant l'aéro-solution et le gradient de température normal à la surface du substrat induit par la plaque chauffante.

IV-2- Résultats des mesures de diffraction des rayons X:

La figure 1, présente les spectres de diffractions des rayons X en incidence normale des poudres nanostructurées de ZnO dopé cobalt (0, 3,5, 7 et 9 at.%).

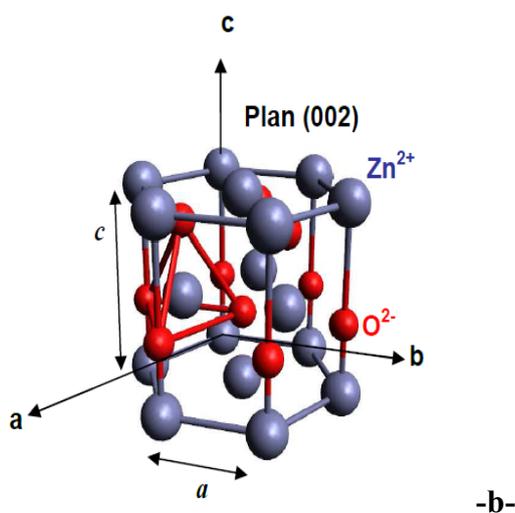
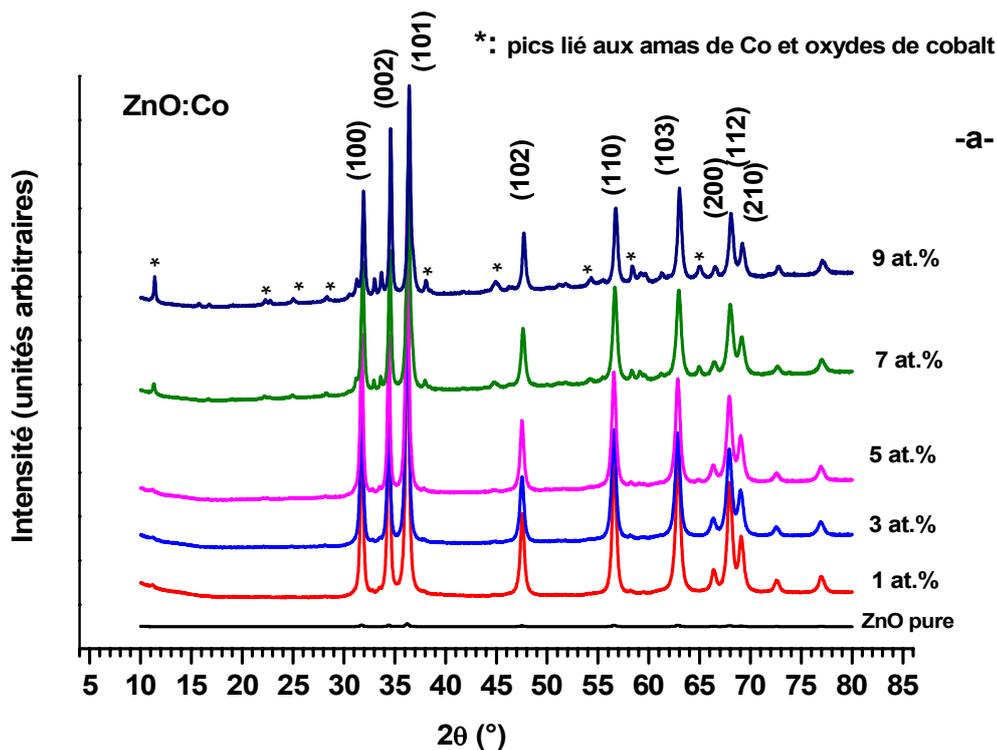


Figure 1 : Spectres de diffraction des rayons X de nos films de ZnO :Co (a). Structure du wurtzite du ZnO (b).

A titre comparatif nous avons présentés les quartes spectres de DRX sur la figure 1. Sur l'ensemble des films, nous n'avons pas observé une orientation préférentielle, mais plutôt trois directions: [002], [100] et [101] avec des intensités variables. Notons qu'à fort pourcentage de dopage, le pic relatif à l'orientation [101], observé autour de 36° , est le plus stable en intensité et reste constant jusqu'à la valeur dopage de 7 at.%. Nous notons aussi que le pic (002) reste constant ; ce résultat découle du fait que le plan [002] qui est parallèle à l'axe c, donc normale à la surface libre de l'échantillon, est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [4]. A faible taux de dopage, on remarque qu'en plus de la direction normale [002], il y'a émergence des pics [100] et [101] qui correspondent à une croissance parallèle à la surface de substrat. Ceci explique que la concentration élevée du dopant favorise une croissance, selon [002], normale à la surface du substrat, mais pour les faibles concentrations la croissance du film se fait, plutôt, de manière tridirectionnelle. Ce résultat montre que la concentration du dopant influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films ZnO.

Nous remarquons clairement sur la figure 1, les caractéristiques de la structure cristalline wurtzite hexagonale du ZnO et cela par les pics intenses (100), (002), (101) ainsi que les pics peut intenses à (102), (110), (103), (200), (112) et (201). Par ailleurs, des signatures liées au cobalt métallique apparaissent à partir de 5 at.% sur les spectres ce qui indique que les ions de cobalt se substituent à ceux du Zn sans vraiment changer la structure wurtzite du ZnO et une fraction du cobalt se forme en amas métallique et en amas d'oxydes de cobalt. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres auteurs [4-9].

Les spectres DRX (figure 1), nous montrent deux pics (002) et (101) plus intenses que les autres, spécialement le pic (002), ce qui nous suggère que (002) est la direction préférentielle de nos films de ZnO :Co.

Les valeurs de l'angle 2θ sur le tableau 2, indiquent bien qu'il n'y a aucun déplacement des pics de diffraction de nos échantillons comparé à celui non dopé (ZnO pure), ce qui suggère qu'aucune variation des paramètres du réseau s'est produite lors de l'augmentation de la concentration de cobalt. En effet, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWMH), varie en fonction du dopage créant ainsi un désordre de la structure du ZnO et aux taux de dopage élevés la FWHM diminue brutalement indiquant la formation d'une structure hexagonale wurtzite à base du dopant (Co-Zn-O). De ce fait, nous remarquerons des tailles de cristallites micrométriques.

Echantillons ZnO dopés N	Indices de Miller (hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	Amplitude	Int. Aera	d _{hkl} (Å)	Paramètre de maille (Å)	
							a (100)	c (002)
0 [*]	(100) (002) (101)	31.766 34.419 36.251	— — —	— — —	— — —	— — —	3.25010	5.20710
1	(100) (002) (101)	31.771 34.426 36.254	0.3429 0.3205 0.3866	39255.08 46807.58 28580.51	14330.66 15968.90 28580.51	0,931 1,613 0,924	3,24958	5,20605
3	(100) (002) (101)	31.760 34.420 36.240	0.3977 0.3670 0.4282	27398.55 26432.39 22950.12	11600.96 10326.04 22950.12	0,931 1,613 0,924	3,25067	5,20693
5	(100) (002) (101)	31.748 34.415 36.234	0.3555 0.3151 0.3934	32981.32 32142.31 57393.68	12480.92 10782.77 24037.72	0,931 1,613 0,924	3,25187	5,20767
7	(100) (002) (101)	31.860 34.526 36.349	0.3451 0.3134 0.4356	26808.31 28100.15 47104.41	9848.75 9375.10 21845.85	0,931 1,611 0,924	3,24073	5,19143
9	(100) (002) (101)	31.944 34.611 36.428	0.2935 0.2606 0.3158	21922.96 33677.05 43211.64	6850.22 9342.58 14527.39	0,931 1,609 0,924	3,23243	5,17907

Tableau 2 : Résumé des valeurs des constantes de réseau de nos films déduites de la déconvolution des spectres de DRX.[*] Acta Crystallogr., Sec. C., volume 45, page 1867, (1989).

La figure 2, présente un exemple de déconvolution en une gaussienne d'un pic du spectre de diffraction des rayons X d'un de nos échantillons de ZnO dopé cobalt.

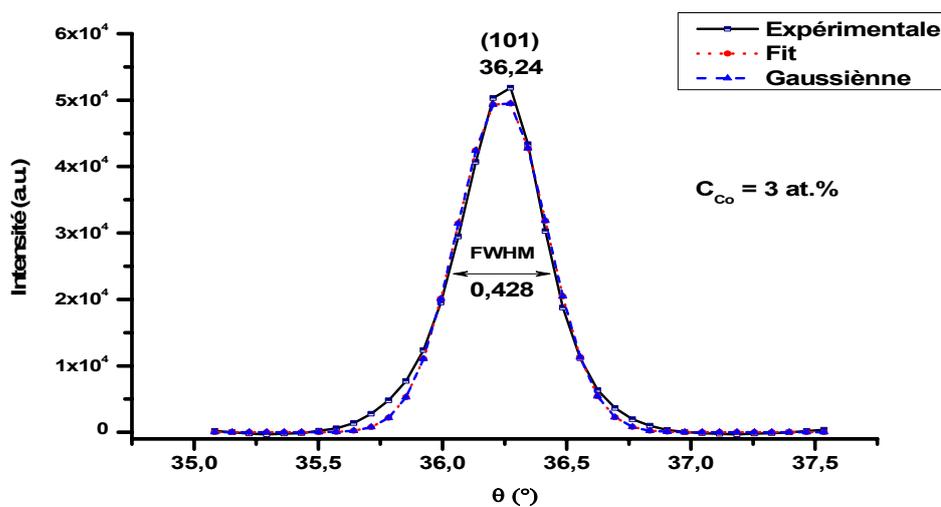


Figure 2 : Exemple de déconvolution du pic (101) du spectre de diffraction des rayons X.

Les paramètres de réseau a et c sont calculés en utilisant les relations suivantes [10]:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(h^2 + hk + \frac{l^2}{(c/a)} \right)} \quad (1)$$

et

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3(a/c)^2} (h^2 + hk + l^2)} \quad (2)$$

Les valeurs calculées, sont résumées sur le tableau 2, l'erreur est estimée de l'ordre de 0.001 Å:

Pattern : 79-2205		Radiation = 1.540600			
ZnO		2th	l	h	k
		31.766	56	1	0
		34.419	42	0	0
Zinc Oxide		36.251	100	1	0
		47.536	21	1	0
		56.591	31	1	1
		62.852	27	1	0
		66.371	4	2	0
		67.942	22	1	1
Lattice : Hexagonal		69.080	11	2	0
S.G. : P63mc (186)		72.560	2	0	0
a = 3.25010		76.953	3	2	0
		81.378	2	1	0
		89.604	7	2	0
c = 5.20710					
	Z = 2				
		Mol. weight = 81.38			
		Volume [CD] = 47.63			
		Dx = 5.674			
		l/lcor = 5.41			

Tableau 3: Fiche ASTM de l'oxyde de zinc purement cristallin massif [11].

Nous remarquerons sur le tableau 2, que les constantes du réseau des films de ZnO dopés sont légèrement inférieures ou égales à celle du ZnO cristallin massif de la fiche ASTM du tableau 3 (voir figure 3). La raison est que le rayon ionique de Co^{2+} (0.58 Å) est plus petit que celui du Zn^{2+} (0.74 Å)

et celui du O^{2-} (1.21 Å). La longueur de a et c décroît avec l'augmentation du dopage. Nous remarquons clairement les signatures dues à la présence du cobalt métallique, ce qui confirme la bonne solubilité du cobalt dans la matrice hôte de ZnO de nos films et qu'une fraction de ce même cobalt à forte concentrations forme des amas de cobalt métallique et d'oxyde de cobalt. La plus importante réflexion des rayons X due aux contributions Co_3O_4 et CoO se situent généralement autour de $2\theta \sim 42 - 43^\circ$; c'est-à-dire au pied du pic intense (101). Dans notre cas la mise en évidence des phases secondaires liées au cobalt est impossible [12].

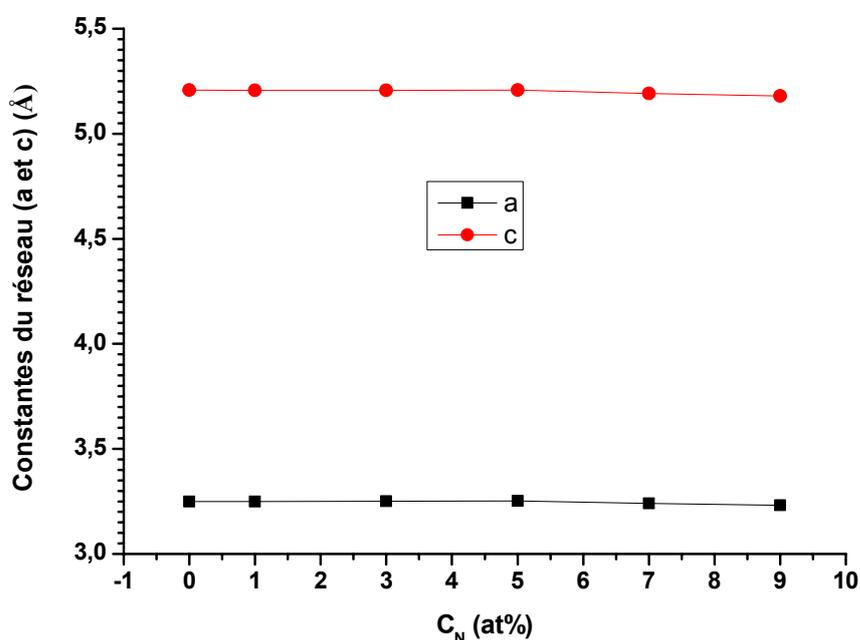


Figure 3 : Variation des constantes a et c du réseau.

La variation de l'intensité des pics liés aux plans (100) et (101) en faveur du pic lié au plan (002) induisant l'orientation préférentielle des microcristaux (002), suggère que la plus grande partie de l'énergie lors du dépôt aide à réduire les contraintes entre les plans du cristal et les réoriente uniformément le long d'une direction uniforme en minimisant l'énergie inter-faciale entre les plans de la structure du réseau du ZnO [13]. La variation des constantes du réseau et le léger déplacement des pics de diffraction indiquent bien le dopage réel ou mixage du dopant avec la matrice hôte du ZnO. Par ailleurs, ce léger déplacement est lié à un état de contraintes dans les matériaux estimés par la relation [14].

$$\sigma(Pa) = -233 \times 10^9 \left(\frac{c_{film} - c_{solide}}{c_{solide}} \right) \quad (3)$$

C_{Co} (at%)	Contraintes (10¹²Pa)
0	-1,21325
1	-1,21301
3	-1,21321
5	-1,21339
7	-1,2096
9	-1,20672

Tableau 4: Valeurs de contraintes calculées à partir des mesures DRX.

Le signe plus (-) des valeurs calculées des contraintes sur le tableau 4, indique que les cristallites sont sous des contraintes de compressives dans tous les cas indépendamment de la teneur en cobalt.

D'une manière générale, la température de dépôt et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à 34°. La présence des contraintes extensives est probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin (les atomes des dopants en position interstitielle...).

L'augmentation de la cristallinité et la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes.

Par ailleurs, nous avons estimé la taille moyenne des grains, à partir des spectres DRX, en utilisant la formule de Scherrer [15]:

$$D(nm) = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

Echantillons ZnO dopés N	Indices de Miller (hkl)	2 θ (°)	Taille des grains (μm)
<i>0</i>	(100)	31.766	
	(002)	34.419	
	(101)	36.251	
<i>1</i>	(100)	31.771	1.380
	(002)	34.426	1.486
	(101)	36.254	1.238
<i>3</i>	(100)	31.760	1.190
	(002)	34.420	1.298
	(101)	36.240	1.118
<i>5</i>	(100)	31.748	1.331
	(002)	34.415	1.512
	(101)	36.234	1.217
<i>7</i>	(100)	31.860	1.371
	(002)	34.526	1.520
	(101)	36.349	1.099
<i>9</i>	(100)	31.944	1.613
	(002)	34.611	1.829
	(101)	36.428	1.515

Tableau 5 : Taille moyenne de grains calculés à partir de la DRX.

Nous remarquons sur le tableau 5, que la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation du dopage par le cobalt.

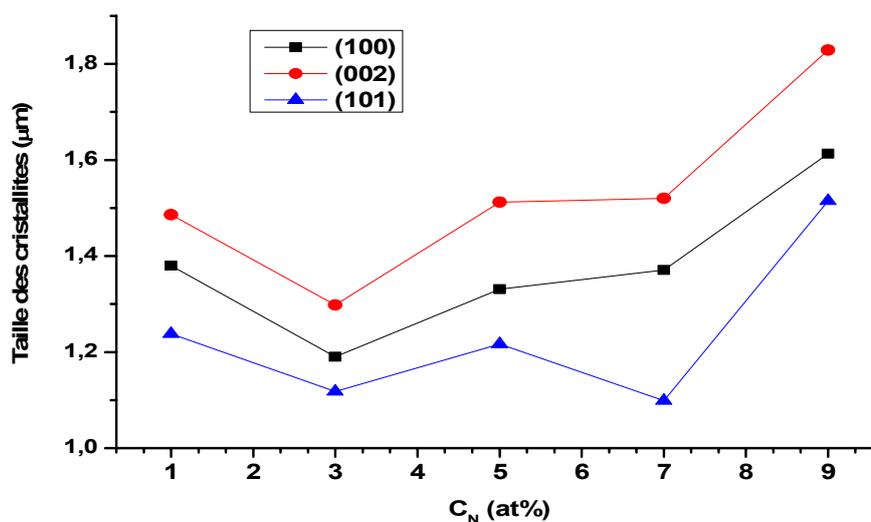


Figure 4 : Variation de la taille des cristallites avec le taux de dopage en cobalt.

La variation de taille des cristallites avec le taux de dopage en cobalt est présentée sur la figure 4. Nous notons que la taille des grains commence par diminuer et à partir d'un taux de dopage au cobalt autour de 5 à 7 at.% la taille augmente ce qui suggère qu'au début du dopage les atomes de cobalt de rayon 0.58 Å inférieur à celui du Zinc qui est de l'ordre de 0.74 Å et celui de l'oxygène, de l'ordre 1.21 Å ; se mettent de préférence dans le position interstitiel dégradant ainsi la structure de la matrice hôte et en augmentant le dopage les atomes de cobalt en minimisant leur énergie se substituent au atomes de Zinc. Par ailleurs une fraction des atomes de cobalt forment des amas de cobalt métallique et d'oxyde de cobalt.

IV-3- Résultats des mesures de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR:

La spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR, est utilisée afin de nous renseigner sur les modes de liaisons chimiques dans notre matériau. Les figures 5 , présente les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos couches minces ZnO :Co.

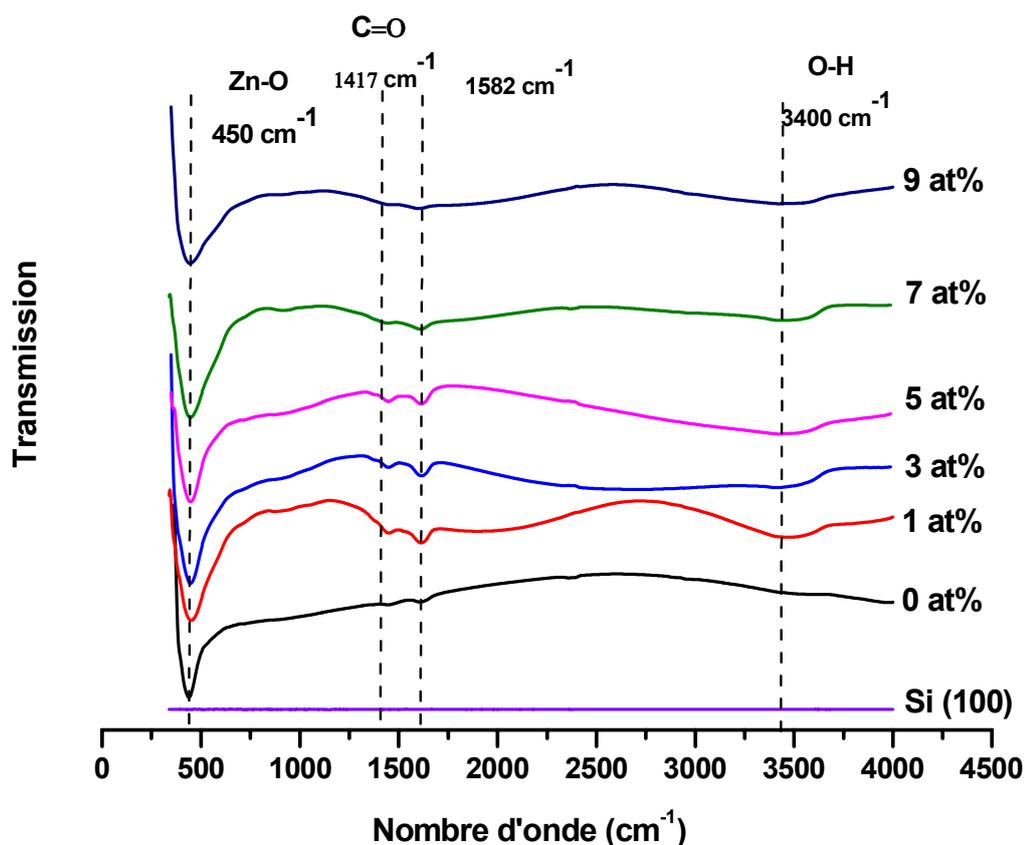


Figure 5 : Spectres typiques de spectroscopie d'absorption infrarouge de nos films de ZnO :Co.

Nous remarquons sur la figure 5, que sur tous nos spectres, la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, Co)- O apparaissent entre 400 et 430 cm^{-1} qui sont les modes optique des phonons actives en infrarouge ou le mode stretching de la liaison Zn-O qui est déplacé vers les basses fréquences par rapport à celui du ZnO purement cristallin [16-18]. Par ailleurs, les signatures apparentes observées entre 1400 et 1650 cm^{-1} , correspondant aux modes d'étirement (stretching) symétriques et asymétrique des groupes carboxyle (C=O) [16]; un schéma de principe est représenté sur la voir figure 6.

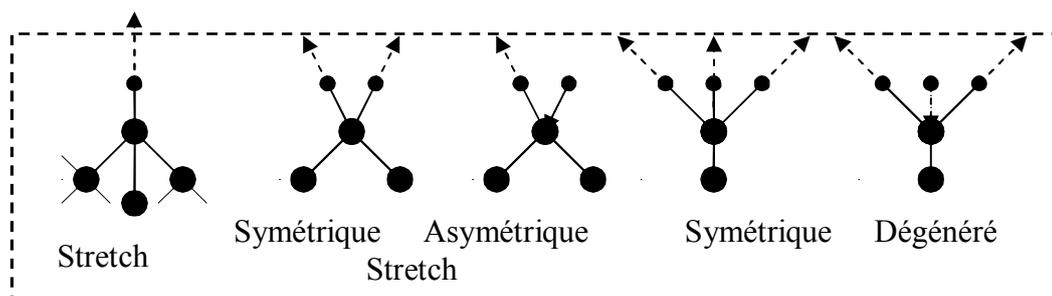


Figure 6: Schéma du mode d'étirement (stretching) le long de l'axe de la liaison entre deux atomes.

L'absence de la bande d'absorption autour de 3400 cm^{-1} qui est due au mode d'étirement (stretching) des liaisons O-H est quasi-absente, ainsi que la contribution des liaisons O-H autour 2550 cm^{-1} qui sont généralement attribuées aux O-H des solvants impliqués dans les préparations de nos solutions et quelque peu de l'eau adsorbé après dépôt sont sur nos spectres FTIR. La bande autour de 2900 cm^{-1} est principalement due au mode (stretching) des liaisons C-H (acétate). Par ailleurs l'absence de la bande entre 2300 et 2400 cm^{-1} indiquent l'existence de molécules CO_2 de l'air ambiant rapporté par d'autres groupes de recherche, est absente sur tout nos spectres FTIR; cela indique la bonne qualité de nos dépôts [16, 19].

Les résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), montrent l'effet marquant du taux de dopage et cela par la bande d'étirement (stretching) des liaisons O-C-O. Ces composés chimiques proviennent systématiquement de l'acétate utilisé du zinc. A partir de 9 at% de cobalt ces contributions disparaissent progressivement et cela est du à l'utilisation du chlorure de cobalt au lieu de son acétate. Par ailleurs, la température de dépôt utilisée active l'évaporation de ces espèces résiduelles en surface.

IV-4- Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis:

Nous notons sur la figure 7, que tous les spectres de transmission de nos couches minces de ZnO :Co avec les différents taux de dopage (0, 1, 3, 5, 7 et 9 at%), sont fortement transparentes avec une transmittance dépassant les 85 % dans le domaine visible. Cela indique la bonne transparence de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes d'absorption.

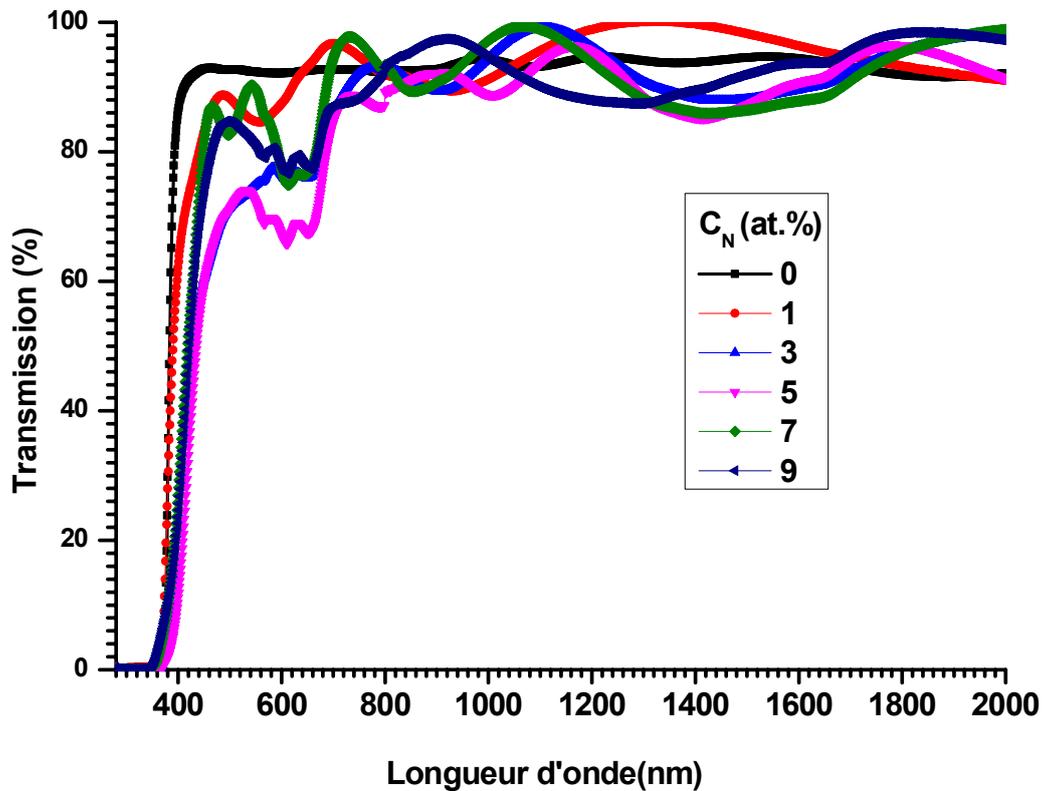


Figure 7: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Co.

Nous avons représenté sur la figure 7, les spectres de transmission optique de nos films de ZnO dopé Co en faisant varier le taux de dopage du Co dans nos couches. Nous remarquons leur transparence dans la gamme spectrale du visible et le maximum de la transmittance diminue en faisant augmenter le taux de dopage par le cobalt. La décroissance de la transmittance est causée aussi par la diffusion des photons aux joints de grains. Cela a été aussi rapporté par d'autres auteurs [20]. Due à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en se rapprochant de la région ultraviolet; ce qui suggère que le bord d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'ondes et cela en augmentant le taux de dopage. Ce qui est en corrélation avec le changement des valeurs du gap optique E_g .

Origine des pics entre 500 et 700 nm (1200 et 1700 nm) :

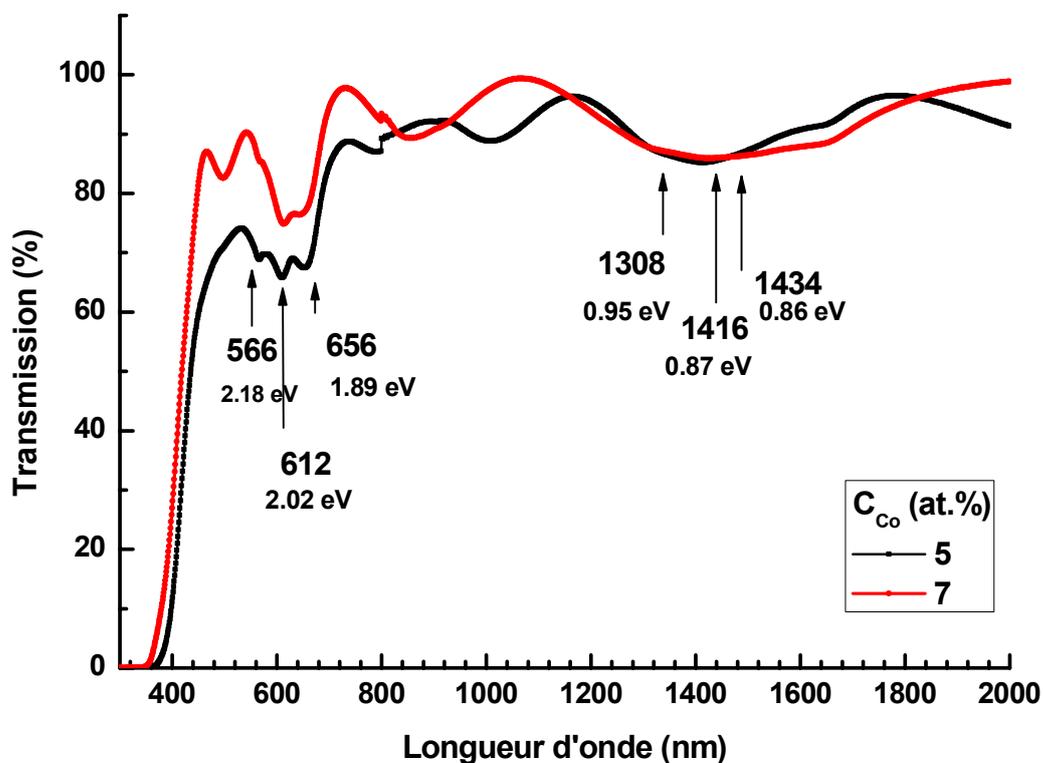


Figure 8: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Co effet de la température du dépôt dopage. $C_{Co}=5 \text{ at\%}$, 7 at\% .

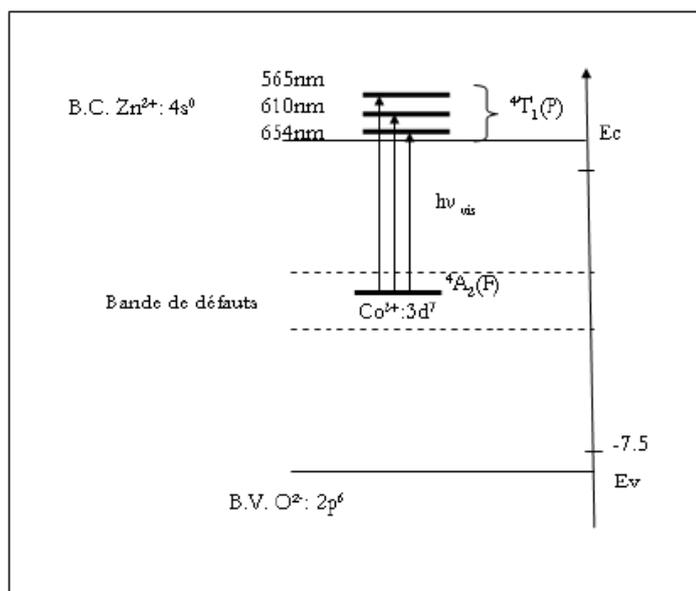


Figure 9 : Diagramme de bande du ZnO dopé cobalt.

3 pics d'absorption apparaissent entre 500 et 700 nm dans le visible et entre 1200 et 1700 nm dans la gamme du proche infrarouge, qui ne sont pas présent pour le film de ZnO pur (voir la figure 8). Ses 3 pics dans le visible sont attribués aux longueurs d'ondes ~ 565, 610 et 654 nm (NIR~ 1290, 1410 et 1620 nm) correspondent aux énergies 2.18, 2.02 et 1.89 eV (0.95, 0.87 et 0.86 eV) respectivement. Leur intensité augmente avec la quantité de cobalt dans les films. Ces pics d'absorption sont attribués aux transitions ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1$ (voir le diagramme de bande représenté sur la figure 9), qui peuvent être expliqué par un fort couplage spin-orbite qui dégénère le niveau 4T_1 en six sous niveaux assimilés aux transition :

- 565 nm : ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$
- 615 nm : ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$
- 660 nm : ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$
- 1294 nm : ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$
- 1408 nm : ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$
- 1620 nm : ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$

Ces transissions sont attribués aux transissions $d-d$ du Co^{2+} (d^7) dans un état de haut spin avec la coordinance tétraédrique [21]. De plus, l'intensité des bandes d'absorptions semble être proportionnelle à la concentration de cobalt et confirme la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Co^{2+} dans la structure wurtzite, au moins jusqu'à un taux de dopage de 5 at%. Ces résultats confirment les mesures de diffraction de rayons X [22-25].

Près du bord d'absorption, α est exprimée par l'expression:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1}{T} \right]$$

Où d est l'épaisseur en cm, T : la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [26]:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^m$$

Où $m=1/2$ est attribué aux transitions directes et $m=2$ pour les transitions indirectes. Pour notre cas nous avons pris $m = 1/2$. La valeur de E_g est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies. Un exemple de cette extrapolation est représenté sur la figure 10.

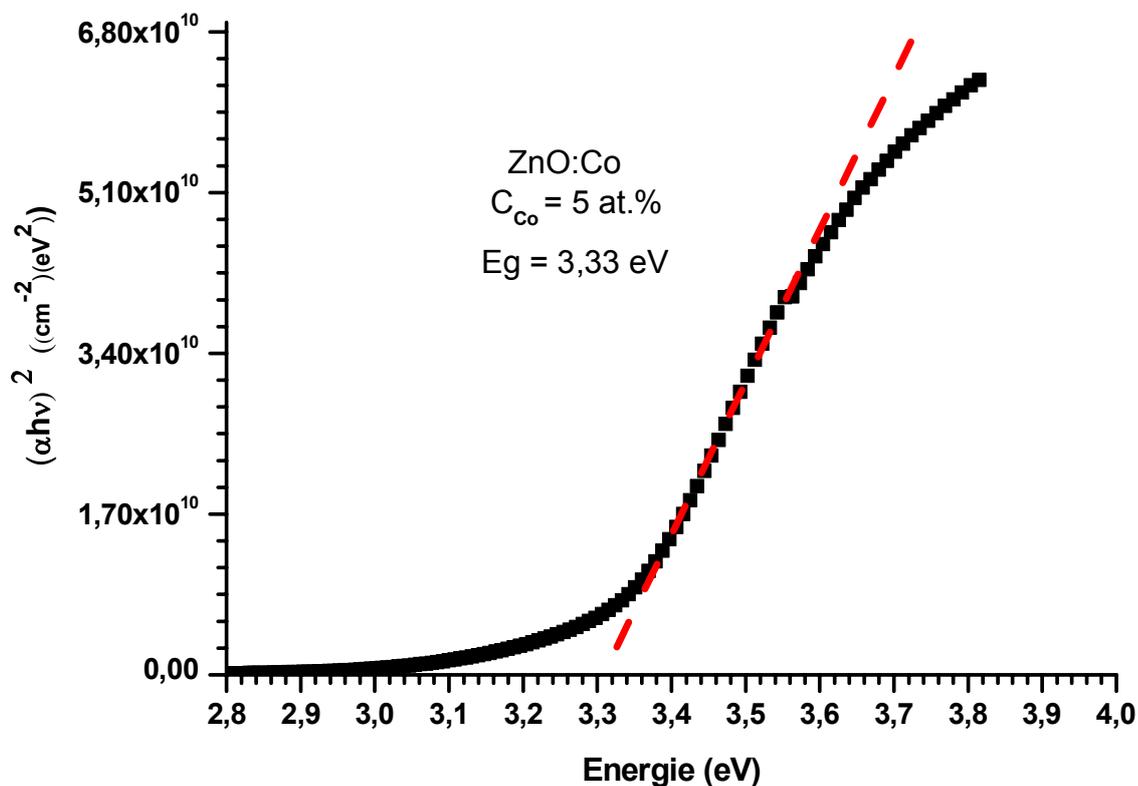


Figure 10: Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

Nous avons représenté sur le tableau 6, les valeurs du gap optique E_g obtenues à partir des spectres de réflexion et de transmission optique.

C_{Co} (at%)	E_g (eV)
0	3.304
1	3.304
3	3.322
5	3.332
7	3.373
9	3.381

Tableau 6: Valeurs du gap optique de nos films minces de ZnO:Co.

Nous remarquons une variation substantielle des valeurs du gap optique E_g de nos couches, sur le tableau 6, aussi représentés sur la figure 11, pour plus de clarté.

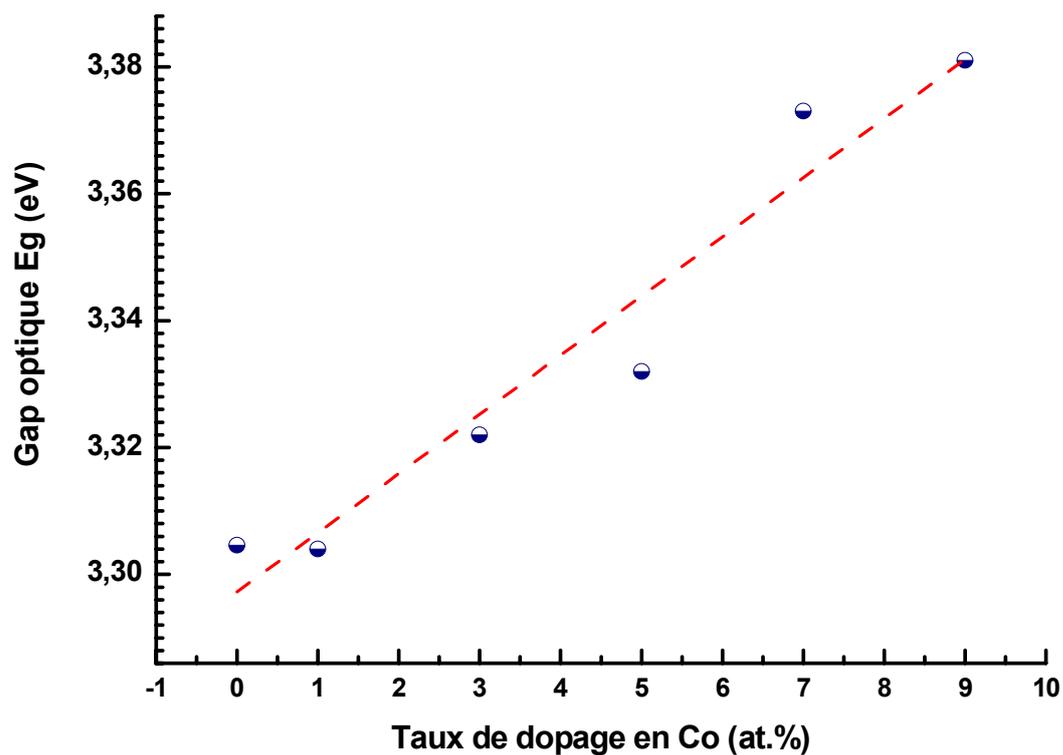


Figure 11: Variation du gap optique E_g avec le taux de dopage.

Les plus importantes variations du gap optique du ZnO cristallin cité par différents auteurs, sont : 3.1, 3.2 et 3.3 eV [27]. La variation des valeurs du gap de nos couches minces est due généralement aux contraintes induites lors du dépôt et l'effet marquant des dopants [28].

Nos valeurs du gap optique variant entre 2.9 à 3.35 eV, sont inférieures et pour certains de nos films proches de la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.37 eV); ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence [28], suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire. L'augmentation du gap optique avec le taux de dopage C_{Co} dans les systèmes Co-ZnO a aussi été rapportée [29, 30]. Ceci peut être aussi expliqué par le substrat qui impose une contrainte résiduelle sur le film.

Le changement systématique de E_g avec C_{Co} suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Co dans le réseau (voir la figure IV-22). Ce même phénomène peut aussi être interprété par l'interaction due à l'échange de spins entre la bande *sp* et les spins localisés des ions des métaux de transition [31, 32]. En accord avec l'effet Burstein-Moss (voir annexe) [33], le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges.

Ces mesures optiques nous ont permis d'aborder les analyses des films de ZnO dopés cobalt sous un autre aspect. Nous pouvons ainsi du point de vue optique corroborer les résultats des analyses structurales mais aussi confirmer qu'une partie du cobalt est bien en coordination tétraédrique et donc en substitution du zinc dans la matrice. De plus, ces mesures optiques ont confirmé que nos films de ZnO présentent des propriétés de semi-conducteur transparent à la lumière visible. L'incorporation du cobalt dans la structure induit un certain nombre de défauts qui conduisent à une augmentation de la largeur de la bande interdite. Malheureusement, il n'est pas possible de conclure quant à la nature des défauts dans la structure.

Références:

- [1] M. Bousmaha. Magister : Etude structurale et optique du ZnO:Mn, préparé par spray pyrolyse ultrasonique : Optimisation des conditions de dépôt . Université Ibn Khaldoun, Tiaret (21/02/2012).
- [2] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M. Bousquet, A.Zeinert, M. El Marssi and K. Zellama . Superlattices and Microstructures 52 (2012) 711–721.
- [3] B. Kharroubi, R. Baghdad, A. Abdiche, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, M. Bousquet, A.Zeinert, M. El Marssi, K. Zellama and S.Hamzoui. Physica Scripta: IOP publishing . Phys. Scr. 86 (2012) 015805.
- [4] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246.
- [5] Barbaros Demirselcuk, Vildan Bilgin. Applied Surface Science 273 (2013) 478– 483.
- [6] S. Kumar, R. Kumar, D.P. Singh, Applied Surface Science 255 (2009) 8014–8018.
- [7] L. Wei, Z. Li, W.F. Zhang, Applied Surface Science 255 (2009) 4992–4995.
- [8] K.P. Bhatti, V.K. Malik, S. Chaudhary, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 19 (2008) 849–854.
- [9] X.H. Xu, X.F. Qin, F.X. Jiang, X.L. Li, Y. Chen, G.A. Gehring, Applied Surface Science 254 (2008) 4956–4960.
- [10] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F.Pelle, L.K. Ono, B.R. Cuenya, H.Heinrich, Appl.Surf.Sci.256 (2010) 1895.
- [11] E.H. Kisi, M. M. Elcombe, Acta Crystallogr., Sec. C., volume 45, page 1867, (1989).
- [12] Sasanka Deka, P. A. Joy. Solid State Communication 134 (2005) 665-669.
- [13] Sunil Kumar, R. Kumar, D. P. Singh. Applied Surface Science 255 (2009) 8014-8018.
- [14] O. Lupan, L. Chow, S.Shishiyanu, E.Monaico, T. Shishiyanu, V.Sontea et al, Mater.Res.Bull, 44 (2009) 63.
- [15] T. Mouet, T. Devers, A. Telia, Z. Messai, V. Harel, K. Konstantinov, I. Kante, M.T.Ta, Appl. Surf.Sci. 256 (2010) 4114.
- [16] S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini and V. Sengodan; Materials Science in Semiconductor Processing, 11 (2008) 612.

-
- [17] Ghulam Hussain, *J.Chem.Soc.Pak*, Vol 31, N°5 (2009) 718.
- [18]- R.A.Nyquist, R.O.Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Salts*, Vol4. Academic Press, San Diego,(1997).
- [19] J. Alaria, P.Turek, M.Bernard, M.Bouloudenine et al, *Chem.Phys.Lett* 337-41 (2005) 415.
- [20] L.Y.Lin, C.W.Chang, W.H.Chen et al, *Phys.Rev.B*69, (2004) 075204.
- [21] P. Koidl, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 2493.
- [22] Y. Belghazi, M. Ait Aouaj, M. El Yadari, G. Schmerber, C.U. Bouillet, C. Leuvrey, S. Colis, M. Abd-lefdil, A. Berrada, A. Dinia, *Microelectronics Journal* 40 (2009) 265–267.
- [23] S. Kumar, R. Kumar, D.P. Singh, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8014–8018.
- [24] X.H. Xu, X.F. Qin, F.X. Jiang, X.L. Li, Y. Chen, G.A. Gehring, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4956–4960.
- [25] P. Koidl, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 15 (1997) 2493.
- [26] J.I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors*, in: *Solid State Physical Electronics Series*, Prentice-Hall, N.J., 1971, p. 422- 29.
- [27] N. Theodoropoulou, V.Misra, J.Philip, P.LeClair, G.P.Berera, J.S.Moodera, B.Satpati and T.Som, *J.Magn.Mater.* 300 (2006) p407.
- [28] V.Srikant and D.R.Clarcke, *J.Appl.Phys.*83 (1998) p5447, and references therein.
- [29] V. Strikant and D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6357.
- [30] V. Cracium, J. Elders, J. G. E. Gardeniers and Ian W. Boyd, *Appl. Phys.Lett* 65 (1994) 2963.
- [31] Y.R.Lee, A.K.Ramdas, R.L.Aggarwal, *Phys.Rev.B*38 (1988) p10600.
- [32] R.B.Bylsma, W.M.Becker, J.Kossut and U.Debska, *Phys.Rev.B*33 (1986) p8207.
- [33] H.T.Cao, Z.I.Pei, J.Gong, C.Sun, R.F.Huang, L.S.Wen, *Surf.Coat.Technol.* 184 (2004) p84.

Le travail présenté dans ce mémoire de master porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc dopé cobalt. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique dite: spray pyrolysis ultrasonique. La mise en œuvre de cette technique est facile et elle permet d'obtenir des dépôts de bonnes qualités d'adhérence et stables chimiquement.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc pures et dopées cobalt par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) et la spectroscopie UV-Vis-NIR pour l'étude des propriétés optiques.

L'étude structurale des films par DRX a montré que les dépôts ont une structure cristalline avec l'absence de l'orientation préférentielle [101] montrant une bonne cristallisation ce qui est indiqué par le caractère du réseau hexagonale wurtzite. Par ailleurs, nous avons remarqué l'apparition d'autres signatures liées aux amas de cobalt métalliques. La taille des grains est micrométrique.

Les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR nous ont renseigné sur la présence de la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, Co)- O apparaissant entre 400 et 430 cm^{-1} qui sont les modes optique des phonons actives en infrarouge ou le mode stretching de la liaison Zn-O qui est déplacé vers les basses fréquences par rapport à celui du ZnO purement cristallin. Par ailleurs certaines contributions apparaissent sur les spectres FTIR ; tels que le C=O, O-H, CO₂ et le C-H qui sont due principalement à la composition chimique de éléments précurseurs et la nature des solvants.

Les mesures optiques, montrent que nos échantillons sont très transparents dans le visible dépassant les 85% en transmission; indiquant la nature originelle de nos films de ZnO, qui est due à une faible diffusion de la lumière ou aux faibles pertes d'absorption. Le maximum de la transmittance diminue en faisant augmenter le taux de dopage en Co. La décroissance de la transmittance est causée aussi par la diffusion des photons aux joints de grains.

Due à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en se rapprochant de la région ultraviolet; ce qui suggère que le bord d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'ondes et cela en augmentant le taux de dopage en Co. Ce qui est en corrélation avec le changement des valeurs du gap optique Eg.

Le gap optique des couches minces de ZnO dopé cobalt, varient entre 3.30 à 3.38 eV, ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence, suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire. L'augmentation du gap optique avec le taux de dopage C_{Co} dans les systèmes Co-ZnO a aussi été rapportée, c'est le phénomène Moss-Bürstein. Le changement systématique de E_g avec C_{Co} suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Co dans le réseau. Ce même phénomène peut aussi être interprété par l'interaction due à l'échange de spins entre la bande sp et les spins localisés des ions des métaux de transition.

3 pics d'absorption apparaissent entre 500 et 700 nm dans le visible et entre 1200 et 1700 nm dans la gamme du proche infrarouge, qui ne sont pas présent dans le spectre de transmission du film de ZnO pur. Ses 3 pics dans le visible sont attribués aux longueurs d'ondes $\sim 565, 610$ et 654 nm (NIR $\sim 1290, 1410$ et 1620 nm) correspondent aux énergies 2.18, 2.02 et 1.89 eV (0.95, 0.87 et 0.86 eV) respectivement. Leur intensité augmente avec la quantité de cobalt dans les films. Ces pics d'absorption sont attribués aux transitions $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1$, qui peuvent être expliqué par un fort couplage spin-orbite qui dégénère le niveau 4T_1 en six sous niveaux.

Par ailleurs, nous avons démontré que l'influence du choix du substrat est très importante dans la croissance de nos films minces nanostructurés de ZnO.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique spray pyrolysis ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration de couches minces nanostructurés de ZnO dopées de *bonnes* qualités magnéto-optoélectroniques.

The Burstein–Moss effect

The **Burstein–Moss** effect is the phenomenon of which the apparent band gap of a semiconductor is increased as the absorption edge is pushed to higher energies as a result of all states close to the conduction band being populated. This is observed for a degenerate electron distribution such as that found in some [Degenerate semiconductors](#) and is known as a Burstein–Moss shift.

The effect occurs when the electron carrier concentration exceeds the conduction band edge density of states, which corresponds to degenerate doping in semiconductors. In nominally doped semiconductors, the Fermi level lies between the conduction and valence bands. As the doping concentration is increased, electrons populate states within the conduction band which pushes the Fermi level higher in energy and in the case of degenerate level of doping, the Fermi level lies inside the conduction band. The "apparent" band gap of a semiconductor can be measured using transmission/reflection spectroscopy. In the case of a degenerate semiconductor, an electron from the top of the valence band can only be excited into conduction band above the Fermi level (which now lies in conduction band) since all the states below the Fermi level are occupied states. Pauli's exclusion principle forbids excitation into these occupied states. Thus we observe an increase in the apparent band gap. $\text{Apparent band gap} = \text{Actual band gap} + \text{Moss-Burstein shift}$ (as shown in the figure).

