

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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

## Mémoire

Présenté par

**CHEBBAH Kheira**

Pour obtenir le diplôme de

***Magister***

Ecole Doctorale: Physique-Chimie des Matériaux

Sujet :

***CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES  
DE L'OXYDE DE ZINC DOPE COBALT DEPOSE PAR SPRAY  
PYROLYSE ULTRASONIQUE***

Soutenue le,...../...../2013

Devant le jury:

Mr N. HadjZoubir

Mr K. Yanallah

Mr A. Benmedjadi

Mr A. Abdiche

Mr R. Baghdad

Professeur

MC.A

M.C.A

M.C.A

Professeur

Président

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de Mémoire

## Remerciements

Je tiens remercier vivement le Professeur **R. Baghdad** pour avoir accepté de diriger mon travail de mémoire de magister, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement le Professeur **N. Hadj-Zoubir**, notre Recteur, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes vives remerciements vont au Professeur **Kacem Zellama** du laboratoire de physique de la matière condensée de l'université de Picardie, France ; pour toutes les caractérisations possibles réalisées au sein de son laboratoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés Monsieur **A. Benmedjadi** maître de conférences, qui m'a fait honneur d'être jury pour ce travail.

Que Monsieur **A. Abdiche**, maître de conférences, trouve ici mes sincères remerciements d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés Monsieur **K. Yanallah** maître de conférences, qui m'a fait honneur d'être jury pour ce travail.

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

Je remercie aussi Loubna, Fatima et Ouidad pour être là durant la préparation de leur mémoire de master.

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

## Abstract :

ZnO is an II-VI group semiconductor with a wide band gap of 3.37 eV and large exciton energy of 60 meV at 300 K. Zinc oxide (ZnO) has been attracted a great deal of scientific attention because of their potential applications in the field of optoelectronics and data storage devices. In this fact, samples of Co-doped ZnO (ZnO:Co) nanostructured thin films, with different percentage of Co content (0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 at%) were deposited by a simple ultrasonic spray pyrolysis method under atmospheric pressure. Substrate temperature was fixed at 350 °C and the spray rate was maintained at 0.25 litre min<sup>-1</sup>. Compared with the Raman spectra for ZnO pure films, the Co-doping effect on the Raman spectra is revealed by the presence of three additional peaks around 235, 470 and 538 cm<sup>-1</sup> due to Co incorporation. These results show that cobalt ions, in the oxidation state of Co<sup>2+</sup>, replace Zn<sup>2+</sup> ions into the ZnO lattice without changing its wurtzite structure. The optical measurements shows absorption wells at approximately 570 (2.18 eV), 620 (2.02 eV) and 660 nm (1.88 eV) appearing in the spectra of the Co-doped samples in comparison with pure ZnO confirming XRD and Raman spectroscopy results.

**Keywords:** Thin films, ZnO, ultrasonic spray pyrolysis, Würtzite, transition metals.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك غير المطعمة و المطعمة بالكوبالت باستخدام طريقة الرش فوق الصوتي. وضعت الشرائح فوق مساند من الزجاج و السيليكون لمجموعتين من العينات المطعمة بالكوبالت (0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 at%). قمنا بدراسة الخصائص البنيوية, الضوئية و الكهربائية للعينات المحضرة من خلال التغيير في عامل الحرارة و نسبة التطعيم وذلك باستخدام محرف الأشعة السينية, مطياف الأشعة تحت الحمراء, مطياف رامان, مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية و أخيرا القياسات الكهربائية. بينت أطياف الأشعة السينية أن العينات المحصل عليها هي ذات بنية بلورية سداسية من نوع وارتزيت. الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك لها شفافية في المجال المرئي تفوق 85% و مع زيادة الكوبالت تزيد الفجوة البصرية بفعل ظاهرة burstein-moss أيضا أطياف رامان تكشف عن وجود ثلاثة قمم حوالى 235, 470, 538 cm<sup>-1</sup> تؤكد عن تفاعل ذرات الكوبالت مع ذرات الزنك.

**الكلمات المفتاحية:** شرائح رقيقة، ZnO، رش فوق صوتي، وارتزيت، طاقة النطاق الممنوع، شفافية.

## Résumé:

ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI avec un large gap de 3.37 eV et une large énergie excitonique de 60 meV à 300 °K. L'oxyde de zinc est attractive pour ces potentiels applications dans différents domaines de l'optoélectronique et dans les dispositifs de stockage de l'information. Dans ce contexte des films de ZnO dopés cobalt (0, 1, 3, 5, 7, 9, 11 et 13 at%), ont été déposés par une technique simple la spray pyrolyse ultrasonique sous la pression atmosphérique. La température du substrat a été fixée à 350 °C et le débit du gaz porteur à 0.25 l/min. Les spectres Raman nous révèlent la présences de pics additionnels par rapport à ceux du ZnO pur, autour de 235, 470 et 538 cm<sup>-1</sup> sont due à l'incorporation du cobalt. Les mesures optiques montrent des puits d'absorption autour de 570 (2.18 eV), 620 (2.02 eV) et 660 nm (1.88 eV) qui apparaissent sur les spectres de transission des films de ZnO dopé cobalt confirmant les résultats de la DRX et la spectroscopie de diffusion Raman.

**Mots clés :** Couches minces, ZnO, Spray pyrolyse ultrasonique, würtzite, métaux de transitions.

L'oxyde de zinc est un matériau connu et utilisé depuis très longtemps à diverses fins. L'application la plus connue de l'oxyde de zinc est son utilisation systématique dans les toitures, qui donna même nom à un métier: zingueur. Actuellement, l'industrie de la peinture, les cosmétiques, etc, utilisent encore ce matériau dont on produit des dizaines de milliers de tonnes par an. Dans les années 1990, la possibilité de se servir de ZnO en microélectronique a été étudiée mais on lui a alors préféré son concurrent naturel, le nitrure de gallium, dont on maîtrisait mieux les propriétés. Des composants optoélectroniques émettant de la lumière bleue ont ainsi pu voir le jour.

Pour aller plus loin dans ce type d'application, 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 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 optoélectroniques, une connaissance précise des défauts propres à la nanostructuration est essentielle.

Une des voies récemment empruntées par la recherche, est la manipulation du spin de l'électron qui ouvre la voie à une nouvelle électronique dite « de spin » ou spintronique. En fait, l'électronique classique, basée sur le transport des électrons et des trous, se trouve enrichie par un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin. De nouveaux dispositifs sont donc susceptibles de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information. De plus, une diminution de la consommation en énergie et une augmentation des performances peuvent être envisagées.

Les premiers dispositifs basés sur cette technologie ont déjà vu le jour. Ils sont basés principalement sur la magnétorésistance géante (GMR) qui est une propriété des hétérostructures réalisées à partir de métaux ferromagnétiques ou semi-métaux. Leur sensibilité est très importante et cette technologie est déjà utilisée dans les têtes de lecture des disques durs. Une autre application de la spintronique est la magnétorésistance tunnel (TMR), qui va permettre dans un futur proche, l'émergence de mémoires non volatiles (Magnetic Random Acces Memory : MRAM).

La deuxième étape de cette révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semi-conducteurs. Pour cela, l'élaboration de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductors), permettant par exemple l'injection dans un semi-conducteur non magnétique d'un courant polarisé en spin et ainsi le contrôler. Cette approche rencontre malheureusement une grande limitation liée à la température de Curie inférieure à la température ambiante, ce qui rend moins intéressant, pour le moment leur intégration dans des hétérostructures pour l'électronique.

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 et spintronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince jouit 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 [1-3].

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 sont sa bande interdite de largeur directe (3.37 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 pour diverses applications technologiques.

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 [4-6].

L'objectif de notre étude porte sur la préparation de couches minces de ZnO dopé Cobalt par la technique dite spray pyrolyse ultrasonique.

Notre mémoire s'articulera autour de quatre 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.

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.

**Références:**

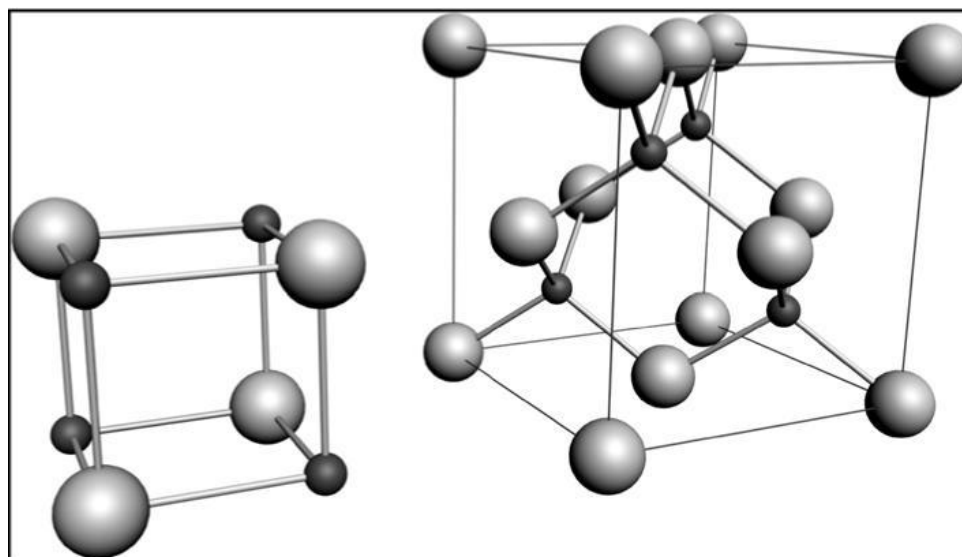
- [1] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).
- [2] J. A. Thornto. J. vac. Sci. Technol, Vol 4 (6), (1986) 3059.
- [3] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 73 (2002) 1-20.
- [4] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, 354(1999) 227.
- [5] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379(2000) 253-258.
- [6] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505-1509.

## *L'Oxyde de Zinc sous toutes les coutures*

Dans ce chapitre, nous présentons un résumé des principales propriétés de l'oxyde de zinc ZnO, incluant ainsi, la structure cristalline, les caractéristiques électroniques et optiques. Les techniques de synthèse et élaboration de films minces et nanostructures de ZnO. Aussi nous présenterons quelques applications potentielles du ZnO.

### *I-1- Structure cristalline:*

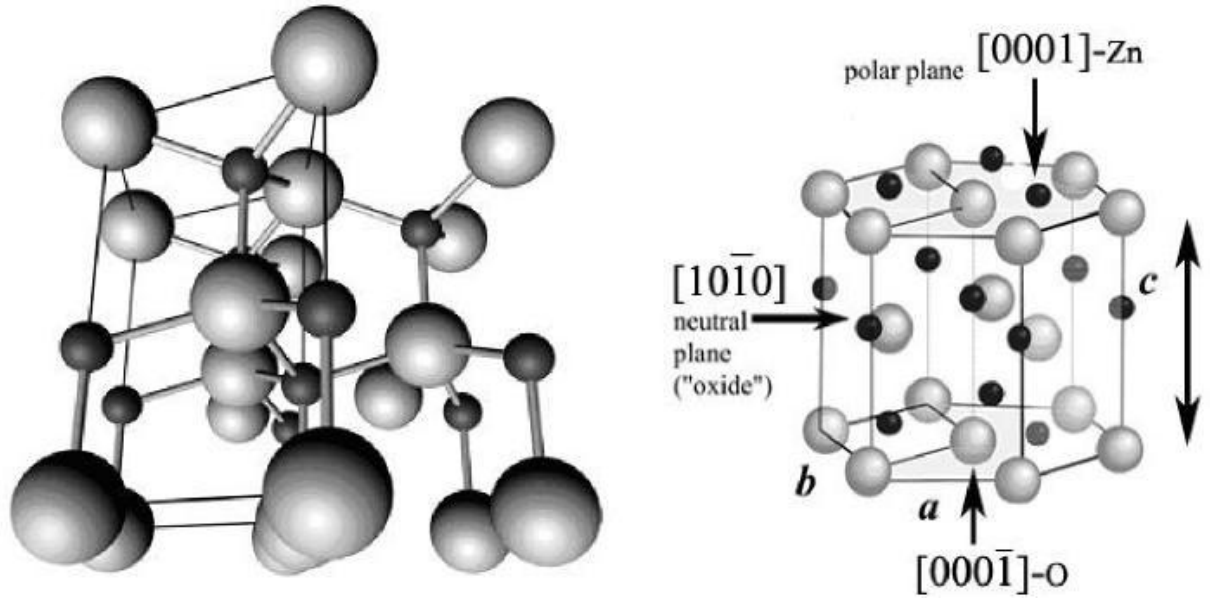
Théoriquement, ZnO a quatre structures cristallines: cubique zinc blende, sel gemme, cubique caesium chlorhydrique et la structure wurtzite (type B4). Par ailleurs, la structure wurtzite est la phase la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales ( $T^\circ$  ambiante,  $P$ =atmosphérique...). La figure I-1, représente la structure sel gemme et zinc blende du ZnO.



**Figure I-1:** *Structure cristalline de ZnO, Sel gemme à gauche et zinc blende à droite. Les atomes d'oxygène sont présentés par les sphères blanches et les noires celles du zinc [1].*

ZnO sous la structure zinc blende croit seulement sur des structures cubiques [2-4]. 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 [5]. L'existence de la structure cubique caesium chlorhydrique du ZnO, a été indiquée seulement par des calculs théoriques et à très hautes températures [6].





**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  $\text{Zn}^{2+}$  HCP et de  $\text{O}^{2-}$  HCP étaient interconnectés. Les ions de Zn sont entourés *tétrahédriquement* par des ions d'oxygène et vice versa (figure I-2). Les paramètres de mailles sont  $a = 0.32495 \text{ nm}$  et  $c = 0.52069 \text{ nm}$  [7]. 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 [8]. La liaison Zn-O est à caractère ionique très stable et forte. Par ailleurs, la coordination tétraédrique est communément indiquée par une liaison covalente  $sp^3$ , 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 (000 $\bar{1}$ ) (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 [9]. 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.

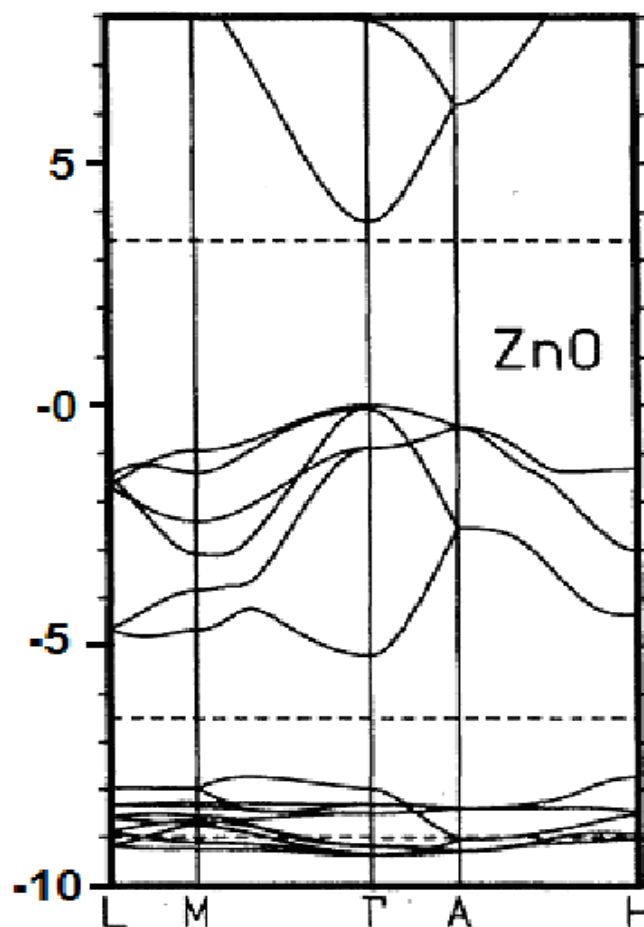
### I-2- Propriétés physiques et chimiques:

Property	Value
Molecular Formula	ZnO
Molecular Weight:	81.37
Appearance:	white or yellow-white
Odour:	Odourless
Crystal System at 300K	Wurtziite
Space Group	P6 <sub>3</sub> mc
Lattice constant	a = 0.32495 nm, c=0.52069 nm
Sublimation point	1975 ± 25°C
Solubility	0.16 mg/100 mL (30 °C)
Hardness	4 moh
Dielectric constants	$\epsilon_{11}^s = 8.55$ , $\epsilon_{33}^s = 10.20 \times 10^{-11} F / m$
Density	$5.665 \times 10^3 \text{ kg / m}^3$
Thermal expansion coefficient	$\alpha_{11}=4.0$ , $\alpha_{33}=2.1 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$
Thermal conductivity	0.6, 1-1.2
Energy gap	3.37 eV
Intrinsic carrier concentration	$< 10^6 / \text{cm}^3$
Exciton binding energy(at room temperature)	60 mV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	$200 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	$5.50 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$
Optical transparency	0.4-2.5 $\mu\text{m}$
Refractive index	$n_0=1.9985$ , $n_c=2.0147 (\lambda=6328 \text{ \AA})$
Electro-optic constant	$r_{33}=2.6$ , $r_{13}=1.4 (\times 10^{-12} \text{ m/V}, \lambda=6328 \text{ \AA})$

**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  $5675 \text{ Kg.m}^{-3}$ , son enthalpie de formation est de  $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$  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-1.

### 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 [10].*

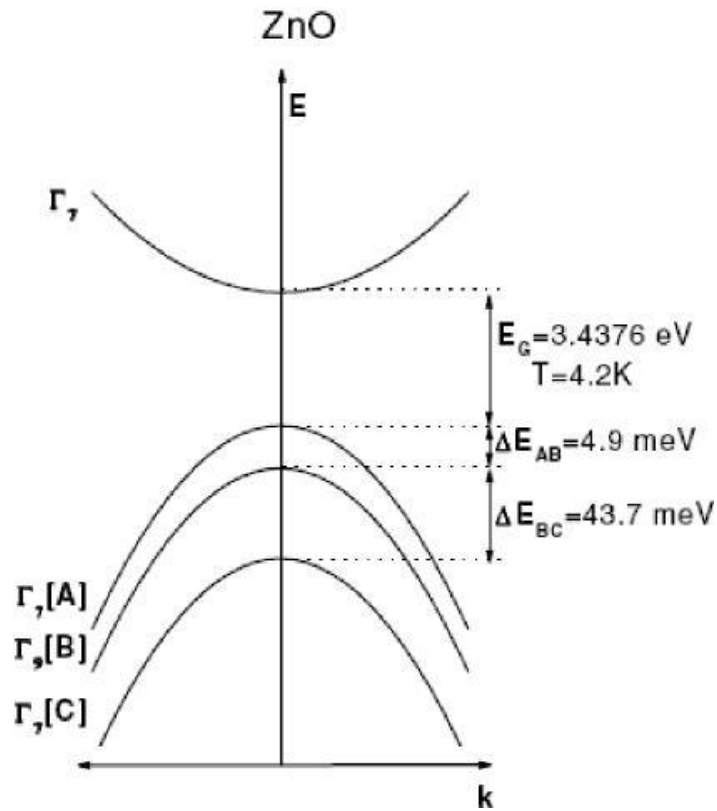
Plusieurs groupes de recherches ont calculé la structure de bande du composé ZnO [10-16]. La (LDA) approximation de la densité locale standard tend à sous-estimer le gap à  $\sim 3 \text{ eV}$  et cela est dû au manque intervenant dans la modélisation de la contribution des électrons du niveau Zn 3d. 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 [10]. 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 sont au point  $\Gamma$  ( $k=0$ ), 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 [10], 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,...[17].

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 [16]. Les résultats de calcul trouvés sont en bon accord avec ceux de l'expérience obtenues 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  $\Gamma_7$ , et la sous bande B est de symétrie  $\Gamma_9$  [18]. La bande interdite a une dépendance vis-à-vis de la température au dessus de 300°K, exprimée par la relation:

$$E_g(T) = E_g(T=0) \frac{5.05 \times 10^{-4} T^2}{900 - T} \quad (\text{I-1})$$



**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 [18].

#### 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  $A_1$  et  $E_2$  sont actives en Raman et en infrarouge, par ailleurs les deux branches  $E_2$  qui sont non-polaires sont uniquement actives en Raman. Le mode  $E_2(\text{Low})$  est associé aux vibrations du sub-réseau des atomes Zn, et le mode  $E_2(\text{high})$  est associé uniquement aux atomes d'oxygène.

La branche  $B_1$  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) [20,21]. Les modes des phonons du ZnO ont été très étudiés et modélisés [17]. Le Tableau I-2 donne une liste des valeurs expérimentales des modes de phonons connus à 300 K [18].

Modes des phonons	Valeurs (cm <sup>-1</sup> )
E <sub>2</sub> (low)	101
E <sub>2</sub> (high)	437
TO(A <sub>1</sub> )	380
LO(A <sub>1</sub> )	574
TO(E <sub>1</sub> )	591

*Tableau I-2: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300 K déterminés expérimentalement [18].*

#### 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 varie beaucoup avec la qualité des films, mais souvent elle est de l'ordre de 10<sup>15</sup>/cm<sup>3</sup>. Communément, les concentrations du ZnO sont : (i) type n de l'ordre de ~10<sup>20</sup> électrons /cm<sup>3</sup>; (ii) de type p de l'ordre de ~10<sup>19</sup> trous/cm<sup>3</sup>. Par ailleurs, les niveaux élevés de la conductivité type p restent à vérifier expérimentalement [22]. 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<sub>0</sub>, et la masse effective des trous a pour valeur 0.59 m<sub>0</sub>. La mobilité de Hall des électrons à 300 K pour une conductivité basse type n est  $\mu=200$  cm<sup>2</sup>/V.s, et pour une conductivité basse type p est de 5 à 50 cm<sup>2</sup>/V.s [23]. La grande mobilité des électrons de l'oxyde de zinc le met en position avantageuse parmi les matériaux à large gap comme le TiO<sub>2</sub>, pour des applications comme les

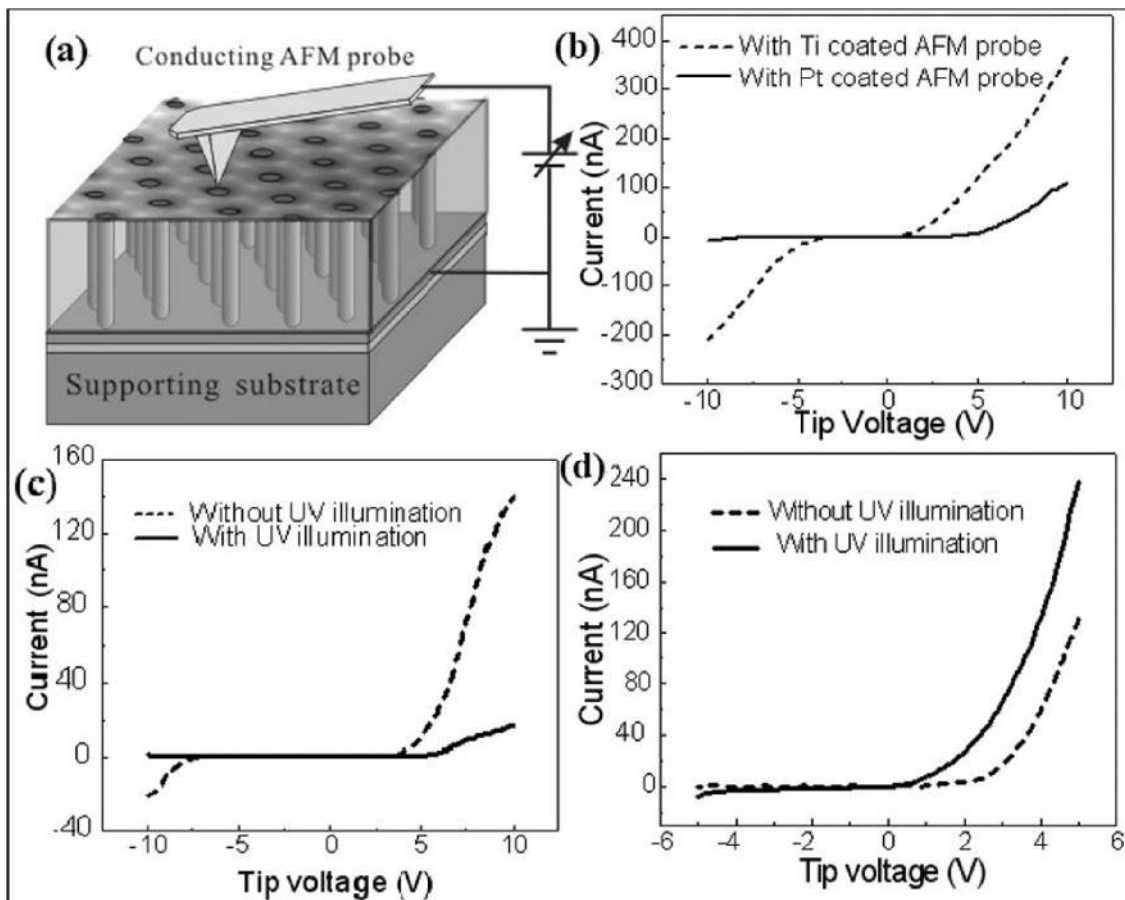
application photoélectro-chimiques, les cellules solaires (DSSC : Dye-Sensitized Solar Cell)....

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 ( $V_O$ ), et à la position interstitielle du Zn ( $Zn_I$ ), à partir des conditions de croissance riche en atomes de zinc. Par ailleurs, Kohan et al [24] et Van de Walle [25] ont lancé un challenge en 2000 à partir des différents aspects du ZnO. Kohan a démontré théoriquement que pour  $V_O$  et  $Zn_I$  ont de grandes énergies de formation dans le ZnO de type n, et ni  $V_O$  ni  $Zn_I$  peuvent exister en quantités mesurables. D'un autre coté, aussi il a été indiqué que  $V_O$  et  $Zn_I$  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'autre analyses théoriques suggèrent que  $Zn_I$  est un donneur peu profond [26,27], et cela a été démontré expérimentalement par irradiation par électrons [28], La haute énergie de formation de  $Zn_I$  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 [29-31].

L'évidence et les faits mentionnés plus haut, suggère que les donneurs natifs,  $V_O$  et  $Zn_I$ , ne jouent pas un rôle très significatif dans la conductivité de ZnO juste après dépôt. Par ailleurs, les travaux de Look [28], suggère que  $Zn_I$  contribuent à la conduction dans l'oxyde de zinc, mais sous forme de complexes, probablement  $Zn_I-N_O$ , 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 [32-35] et utilisant la microscopie à force atomique (AFM) conductive [33]. 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  $80 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$  [35]. 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 [36]. 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 [35], qui est très supérieure à celle rapportée du ZnO massif à 300 K ( $205 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ ) [17].



**Figure I-5: Sémantisation de l'utilisation de la sonde AFM pour mesurer les propriétés d'un nanofil individuel de ZnO [33].**



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.

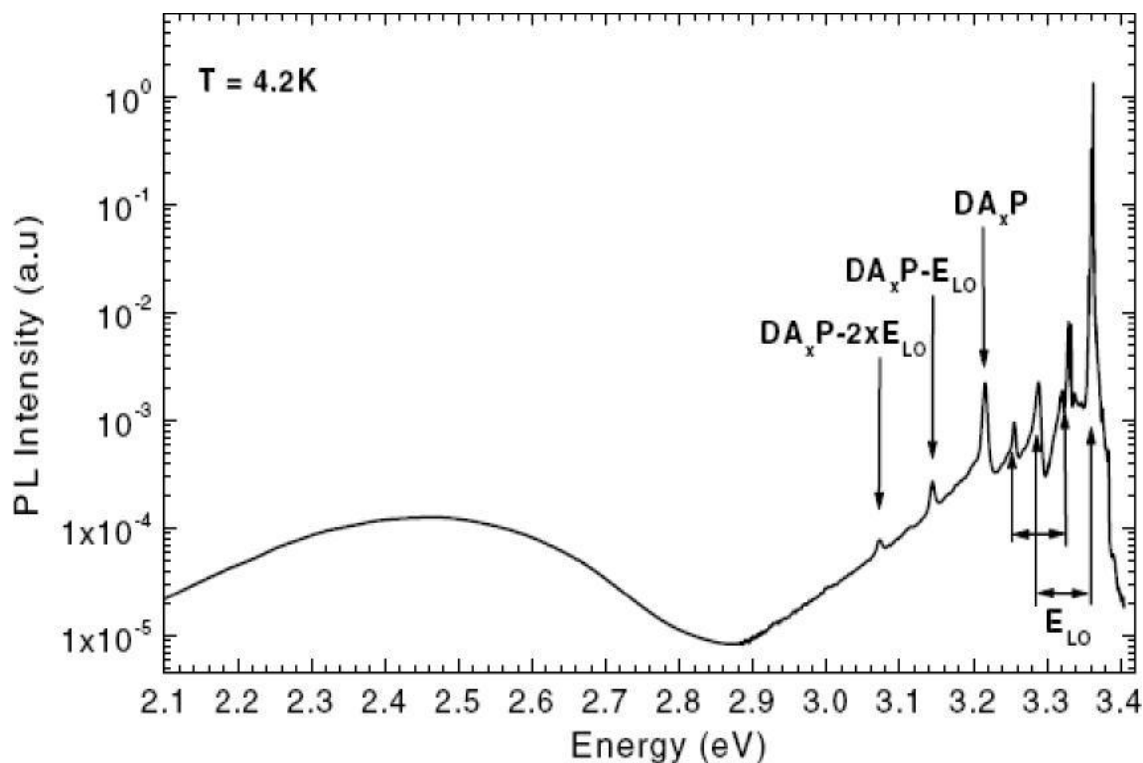
### **I-6- Propriétés optiques:**

Les propriétés optiques fondamentales du ZnO, comme l'indice de réfraction et les constantes diélectriques, ont été déterminées par bon nombre d'études antérieures [37,38]. Les mesures sont effectuées en utilisant l'ellipsometrie. Les valeurs déterminées des constantes diélectriques du ZnO sont résumées dans le tableau I-3 [38], et l'indice de réfraction de ZnO sous la structure wurtzite est  $n_o=2.008$  et  $n_e=2.029$  [39].

		Film	Bulk
$\epsilon_0$	$E \perp c$	7.46	7.77
	$E \parallel c$	8.59	8.91
$\epsilon_\infty$	$E \perp c$	3.70	3.60
	$E \parallel c$	3.78	3.66

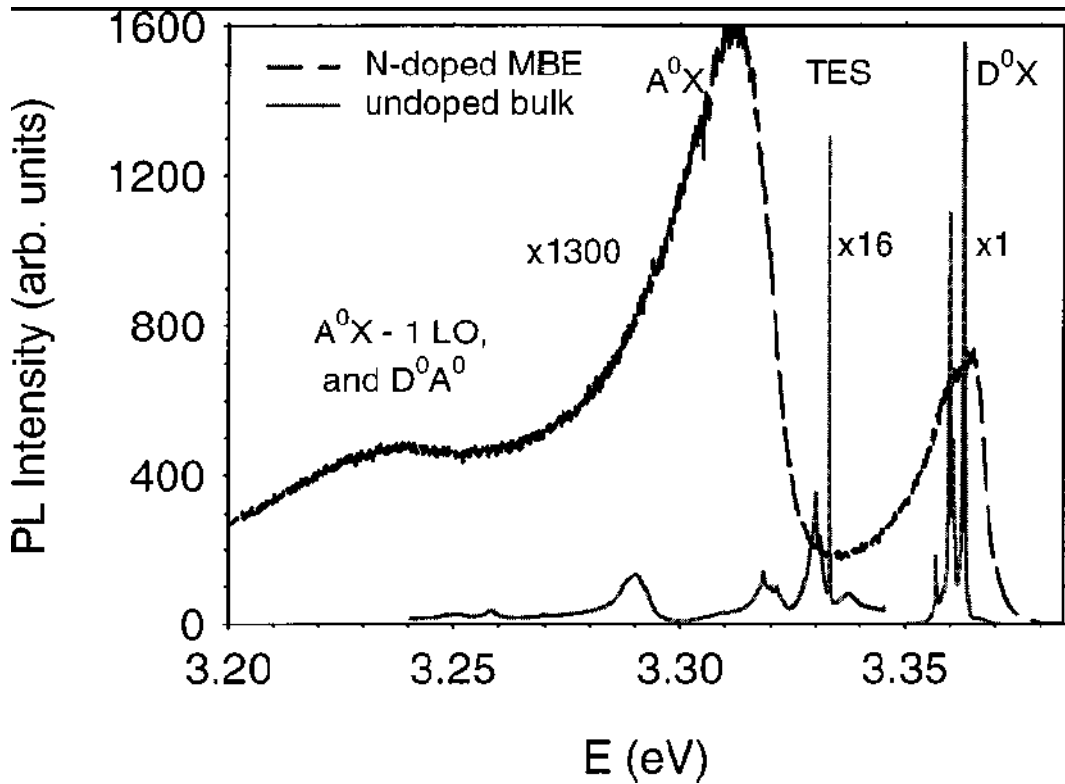
**Tableau I-3: Valeurs des constantes diélectriques statique ( $\epsilon_0$ ) et à haute fréquence ( $\epsilon_\infty$ ).**

Le travail de Meyer et al [19], 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 paire donneurs-accepteurs (DAP) [19].



**Figure I-6:** Spectre de photoluminescence du ZnO massif de type n (excitation He-Cd) montrant les paires donneurs-accepteurs [19].

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 caractéristique 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 [17]. L'émission de la bande verte étendue est un défaut étendu de  $\sim 1.9$  à  $\sim 2.8$  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 [20, 40-44]. 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 [20, 29, 31, 45,46].



*Figure I-7: Spectre PL à 2 K de deux échantillons de ZnO, un non dopé et l'autre dopé n, élaborés par MBE [20].*

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 [20]. On démontre que le dopage n change significativement le spectre PL du ZnO. Le pic à 3.315 eV relié au site d'accepteurs ( $A^0X$ ) est augmenté par le dopage.

#### I-7- 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 [47-51], 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 introduit en accord avec leurs effets sur les propriétés optoélectroniques.

**I-7-1- 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  $10^{20} / \text{cm}^3$  [52,53], 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) [54,55].

**I-7-2- 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) [56]. Cela est dû au Li interstitiel  $\text{Li}_i$  qui a une énergie de formation identique à celle du  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  ( $\text{Li}_{\text{Zn}}$  symbolise la substitution des atomes de Zn par ceux de Li) dans le ZnO type n, et  $\text{Li}_i$  est un donneur. Donc, un échantillon avec une concentration élevée de Li peut avoir un problème de self compensation, se plaçant entre  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  et  $\text{Li}_i$ , 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  $10^{20} / \text{cm}^3$ , 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  $\sim 10^{17}$  /cm<sup>3</sup>. Cela parce que la plupart des atomes N sont passivés principalement par l'hydrogène [39,57-63].

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), Limpijumnong et al trouvent qu'un complexe, AsZn-2VZn, a une faible énergie de formation pour agir comme des accepteurs dans la structure hôte de ZnO [64]. D'autres études trouvent aussi que du As implanté tend à prendre la place des atomes de Zn [65].

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<sup>+</sup> a un rayon plus large que celui de son hôte Zn<sup>2+</sup>. 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 interstitielles, dans leurs travaux rapportés sur le dopage du ZnO par Ag pour des applications comme varistors [66]. En plus, Kanai reporte que Ag se comporte comme un accepteur avec un niveau profond  $\sim 0.23$  eV au dessous de la bande de conduction [67].

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 [68-70]. 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 [71].

**Références:**

- [1] Coleman, V.A., C. Jagadish, J. Chennupati, and P. Stephen, Thin Films and Nanostructures. 2006, Elsevier Science Ltd: Oxford 1-20.
- [2] Kim, S.-K., S.-Y. Jeong, and C.-R. Cho, Applied Physics Letters, 82(4) (2003) 562-564.
- [3] Kogure, T. and Y. Bando, Journal of Electron Microscopy, 47(2) (1998) 135-141.
- [4] Ashrafi, A.B.M.A., A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, et al., Applied Physics Letters, 76(5) (2000)550-552.
- [5] Bates, C.H., W.B. White, and R. Roy, Science, 137(3534) (1962) 993.
- [6] Jaffe, J.E., J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, Physical Review B 62(3) (2000) 1660.
- [7] Lide, D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82 ed. 2001/2, LLC: CRC Press. 4-134.
- [8] Brown, H.E., Zinc Oixde Rediscovered. 1957, New York: The New Jersey Zinc company.
- [9] Dulub, O., L.A. Boatner, and U. Diebold, Surface Science, 519(3) (2002) 201-217.
- [10] Vogel, D., P. Krüger, and J. Pollmann, Physical Review B 52(20) (1995) R14316.
- [11] Jaffe, J.E., J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, Physical Review B 62(3) (2000)1660.
- [12] M. Usuda, N. Hamada, T. Kotani, and M. Van Schilfgaarde, Physical Review B 66(12) (2002) 125101.
- [13] Chelikowsky, J.R., Solid State Communications, 22(6) (1977) 351-354.
- [14] Rossler, U., Physical Review B 184(3) (1969) 733-738.
- [15] Bloom, S. and I. Ortenburger, Physica Status Solidi (B) Basic Research, 58(2) (1973) 561-566.
- [16] Ivanov, I. and J. Pollmann, Physical Review B 24(12) (1981)7275-7296.
- [17] Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., Journal of Applied Physics, 98(4) (2005) 041301-103.
- [18] Meyer, B.K., H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, et al., physica status solidi (b) 241(2) (2004) 231-260.
- [19] Meyer, B.K., H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, et al physica status solidi

(b) 241(2) (2004) 231-260.

[20] Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al., *Applied Physics Letters*, 81(10) (2002) 1830-1832.

[21] Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al., *Applied Physics Letters*, 88(20) (2006) 202108.

[22] D. C. Look, B.C.Y.I.A.S.J.P., *physica status solidi (a)*, 201(10) (2004) 2203-2212.

[23] Adachi, S., *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. 2005, Chichester, England: John Wiley & Sons. 387.

[24] Kohan, A.F., G. Ceder, D. Morgan, and C.G. Van de Walle, *Physical Review B* 61(22) (2000) 15019.

[25] Van de Walle, C.G., *Physical Review Letters*, 85(5) (2000) 1012.

[26] Oba, F., S.R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, et al., *Journal of Applied Physics*, 90(2) (2001) 824-828.

[27] Zhang, S.B., S.H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B* 63(7) (2001) 075205.

[28] Look, D.C., J.W. Hemsky, and J.R. Sizelove, *Physical Review Letters*, 82(12) (1999) 2552.

[29] Strzhemechny, Y.M., H.L. Mosbacker, D.C. Look, D.C. Reynolds, et al., *Applied Physics Letters*, 84(14) (2004) 2545-2547.

[30] Nickel, N.H. and K. Fleischer, *Physical Review Letters*, 90(19) (2003) 197402.

[31] Ip, K., M.E. Overberg, Y.W. Heo, D.P. Norton, et al., *Applied Physics Letters*, 82(3) (2003) 385-387.

[32] 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.

[33] Fan, Z. and J.G. Lu, *Applied Physics Letters*, 86(3) (2005) 1-3.

[34] Heo, Y.W., L.C. Tien, D.P. Norton, B.S. Kang, et al., *Applied Physics Letters*, 85(11) (2004) 2002-2004.

[35] Park, W.I., J.S. Kim, G.C. Yi, M.H. Bae, et al., *Applied Physics Letters*, 85(21) (2004) 5052-5054.

[36] Nishii, J., F.M. Hossain, S. Takagi, T. Aita, et al., *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 2003. 42(4 A).

[37] Sun, X.W. and H.S. Kwok, *Journal of Applied Physics*, 86(1) (1999) 408-411.

[38] Ashkenov, N., B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, et al., *Journal of Applied Physics*, 93(1) (2003) 126-133.

[39] Pearton, S.J., D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, et al., *Progress in Materials*

Science, 50(3) (2005) 293-340.

[40] Fu, Z.X., C.X. Guo, B.X. Lin, and G.H. Liao, Chinese Physics Letters, 15(6) (1998) 457-459.

[41] Lin, B., Z. Fu, and Y. Jia, Applied Physics Letters, 79(7) (2001) 943-945.

[42] Lin, B., Z. Fu, Y. Jia, and G. Liao, Journal of the Electrochemical Society, 148(3) (2001) 110-113.

[43] Look, D.C., Materials Science and Engineering B, 80(1-3) (2001) 383-387.

[44] Ryu, Y.R., S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, et al., Journal of Crystal Growth, 216(1-4) (2000) 330-334.

[45] Choi, W.S., E.J. Kim, S.G. Seong, Y.S. Kim, et al., Vacuum, 83(5) (2009) 878-882.

[46] Gao, W., Z.W. Li, R. Harikisun, and S.S. Chang, Materials Letters, 57(8) (2003) 1435-1440.

[47] Peng, H., H.J. Xiang, S.-H. Wei, S.-S. Li, et al., Physical Review Letters, 102(1) (2009) 017201.

[48] Maensiri, S., J. Sreesongmuang, C. Thomas, and J. Klinkaewnarong, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 301(2) (2006) 422-432.

[49] Maensiri, S., P. Laokul, and S. Phokha, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 305(2) (2006) 381-387.

[50] Yuhas, B.D., S. Fakra, M.A. Marcus, and P. Yang, Nano Letters, 7(4) (2007) 905-909.

[51] Clavel, G., M.G. Willinger, D. Zitoun, and N. Pinna, Advanced Functional Materials, 2007. 17(16) 3159-3169.

[52] Makino, T., Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki, et al., Applied Physics Letters, 85(5) (2004) 759-761.

[53] Kim, K.-K., S. Niki, J.-Y. Oh, J.-O. Song, et al., Journal of Applied Physics, 97(6) (2005) 066103-3.

[54] Ratheesh Kumar, P.M., C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, F. Singh, et al., Materials Science and Engineering B, 117(3) (2005) 307- 312.

[55] Guillén-Santiago, A., M.d.l.L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, et al., physica status solidi (a), 2004. 201(5) 952-959.

[56] 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.

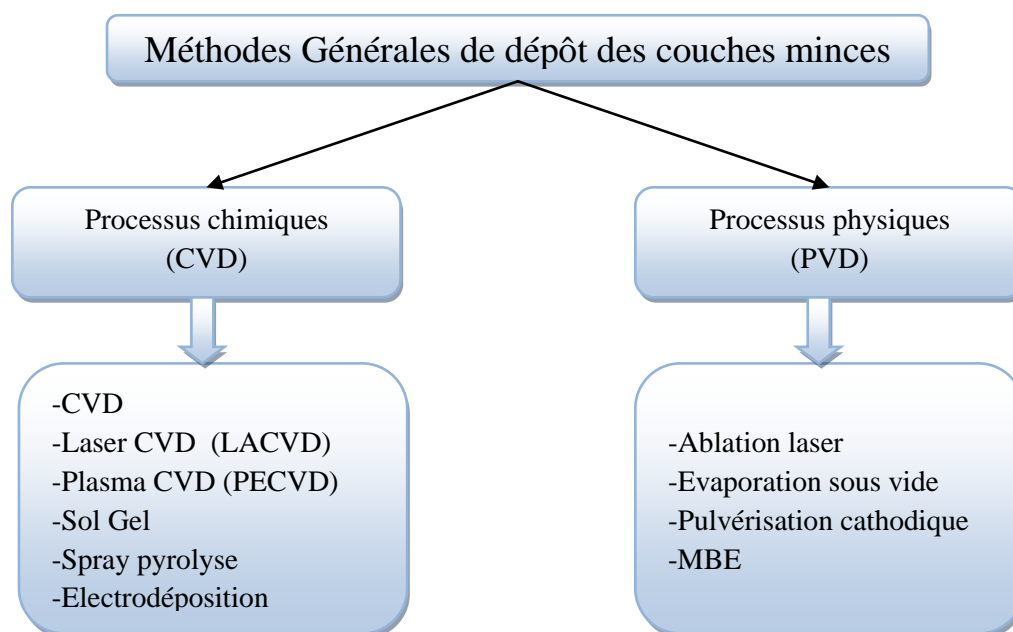
[57] Wang, J., G. Du, B. Zhao, X. Yang, et al., Journal of Crystal Growth, 255(3-4) (2003) 293-297.



- [58] Yuan, G., Z. Ye, Q. Qian, L. Zhu, et al, *Journal of Crystal Growth*, (2005) 451-457.
- [59] Baltazar, P., V. Lara, G. Córdoba, and R. Arroyo, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 37(2) (2006) 129-133.
- [60] Cong, G.W., W.Q. Peng, H.Y. Wei, X.X. Han, et al., *Applied Physics Letters*, 88(6) (2006) 062110-3.
- [61] Coutts, T.J., X. Li, T.M. Barnes, B.M. Keyes, et al., *Thin Films and Nanostructures*. Elsevier Science Ltd: Oxford. (2006) 43-83.
- [62] Jung, E.S., H.S. Kim, H.K. Cho, and J.H. Kim, *Superlattices and Microstructures*, 42(1-6) (2007) 62-67.
- [63] Wang, J., E. Elamurugu, V. Sallet, F. Jomard, et al., *Applied Surface Science*, 254(22) (2008) 7178-7182.
- [64] Limpijumnong, S., S.B. Zhang, S.-H. Wei, and C.H. Park, *Physical Review Letters*, 92(15) (2004) 155504.
- [65] Wahl, U., E. Rita, J.G. Correia, A.C. Marques, et al., *Physical Review Letters*, 95(21) (2005) 215503-4.
- [66] Fan, J. and R. Freer, *Journal of Applied Physics*, 77(9) (1995) 4795-4800.
- [67] Kanai, Y., *Jpn.J.Appl.Phys*, 30 (1991) 2021.
- [68] Yong-Seok, C., K. Jang-Won, H. Dae-Kue, and P. Seong-Ju, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(1) (2010) 26-41.
- [69]- Xiang, B., P. Wang, X. Zhang, S.A. Dayeh, et al., *Nano Letters*, 7(2) (2006) 323-328.
- [70] Cui, J.B. and U.J. Gibson, *Applied Physics Letters*, 87(13) (2005) 133108-3.
- [71] 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 couches minces ainsi que les nanostructures d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase vapeur ou en phase liquide, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ». Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel.



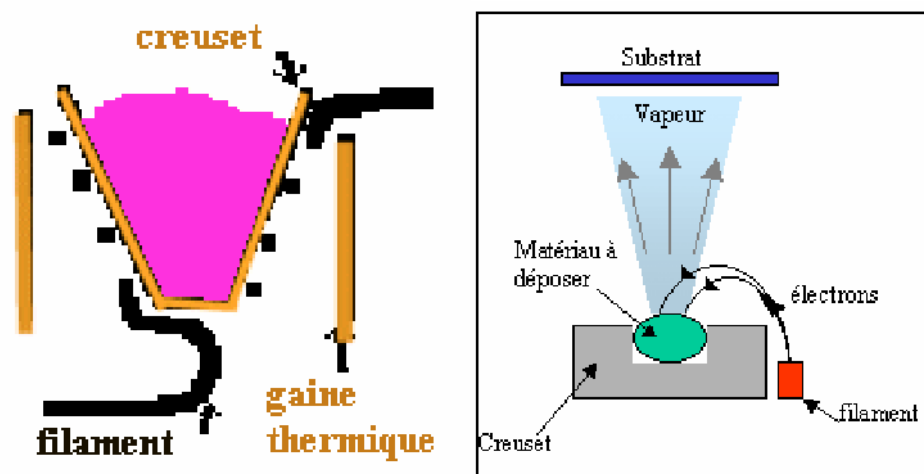
*Méthodes générales de dépôt des couches minces*

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

Les méthodes PVD consistent à libérer de la matière à partir d'une source et par la suite elle est transférée au substrat. Cela s'explique par la solidification de la vapeur sur la surface du substrat, sans l'intervention d'aucune réaction chimique. Si une réaction chimique intervient avec la vapeur, et/ou avec le dépôt sur la surface du substrat, nous avons donc un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les trois plus importantes méthodes (PVD) de dépôt du ZnO utilisées dans les laboratoires sont, l'évaporation thermique, les dépôts par laser pulsé (PLD) et la pulvérisation d'une cible (sputtering).

### II-1-1- 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-1).



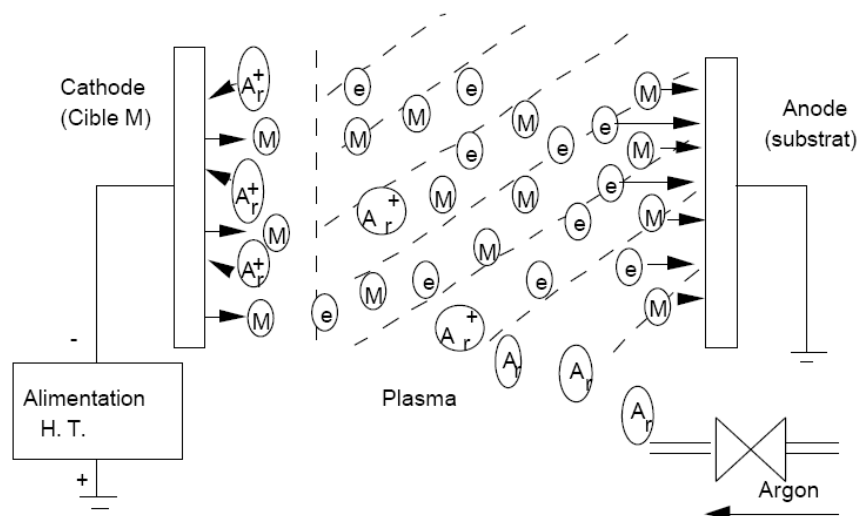
*Figure II-1 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.*

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 [1,2,3]. 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 [4-7]. Une variété de nanostructures de ZnO comme les nanorubans (nanobelts), nanocages, nanoanneaux (nanorings) et nanhélices (nanohelix) ont été synthétisés par le groupe de Wang, en utilisant cette méthode [8]. Par ailleurs, une grande énergie est fournie pour le chauffage (>1000°C) et le dopage est difficile à concevoir par cette méthode.

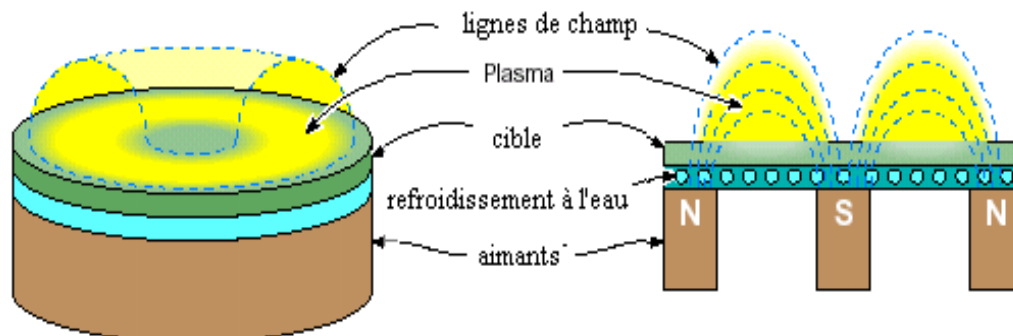
### **II-1-2- Pulvérisation cathodique réactive (sputtering):**

La pulvérisation cathodique réactive est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes très énergétiques, neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. La figure II-2, représente le schéma de principe du sputtering.



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

Le système moderne de pulvérisation cathodique, utilise une configuration à magnétron (systèmes d'aimants), où un champ magnétique très fort est appliqué afin de concentrer le plasma près de la cible afin d'accroître la vitesse de dépôt.



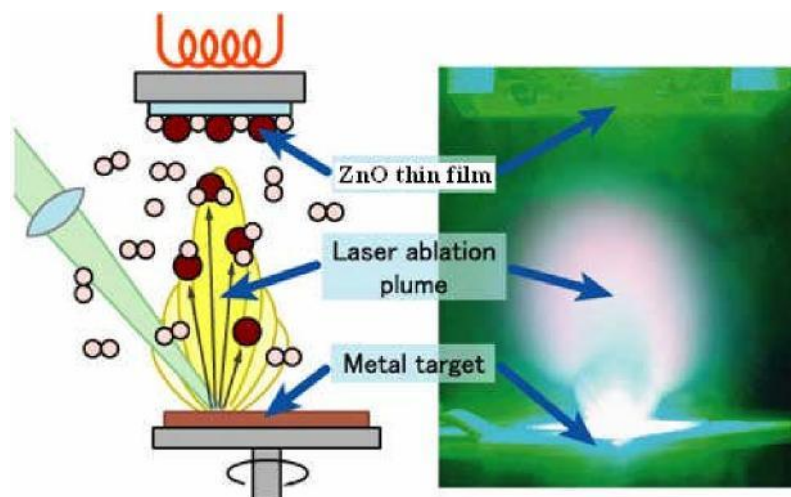
*Figure II-3 : Représentation schématique d'une cathode magnétron.*

Un certain niveau de vide est requis pour le système de pulvérisation cathodique. Appliqué au ZnO, une pression résiduelle au niveau de  $10^{-6}$  Torr et à une pression de travail des gaz de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr, sont suffisants pour activer le dépôt. Durant le dépôt, après l'évacuation des gaz indésirables, un gaz inerte, ordinairement de l'argon Ar est introduit dans l'enceinte. Un courant continu (DC) ou une tension radiofréquence (RF) est utilisée afin d'ioniser le gaz inerte (ici l'Ar) et ainsi produire un plasma chargé. Les ions sont accélérés vers la surface de la cible, et en la bombardant les atomes de la cible sont éjectés et viennent se condenser sur les substrats afin de former les films. Dans certains cas on utilise une tension (bias voltage) appliquée au substrat afin d'assister le dépôt et ainsi augmenter les propriétés d'adhésion de la couche mince au substrat. Le substrat peut être chauffé afin d'obtenir une bonne cristallisation des films obtenus.

Normalement la pulvérisation cathodique (DC sputtering) est utilisée pour les cibles conductrices, parce qu'il y aura accumulation de charges positives sur la cible par contre l'utilisation d'une tension radiofréquence RF peut résoudre ce problème. L'oxyde de zinc est un semiconducteur, et on peut utiliser les deux types de pulvérisation DC ou RF. Souvent la pulvérisation cathodique réactive est souvent utilisée pour produire des couches minces de ZnO à température ambiante. RF sputtering produit des films de ZnO de type n de bonne qualité, par ailleurs, du ZnO isolant est obtenu par DC sputtering. Par cette technique le dopage est possible en introduisant dans l'enceinte, lors du dépôt des gaz contenant les éléments dopants ou par le mixage de matériau pour son utilisation comme cible [8].

### II-1-3- 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-4: Représentation schématique Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.*

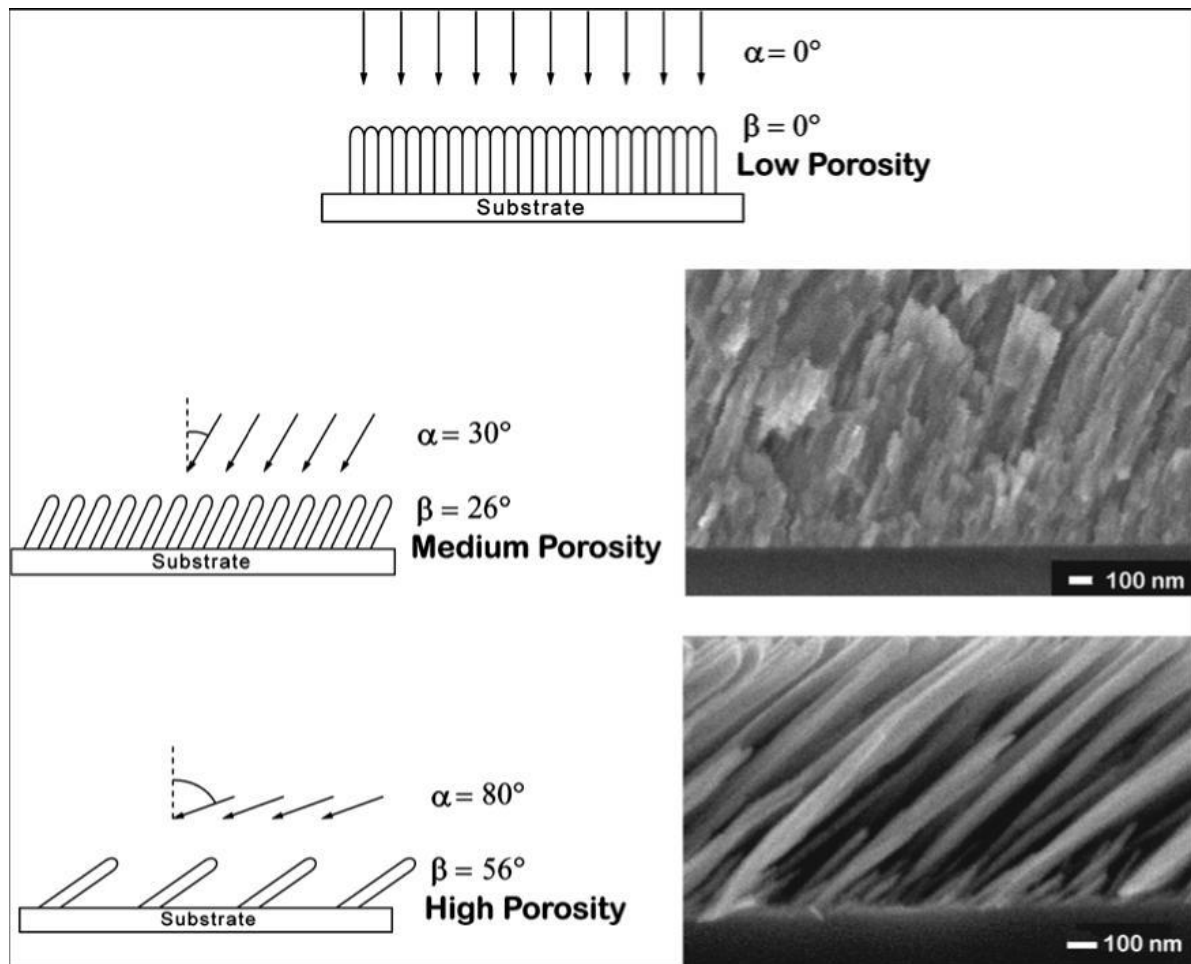
A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe 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  $50 \text{ MW/cm}^2$  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 [10-13].

De l'oxyde de zinc cristallin épitaxié de bonne qualité que celui obtenu par MBE a pu être obtenu par cette technique [14]. 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 [15-17]. Les nanostructures de ZnO comme les nanocolonnes (nanorods) peuvent être synthétisés par PLD [18].

#### **II-1-4- Dépôt par déviation angulaire (GLAD Glancing Angle Deposition):**

Cette méthode a été principalement développée par Brett et al [20-25]. Elle peut être accomplis 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-5, illustre le mécanisme de croissance par la méthode GLAD [19].

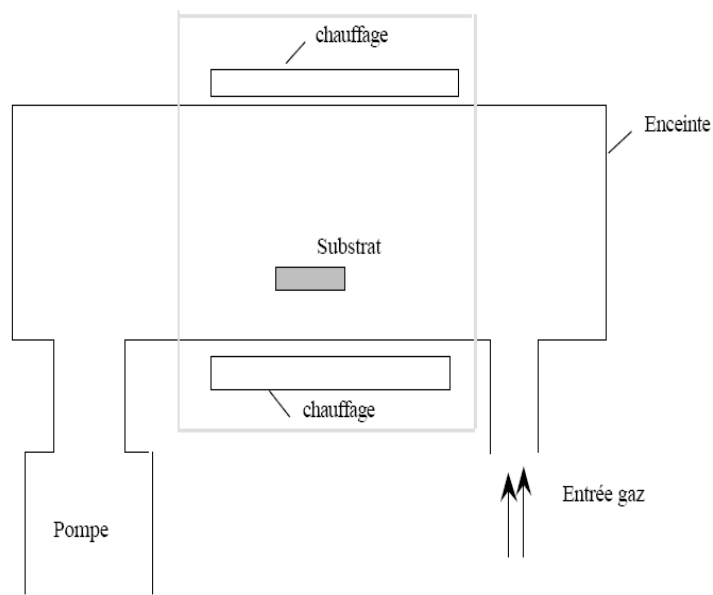


*Figure II-4: Le mécanisme de croissance de nanostructures par GLAD[19].*

## 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.





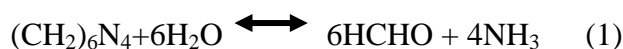
**Figure II-5 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.**

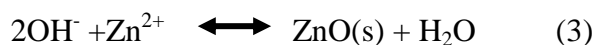
### **II-2-1- Dépôt par solution chimique (SBC: Solution Based Chemistry):**

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-1-6-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 [26]. Les Nanocolonnes en ZnO peuvent être élaborées par CBD à une température basse de 60°C [27]. Les germes de ZnO initient l'orientation de la croissance des nanofils (nanowires). La solution utilisée contient  $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2$  et hexaméthyltetramine (HMT), La valeur du pH peut varier de 5 à 12. Les principales réactions mises en jeux dans ce processus sont:





La vitesse de déposition est principalement dominée par la vitesse de décomposition du HMT (réaction 1), 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 [28]. Les nanostructures de ZnO comme les nanocolonnes [29,30], nanofils [28], nanoplaquette [31,32], et les nanosphères [33], 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 produit par cette méthode n'ont pas une bonne adhérence au substrat.

#### **II-1-6-b- Dépôt par l'électrochimie (ECD):**

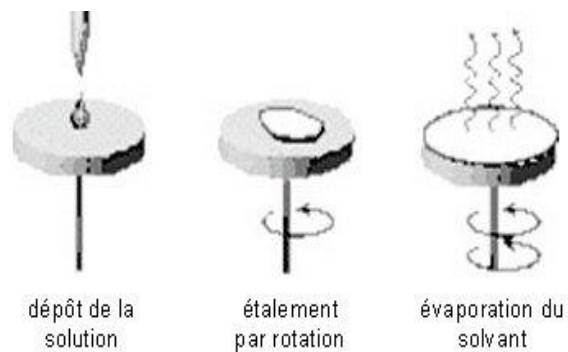
L'oxyde de zinc est déposé cathodiquement à partir d'une solution aqueuse de sel de Zn et la présence d'oxygène dissous. Les nanocolonnes (nanorods), nanotubes [34] et les films nanoporeux [35] peuvent être synthétisés avec succès par l'ECD. Les films poreux de ZnO sont très utilisés intensivement pour 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 [36].

#### **II-1-6-c- Synthèse par voie sol-gel:**

Les couches minces de ZnO [37-41], nanocristaux [42], nanocolonnes [43] avec des orientations cristallographiques préférentielles peuvent être synthétisées en utilisant la méthode sol-gel. "sol" se réfère à une suspension colloïdale. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation solution-gélification. Brièvement, un Sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer le Sol, par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé Gel. Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce.

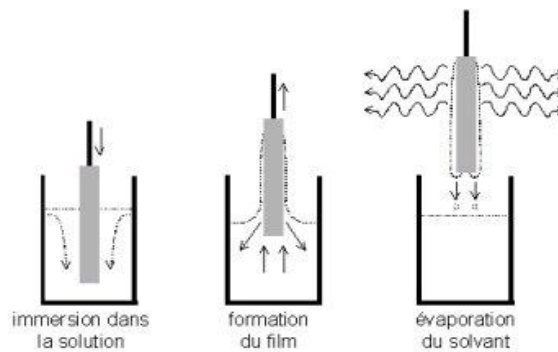
Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

a. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.



*Figure I-6 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating*

b. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.



*Figure I-7 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating*

## **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 poudres. 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 chimique 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 [44], et dans la production des piles solaires [45].

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 [46],
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [47],
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [48].

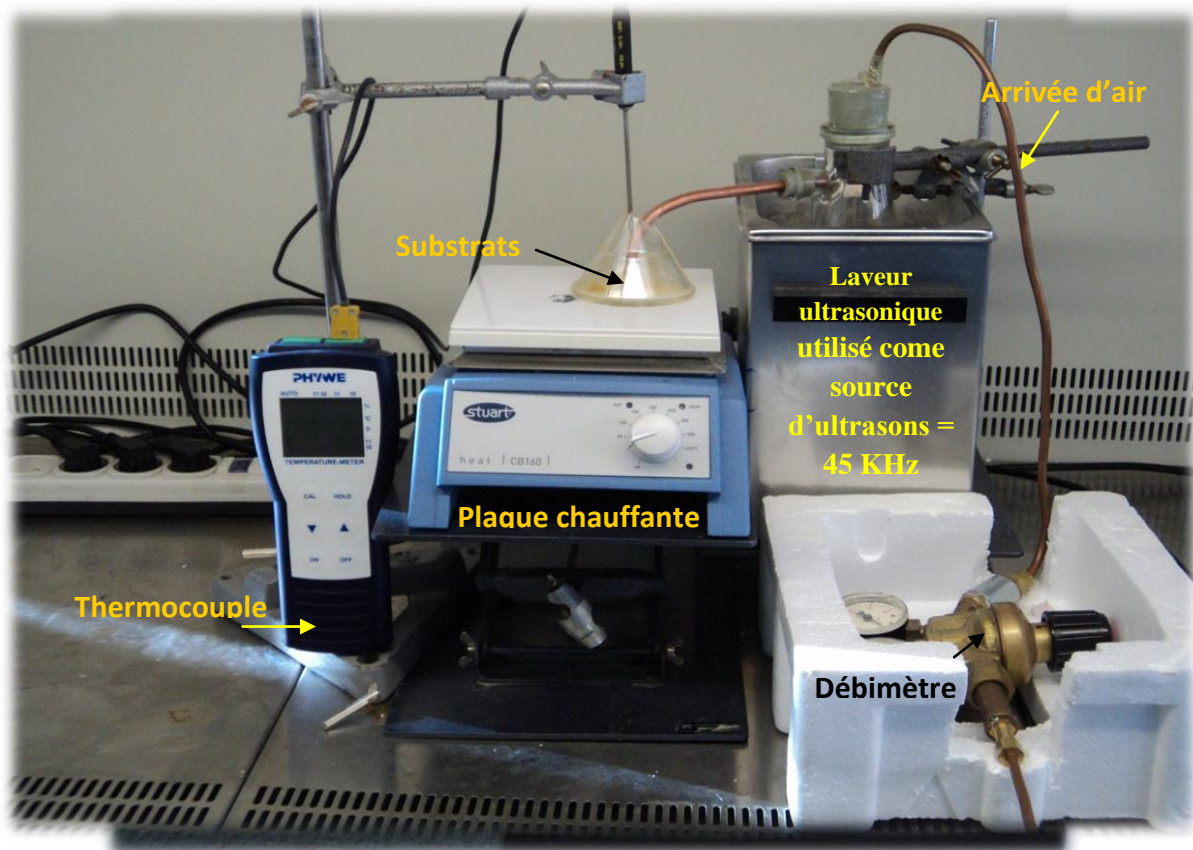
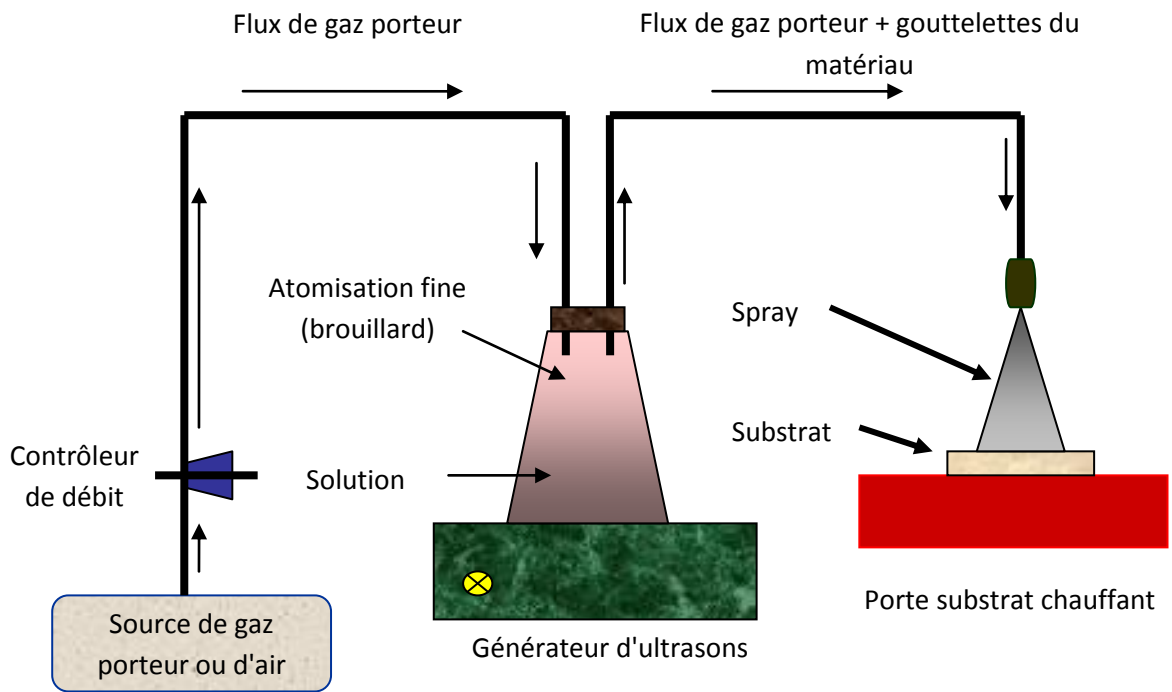


Figure II-8 : Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

### **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 [49]. 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 [50] 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 [51]. 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 [52] 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{SnO}_2$  transparentes ont été déposées par spray pyrolyse en utilisant la tétra-n-butyltin (iv) comme précurseur [53]. Le rendement de dépôt et la cristallinité déposés à  $340^\circ\text{C}$  ont été améliorés en ajoutant le  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la solution alcoolique du précurseur. Les auteurs ont proposé deux explications par cet effet. La première explication est que le  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  ont été préparés en utilisant le spray pyrolyse électrostatique [54,55]. 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  $10\mu\text{m}$ . On a observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [56] 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 diminuent jusqu'à ce que aucun dépôt ne se produit.

Des couches minces de  $\text{SnO}_2$  pour des applications de détecteurs de gaz ont été également préparés par spray pyrolyse en utilisant des solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [57]. Des couches lisses mais pas très uniformes ont été obtenues en utilisant une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2$  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  $300^\circ\text{C}$ .

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 [58]. 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 [59], 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.

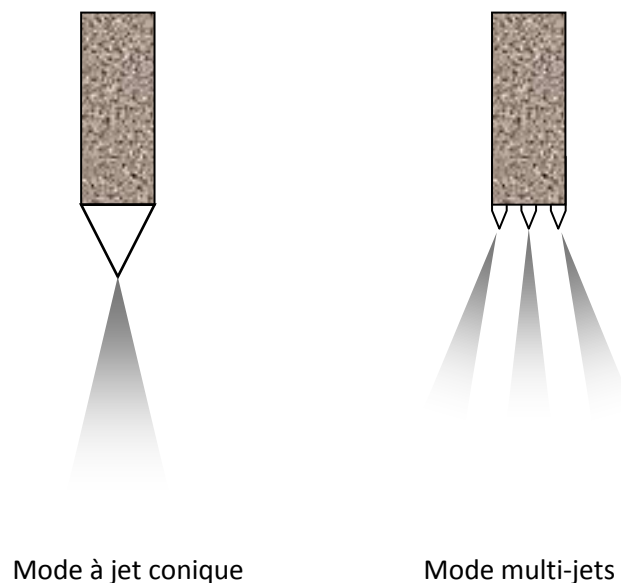
***- atomisation de la solution du précurseur:***

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 [60]. Lampkin a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse [61]. Une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [62]. 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 [63,64].

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 [65]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [66]. Grace et Marijnessen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [67]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de taille des gouttelettes. Cloope au et al, ont proposé une classification de ces modes [68]. 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).

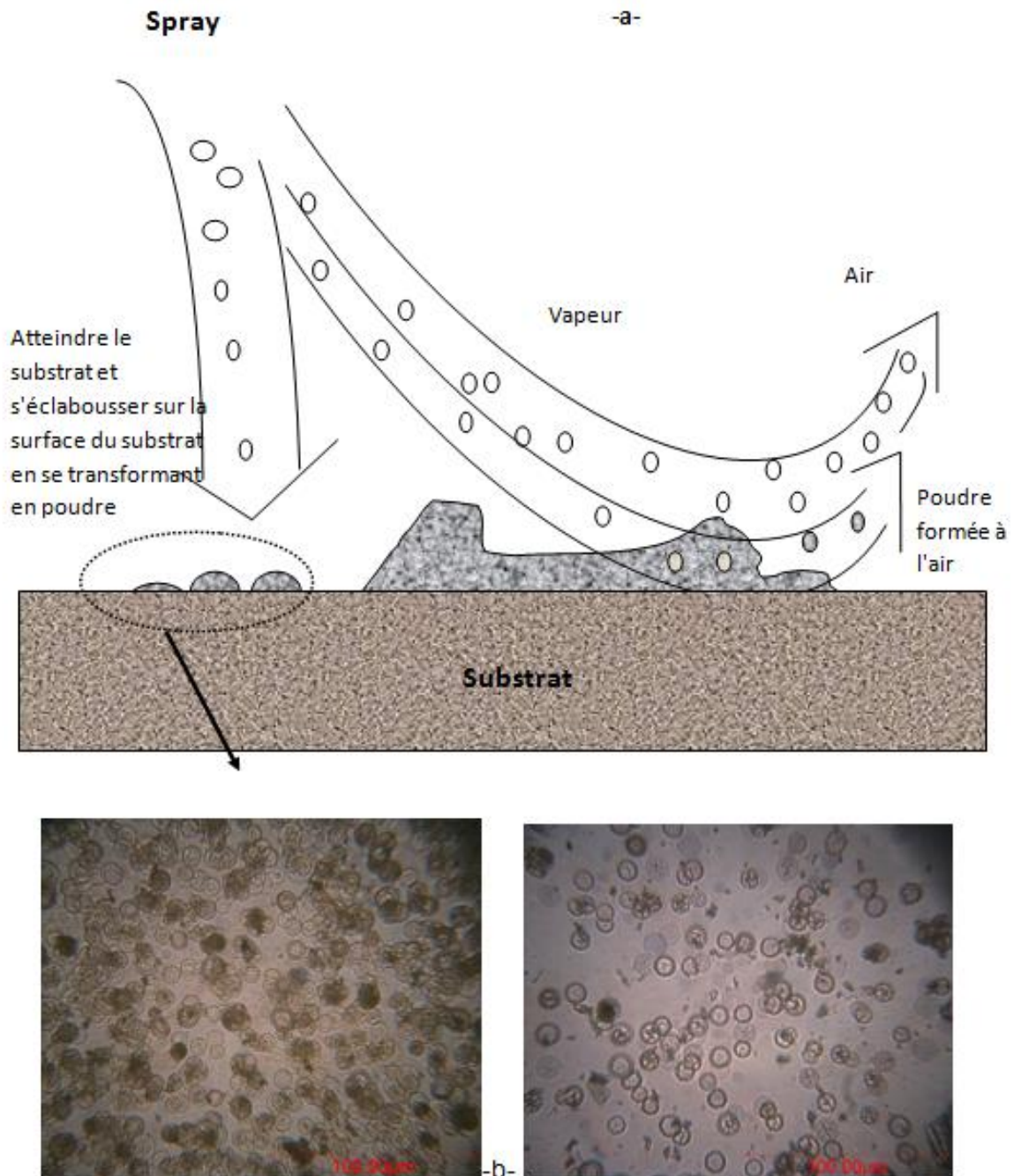


*Figure II-9 : Schéma du mode de jet conique et de multi-jets*

- **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 SnO<sub>2</sub> [69]. 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 2µm. 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 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 [70]. 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  $\mu\text{m}$  contribueront à la formation des films à la température de substrat de 430 °C. Cette valeur dépend de la composition de la solution appliquée 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 [71]. 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 [72]. 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.

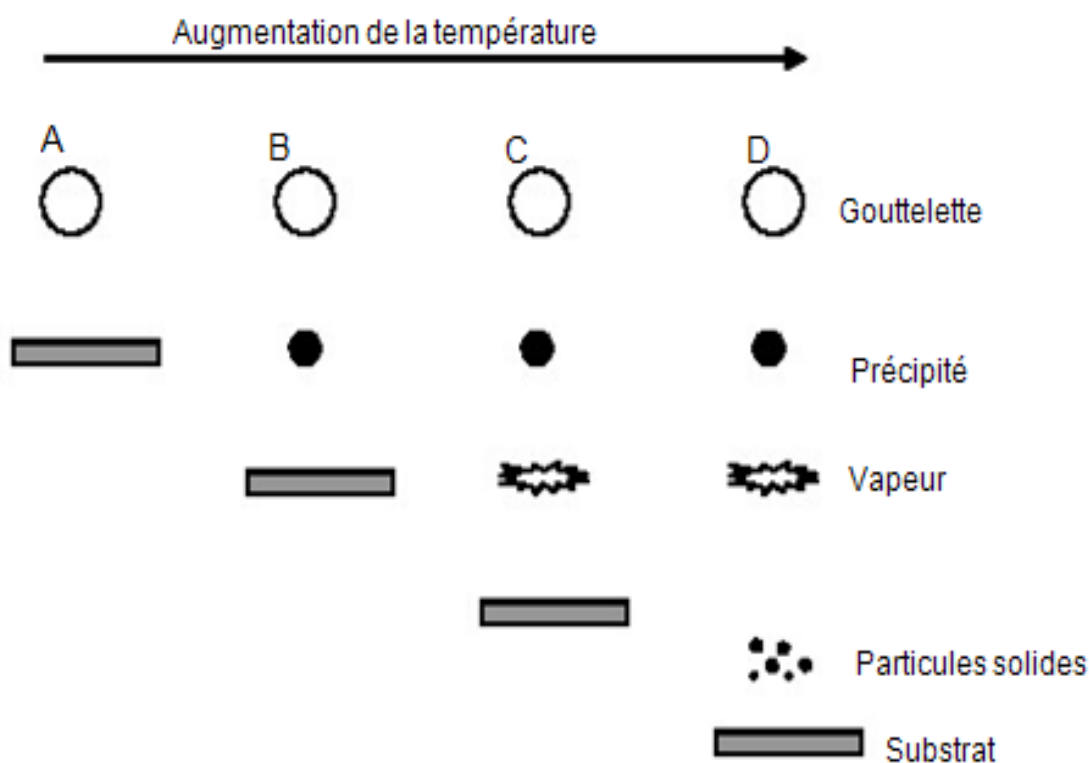
Des particules creuses sont formées quand les gouttelettes sont grandes et la concentration du nombre de gouttelettes est faible. De plus, les petites gouttelettes produisent des particules pleines parce que la distance de diffusion du soluté est courte, ce qui mène à une distribution plus uniforme de 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 [73]. 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 du sel. 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 [74]. 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 [48]. 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-volatiles, 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'acétylates de l'yttrium volatiles comme précurseur à des températures de substrat exceptionnellement élevées de 600 à 750°C [75]. 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 et l'étain .

#### - *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 distillée 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 ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ), 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:**

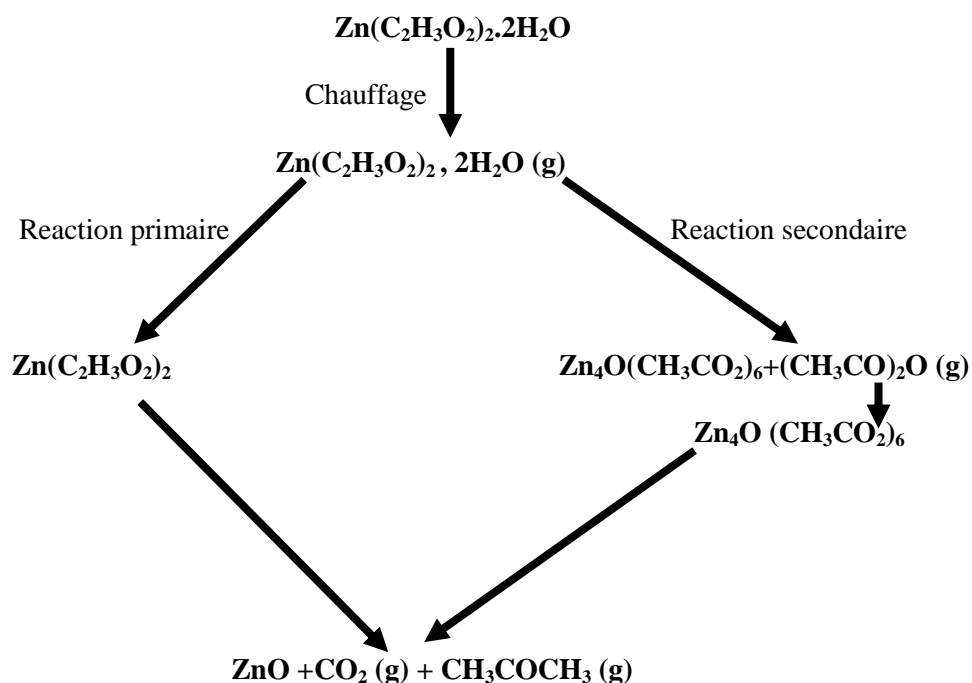


Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique.

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)	$T_d$ (min)
0	350	0.3	60
1			
3			
5			
7			
9			
11			
13			

***Tableau II.1 : Echantillons de ZnO : Co.***

Le tableau II-1 résume les conditions de dépôts de nos films de ZnO dopé cobalt.

**Références:**

- [1] Choi, W.S., E.J. Kim, S.G. Seong, Y.S. Kim, et al., *Vacuum*, 83(5) (2009) 878-882.
- [2] Subrahmanyam, A. and U.K. Barik, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(5) (2005) 817-822.
- [3] Sahu, D.R., S.-Y. Lin, and J.-L. Huang, *Applied Surface Science*, 253(11) (2007) 4886-4890.
- [4] Gao, P. and Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 106(49) (2002)12653-12658.
- [5] Wu, J.M., H.C. Shih, W.T. Wu, Y.K. Tseng, et al., *Journal of Crystal Growth*, 281(2-4) (2005) 384-390.
- [6] Greyson, E.C., Y. Babayan, and T.W. Odom, *Advanced Materials*, 16(15 SPEC. ISS.) (2004) 1348-1352.
- [7] Song, J.H., X.D. Wang, E. Riedo, and Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005. 109(20) 9869-9872.
- [8] Wang, Z.L., J. Chennupati, and P. Stephen, *Thin Films and Nanostructures*. Elsevier Science Ltd: Oxford. (2006) 339-370.
- [9] Gao, W. and Z. Li, *ZnO Ceramics International*, 30(7) (2004) 1155-1159.
- [10] 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.
- [11] D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W.L. Mc, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 619.
- [12] M. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (1998) 1389.
- [13] D. Bchisey, G.K. Hubler, *Pulsed laser Deposition of Thin films*, Wiley (1994).
- [14] Nakamura, T., H. Minoura, and H. Muto, *Thin Solid Films*, 405 (2002) 109-116.
- [15] Ohshima, T., T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen, et al., *Thin Solid Films*, 435(1-2) (2003) 49-55.
- [16] Zhao, J.-L., X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, et al., *Journal of Crystal Growth*, 276(3-4) (2005) 507-512.
- [17] 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.
- [18] Sun, Y., G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, *Chemical Physics Letters*, 396(1-3) (2004) 21-26.
- [19] Robbie, K., J.C. Sit, and M.J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 16(3) (1998) 1115-1122.
- [20] 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.
- [21] Kennedy, S.R., M.J. Brett, O. Toader, and S. John, *Nano Letters*, 2(1) (2002) 59- 62.
- [22] 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.

[23] Hawkeye, M.M. and M.J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 25(5) (2007)1317-1335.

[24] Sit, J.C., D. Vick, K. Robbie, and M.J. Brett, *Journal of Materials Research*, 1999. 14(4) 1197-1199.

[25] 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.

[26] Niesen, T.P. and M.R. De Guire, *Journal of Electroceramics*, 6(3) (2001)169-207.

[27] Vayssieres, L., K. Keis, S.E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* 105(17) (2001) 3350-3352.

[28] Greene, L.E., B.D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, et al., *Inorg. Chem.*, 45(19) (2006) 7535-7543.

[29] Lin, C.-C., H.-P. Chen, and S.-Y. Chen, *Chemical Physics Letters*, 404(1-3) (2005) 30-34.

[30] Yan, X., Z. Li, R. Chen, and W. Gao, *Crystal Growth and Design*, 8(7) (2008) 2406-2410.

[31] Cheng, J.P., Z.M. Liao, D. Shi, F. Liu, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2) (2009) 741-746.

[32] Cao, X., H. Zeng, M. Wang, X. Xu, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 112(14) (2008) 5267-5270.

[33] Kuo, C.L., T.J. Kuo, and M.H. Huang, *Journal of Physical Chemistry B* 109(43) (2005) 20115-20121.

[34] Elias, J., R. Tena-Zaera, G.Y. Wang, and C. Lévy-Clément, *Chemistry of Materials*, 20(21) (2008) 6633-6637.

[35] Xi, Y.Y., Y.F. Hsu, A.B. Djuricic, and W.K. Chan, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9) (2008) D595-D598.

[36] Ju, M., Q. Li, J. Gu, R. Xu, et al., *Materials Letters*, 2010. 64(5) 643-645.

[37] Zhang, Y., B. Lin, X. Sun, and Z. Fu, *Applied Physics Letters*, 86(13) (2005)1-3.

[38] Hong, C.-S., H.-H. Park, J. Moon, and H.-H. Park, *Thin Solid Films*, 515(3) (2006) 957-960.

[39] Zhang, Y., Z. Zhang, B. Lin, Z. Fu, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 109(41) (2005) 19200-19203.

[40] Shaoqiang, C., Z. Jian, F. Xiao, W. Xiaohua, et al., *Applied Surface Science*, 241(3-4) (2005) 384-391.

[41] Paul, G.K. and S.K. Sen, *Materials Letters*, 57(3) (2002) 742-746.

[42] Jáuregui-Rosas, S., O. Perales Pérez, W. Jia, O. Vásquez, et al. *Research Society Symposium Proceedings*. 2009.

[43] Ahn, S.E., J.L. Soo, H. Kim, S. Kim, et al., *Applied Physics Letters*, 84(24) (2004) 5022- 5024.

[44] J.M.Mochel , US Patent 2, 564 (1951) 707.

- [45] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) 84.
- [46] A.R.Belkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, et al, Philips Journal of Research, 50 (3-4) (1996) 365.
- [47] S.P.S.Arya and H.E. Hitermman, Thin solid film 193(1-2) (1990) 841.
- [48] C.H. Chen, E.M. Kleder et al, J. Mater. Chem, 6(5) (1996) 765.
- [49] H.H. Afify, S.A. Nasser and S.E. Demian, J.Mater.Sci: Materials in Electronics, 2(3) (1991) 152.
- [50] S. Mirzapur, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, J.Mater.Sci., 29(3) (1994) 700.
- [51] N.H.J. Stelzer and J. Schounman, J. Mater. Synth. Process., 4(6) (1996) 429.
- [52] C.H. Chen, E.M. Kleder and J. . Schounman, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1439.
- [53] M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I.Yagi et al, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 2099.
- [54] H.Gourari, M. Lumbrearas, R. Van Landschoot and J. Schounman, Sensors and Actuators B, 47(1-3) (1998) 189.
- [55] H.Gourari, M. Lumbrearas, R. Van Landschoot and J. Schounman, Sensors and Actuators B, 58(1-3) (1999) 365.
- [56] F. Caillaud, A. Smith, and J.F. Baumard, J. American. Ceram. Soc, 76(4) (1993) 998.
- [57] H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, Jpn. J. Appl. Phys, 19(3) (1980) 513.
- [58] V. Vasu and A. Subrahmanyam, Thin Solid Films, 193(1-2) (1990) 973.
- [59] S.Kim, K.H.Choi, J.H.Eun, H.J.Kim and C.S. Hwang , Thin Solid Films, 377 (2000) 694.
- [60] A.A.Rizkalla and A.H. Lefebvre, J.Eng.Power, 97(2) (1975) 173.
- [61] C.M. Lampkin, Prog. Cryst. Growth. Charct. Mater, 1(4) (1979) 405.
- [62] R. Rajan and A.B. Pandit, Ultrasonics, 39(4) (2001) 235.
- [63] A.M.Ganan-Calvo, J.Davila and A. Barrero J. Aerosol Sci , 28(2) (1997) 249.
- [64] C. Pantano, A.M.Ganan-Calvo and A. Barrero J. Aerosol Sci , 25(6) (1994) 1065.
- [65] F.R.S Rayleigh, Phil. Mag, 3(2) (1882) 184.
- [66] J. Zeleny, Phys. Rev, 3(2) (1914) 69.
- [67] J.M. Grace and J.C.M. Marijnissen, J. Aerosol Sci , 25(6) (1994) 1005.
- [68] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, J. Electrostatics, 25(2) (1990) 165.
- [69] W.M.Sears and M.A.Gee, Thin Solid Films, 165(1) (1988) 265.
- [70] W. Siefert, Thin Solids Films, 120(4) (1984) 267.
- [71] H.F. Yu and W.H. Liao, Int. J. Heat and Mass Transfer, 41(8-9) (1998) 993.

[72] I.W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden, and K. Okuyuma , J. Mater. Res, 15(3) (2000) 733.

[73] E.K. Oh and S.G. Kim, J. Aerosol Sci , 27(8) (1996) 1143.

[74] J.C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem.Soc, 122(4) (1975) 585.

[75] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma and I. Yasuda, Thin Solid Films, 340(1-2) (1999) 72.



**Introduction :**

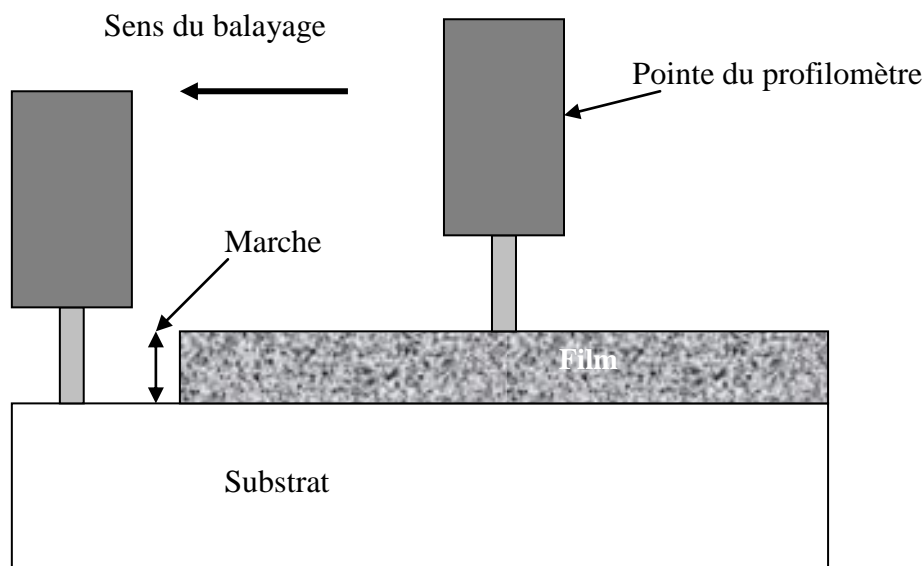
Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées. Toutes les mesures ont été réalisées au sein du Laboratoire de la Physique de la Matière Condensée, université Jules Vernes Amiens, Picardie, France.

**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  $\theta$  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 :

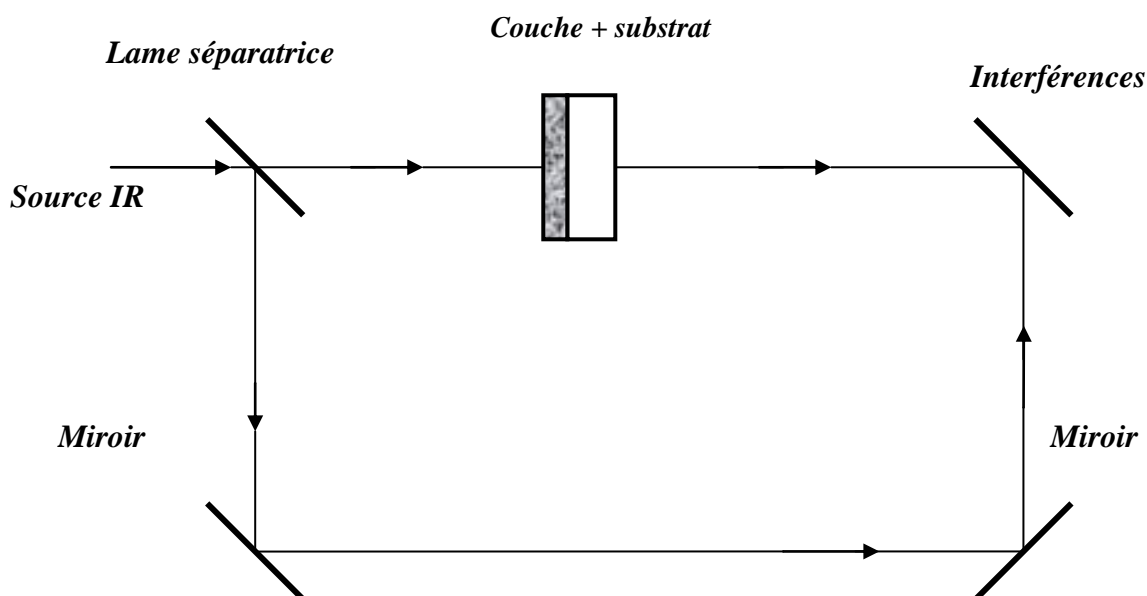
La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

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  $\text{cm}^{-1}$ ) 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  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  (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 ( $T_0$ ) :

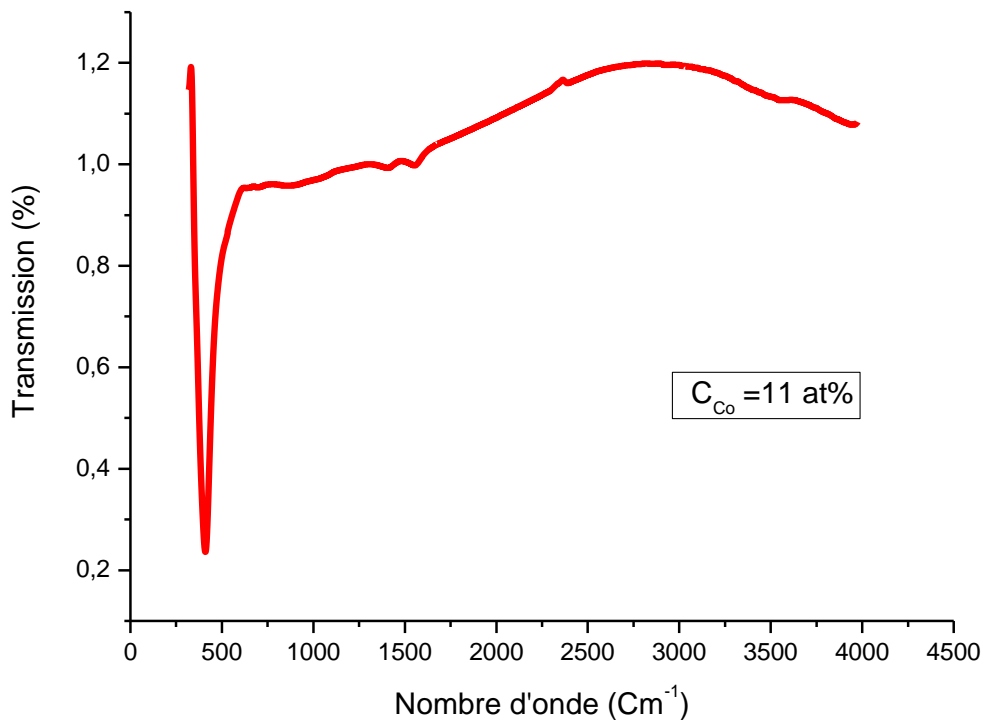
$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

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  $\alpha$  :

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



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

Le calcul du coefficient d'absorption  $\alpha$  passe d'abord par la détermination de  $T_0$ . La détermination de  $T_0$  est très importante pour le calcul de  $\alpha$ , car on peut faire des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de  $\alpha$  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- SPECTROSCOPIE RAMAN :

#### 1- Généralités :

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 [2], par **Raman** et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg [3] et Mandelstam [4] dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.



*Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN (1888-1970).*

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la

spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie et amplifiée par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

## 2- Effet Raman :

Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit  $\vec{P}$  sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$ , qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \overset{=}{\alpha} \vec{E}$$

Où  $\overset{=}{\alpha}$  est un tenseur de rang 2, représenté par une matrice d'ordre 3, symétrique:

$$\overset{=}{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Si le champ  $\vec{E}$  oscille à la fréquence  $\nu$  :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Et si la molécule vibre à la fréquence  $\nu_V$  et que cette vibration de coordonnée normale  $Q$  fasse intervenir une variation d'un élément  $\alpha_{ij}$  du tenseur  $\overline{\alpha}$ , nous pouvons écrire au 1<sup>er</sup> ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Avec  $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_V t)$

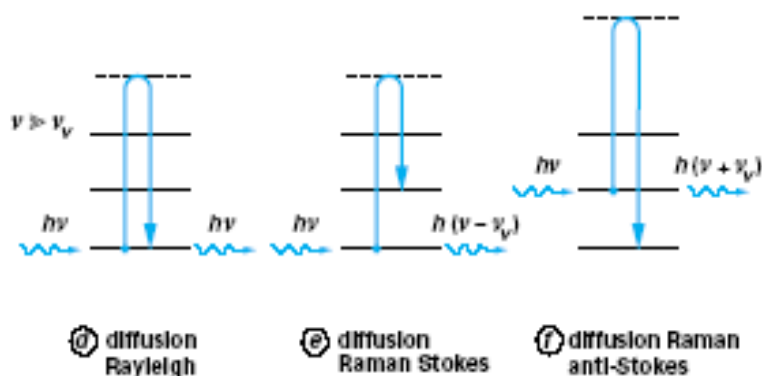
L'expression du champ électrique diffusé  $E_{diff}$ , proportionnel à  $P$ , comporte donc, outre un terme en  $\cos(2\pi\nu t)$  qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

$$E_{diff} \approx P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_V)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_V)t]$$

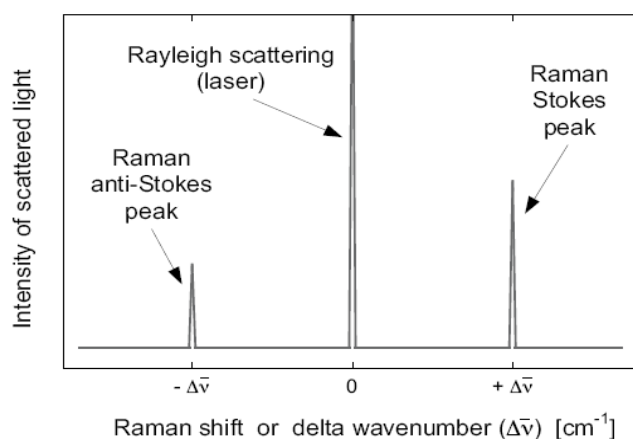
Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences  $\nu + \nu_V$  et  $\nu - \nu_V$ . C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes ou Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$  est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

### En résumé :

*L'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence  $\nu_0$  (laser) avec la matière (mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh), mais une très petite partie des photons du faisceau (typiquement  $10^{-6}$  environ) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). La différence entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibration (faisant intervenir un phonon). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé, les photons diffusés ont alors une fréquence  $\nu_0 - \Delta\nu$  (raie Stokes) ou  $\nu_0 + \Delta\nu$  (raie anti-Stokes), figure III-4 :*



(a)



**Figure III-4 : Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ( $\Delta\nu = \nu - \nu_V$ ).**

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (exception faite pour la diffusion Raman résonante), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800 nm peuvent être utilisés [5].

### 3- Le spectre Raman :

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel

à la longueur d'onde ( $\lambda$ ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de  $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [6]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide ( $c$ ) exprimée en  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de  $\text{cm}^{-1}$ ), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Le déplacement Raman ( $\Delta\bar{\nu}$ ) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé

comme suit :

$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{laser} - \bar{\nu}_{Raman} = \frac{10^7}{\lambda_{laser}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}(\text{nm})}$$

Où  $\bar{\nu}_{Raman}$ , correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et  $\bar{\nu}_{laser}$  est une constante connue et fixée ( $\bar{\nu}_{laser} \approx 19450 \text{ cm}^{-1}$  pour la ligne 514 nm du laser Ar et  $\bar{\nu}_{laser} \approx 15800 \text{ cm}^{-1}$  pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman ( qui est  $\Delta\bar{\nu}$  et non pas  $\bar{\nu}_{Raman}$ ) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

#### **4- Cas de l'oxyde de zinc ZnO:**

L'oxyde de zinc ZnO appartient au groupe d'espace  $C_{6v}^4$ . Les phonons optique au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin suivent la représentation irréductible [7]:

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$$

Où les modes  $A_1$  et  $E_2$  sont polaires et se décomposent en modes transverse optique (TO) et longitudinale optique (LO). Ces deux modes sont actifs en spectroscopie Raman et infrarouge. Les modes non polaires  $E_2$  sont actifs en spectroscopie Raman qui se caractérisent par deux fréquences  $E_2$  (high) associé aux anions d'oxygène et  $E_2$  (low) caractéristique des cations de Zn dans la matrice. Les modes  $B_1$  ne sont pas actifs en Raman [8,9]. La figure III-5 représentent un spectre typique d'un de nos échantillons de ZnO pur et celui du substrat de verre.



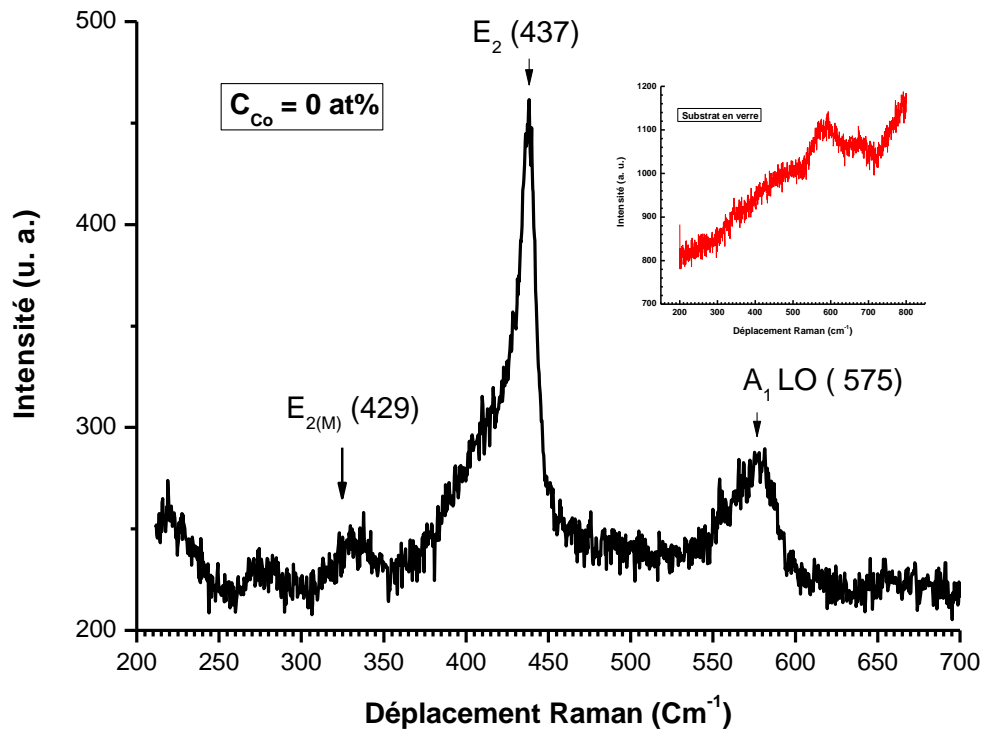
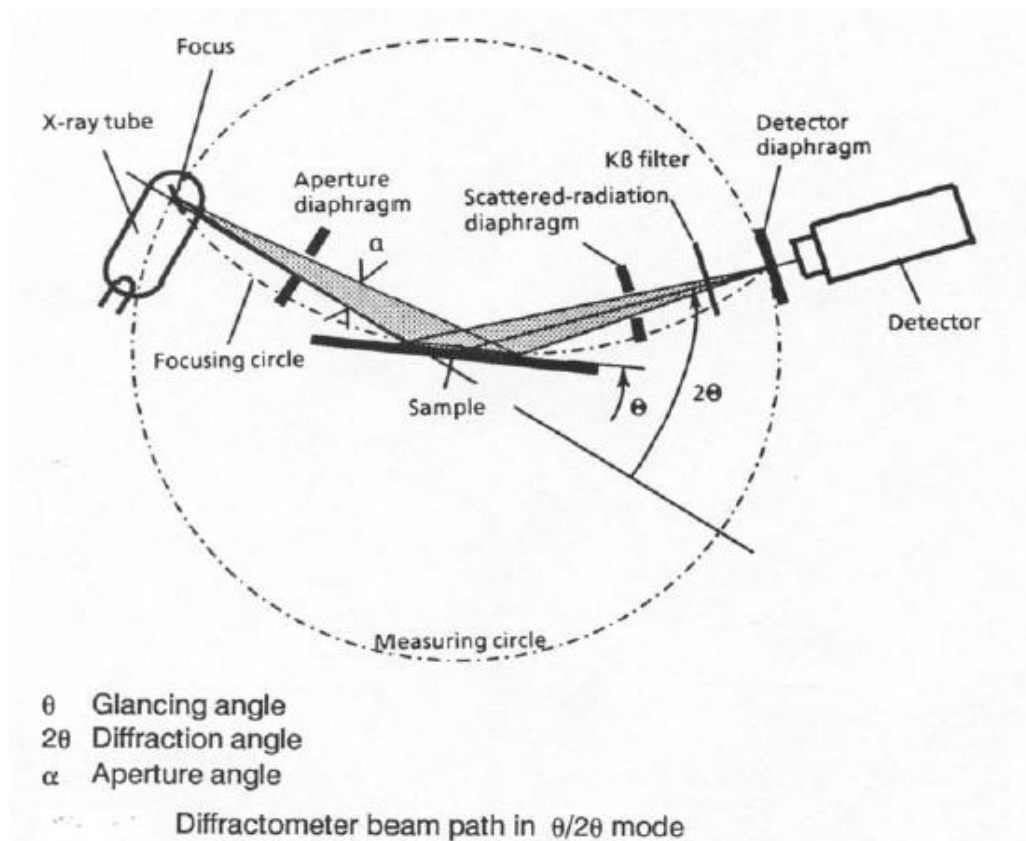


Figure III-5 : Spectre typique Raman d'un de nos échantillons ( ZnO pur).

#### IV- MESURES DE DIFFRACTION DES RAYONS X :

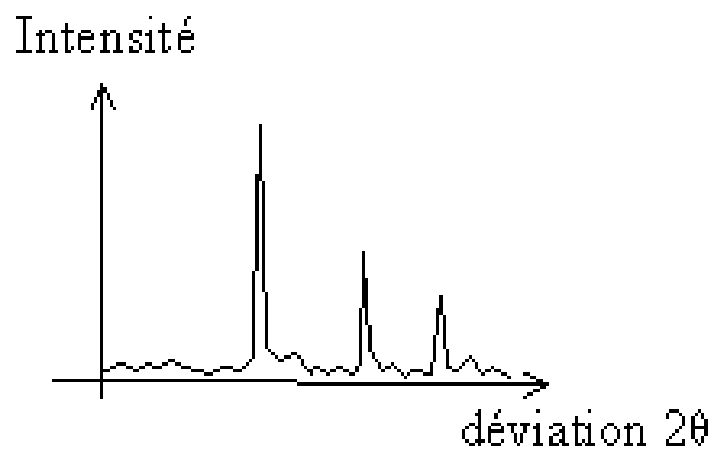
La diffraction des rayons X (DRX) permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. Cependant cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, 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-6, représente le schéma de principe du dispositif expérimental que nous avons utilisé en mode  $\Theta$ - $2\Theta$ . Dans cette géométrie de balayage symétrique, les rotations de l'échantillon et du détecteur sont couplées : l'angle d'incidence  $\Theta$  (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).



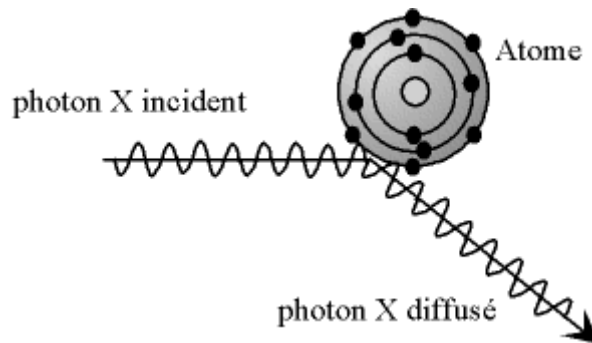
*Figure III-6 : schéma de principe du dispositif expérimental.*

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  $2\theta$  du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme » ou spectre de diffraction. Nous présentons sur la figure III-7 un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.



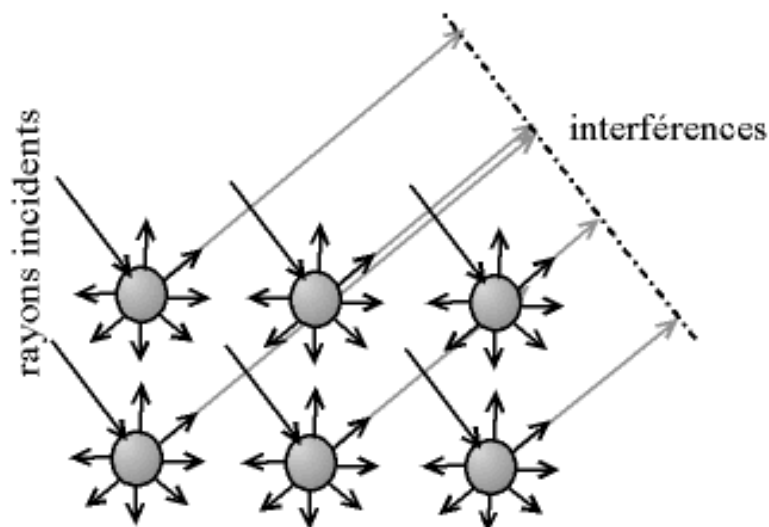
*Figure III-7: Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.*

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 le diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l’espace, en gardant le même énergie et la même longueur d’onde (figure III-8).



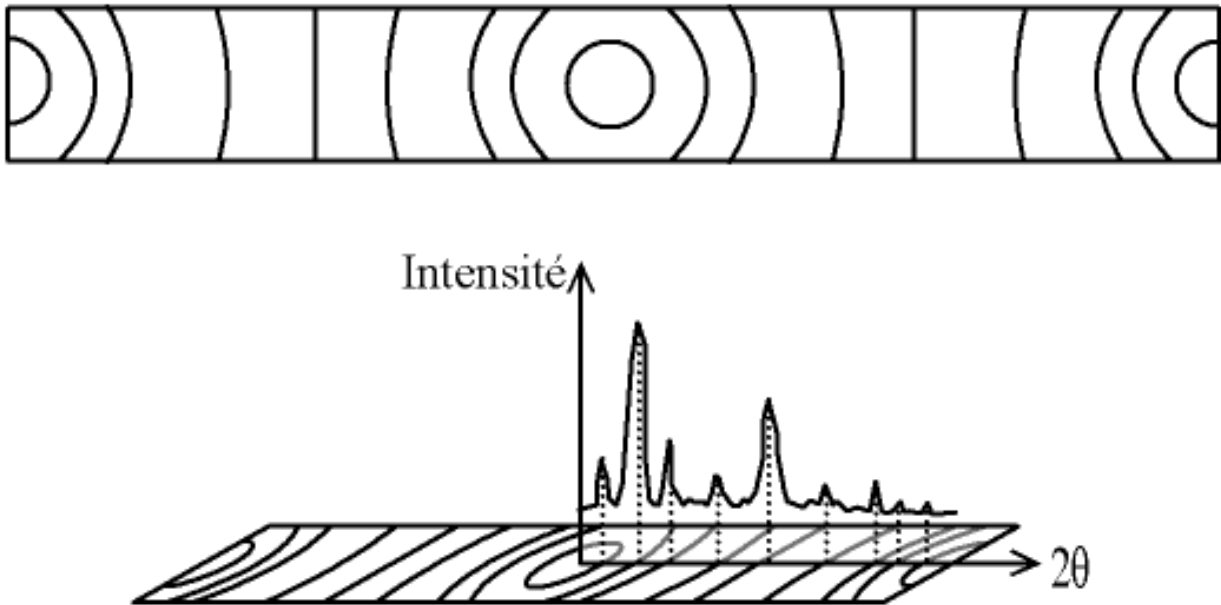
*Figure III-8: Diffusion élastique*

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-9) :



*Figure III-9 : Interférence des ondes diffusées- phénomène de diffraction.*

Donc, pour certains angles de déviation  $2\theta$  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-10).



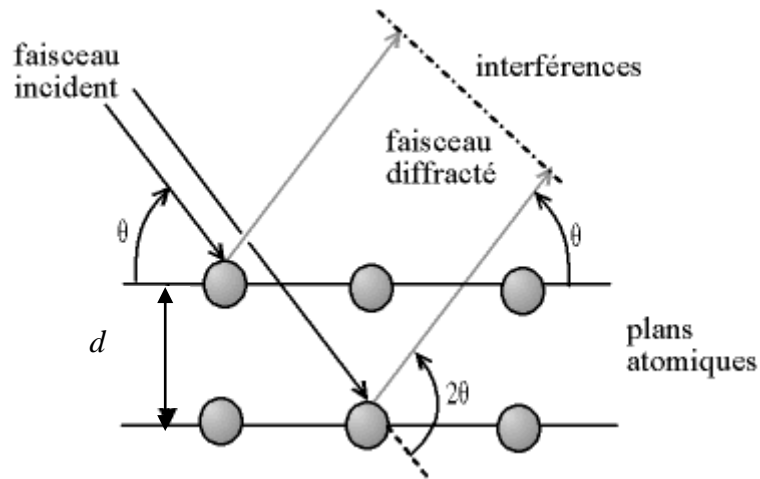
*Figure III-10 : Cliché de Debye-Scherrer – rapport avec une courbe  $I = f(2\theta)$ .*

**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 :

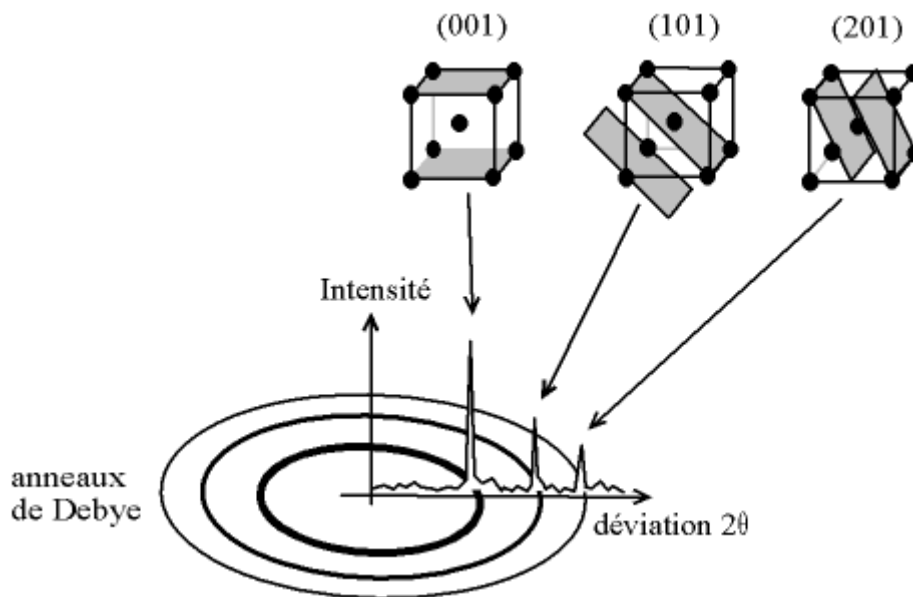
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où  $\theta$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé « ordre de diffraction »,  $\lambda$  est longueur d'onde des rayons X et  $d$  est la distance inter-réticulaire (figure III-11).



**Figure III-11 : 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-12).



**Figure III-12 : 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  $\Theta$  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  $\lambda$  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  $3^\circ$ ) 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  $0.02^\circ$  avec la configuration  $2\Theta$ , variant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ .

## **V- SPECTROPHOTOMETRIE UV-Vis-NIR :**

### **1- Transmission et constantes optiques :**

L'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$  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).

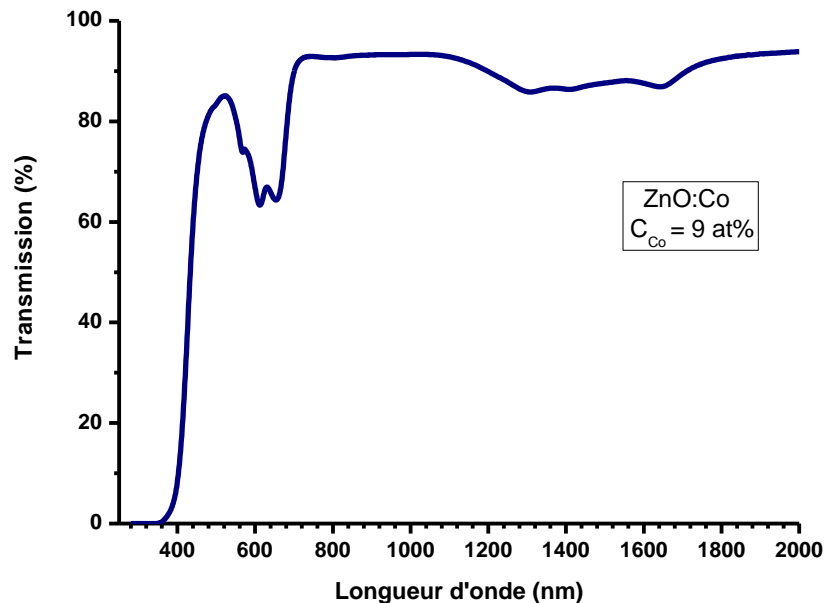
#### **1-1- Principe de la méthode :**

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-13 montre le spectre de transmission d'une couche de ZnO dopée cobalt à 9 at%.



*Figure III-13 : Spectre typique de transmission optique.*

Sur ce spectre on distingue deux régions :

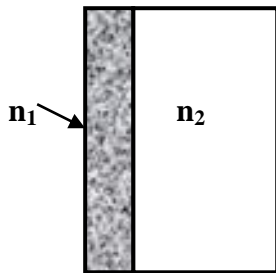
- i- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs presque constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.
- ii- Une région où l'absorption devient de plus en plus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

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

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  $x = 4\pi n_1 d/\lambda$ .



Système : **couche** + **substrat**

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 :

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

$$n_1 d = (2m + 1) \frac{\lambda}{4} \quad \text{pour un minimum}$$

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 :

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

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] :

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

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  $\alpha$  :**

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  $\alpha$  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:

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

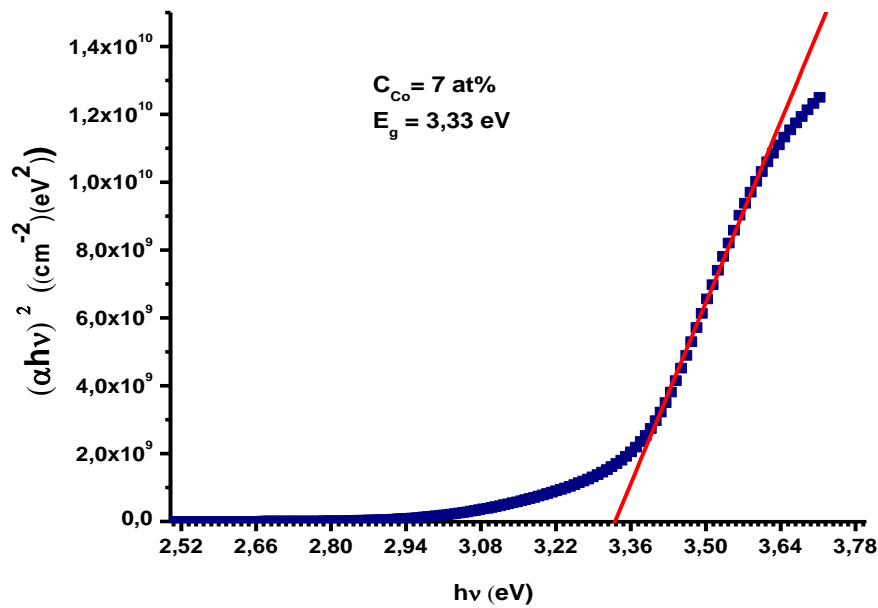
Tauc et al [11], ont montré que dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme :

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

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  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . 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-12).

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



*Figure III-14 : Méthode de détermination du gap optique.*

Les mesures de réflexion se sont fait sous incidence quasi-normale (angle de  $8^\circ$ ) à l'aide d'une configuration géométrique **V-W** dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre. Afin de s'affranchir des propriétés spectrales des miroirs utilisés pour les mesures de réflexion, une ligne de base est établie en configuration **V**. La mesure se fait ensuite en configuration **W**, le trajet optique restant égal. Le faisceau est réfléchi deux fois (les pointes de base du **W**) : d'abord sur un miroir calibré et ensuite sur l'échantillon. La mesure donne donc  $R_{\text{miroir}} \cdot R_{\text{éch}}$ . Un dispositif identique en configuration incidente lors de la réflexion sur les miroirs à toute longueur d'onde du spectre. Un spectre typique de réflexion de l'un de nos films de ZnO dopé cobalt est présenté sur la figure III-15.

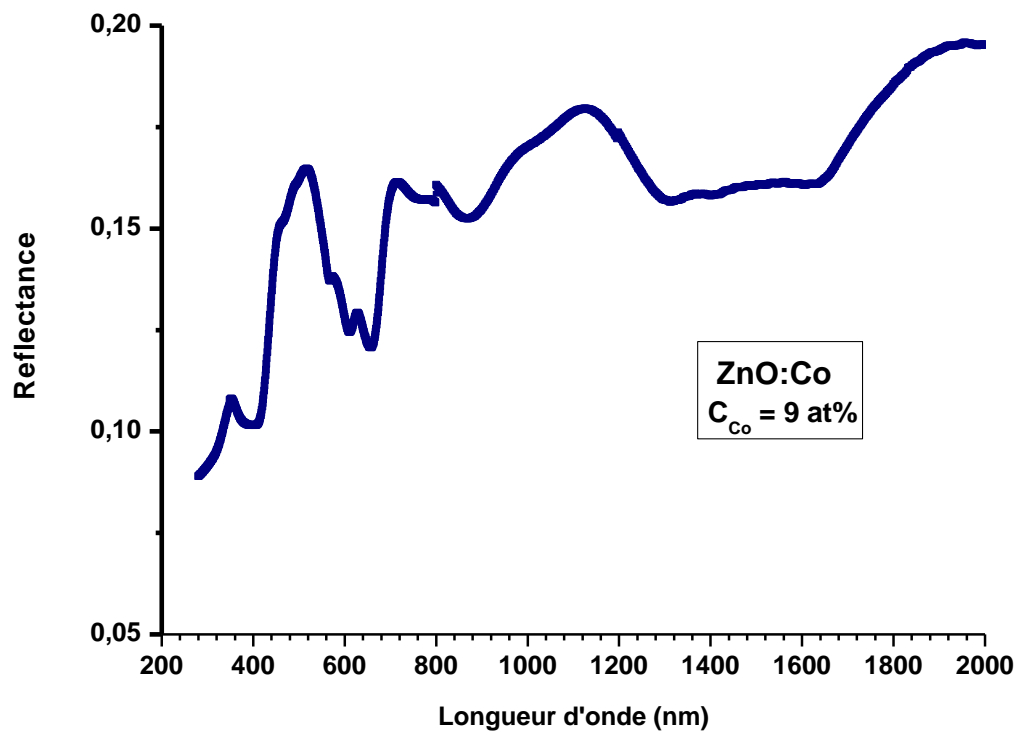


Figure III-15 : Spectre typique de réflexion d'un de nos films.

## VI- MESURES ELECTRIQUES :

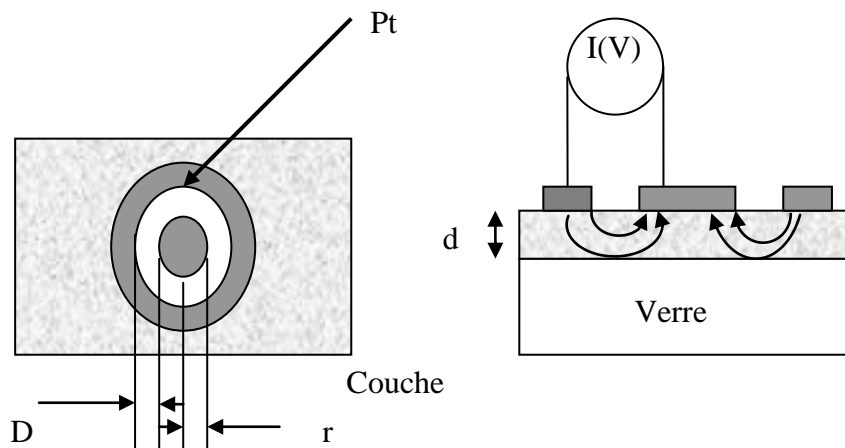
Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité ( $\sigma$ ) alternative ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue  $V$  et un ampèremètre afin de mesurer le courant  $I$  résultant. Un matériau soumis à une différence de potentiel  $\Delta V$  répondra par un courant d'électrons  $I$  vérifiant (dans la limite des faibles champs électriques) :  $\Delta V = R \times I$  (loi d'Ohm). La valeur de la résistance  $R$  mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

$$R = \frac{\rho L}{S} \text{ avec } \rho = \frac{1}{\sigma} \text{ (en } \Omega \cdot \text{cm) et } L, S \text{ (en cm et cm}^2\text{) déterminés par la configuration de la mesure.}$$

Dans le cas des matériaux en couches minces, la configuration des électrodes

permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant conditionne fortement la précision des mesures. Trois paramètres sont à contrôler : le bruit associé à la détection du courant (qui doit rester négligeable devant la valeur du courant mesuré), la contribution seule de la couche (pour ne pas mesurer de courants de fuites) et la qualité des contacts électriques (afin de ne pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon).

Les contacts électriques ont été réalisés par pulvérisation d'une cible de platine à travers un masque mécanique en configuration circulaire (figure ci-dessous) afin de limiter les courants de fuites lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau.



$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{ épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D}.R$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D}.R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

Avec  $r = 1.5 \text{ mm}$  et  $D = 3 \text{ mm}$

**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, 2<sup>nd</sup> 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 optoélectroniques des couches d'oxyde de zinc ZnO dopé cobalt. Cette étude porte d'une part sur les propriétés microstructurales caractérisées par la diffraction des rayons X, les spectroscopies : d'absorption infrarouge FTIR et diffusion Raman, et d'autre part sur les propriétés optiques analysées par transmission et réflexion. Enfin nous présenterons les résultats des mesures électriques (I-V).

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

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

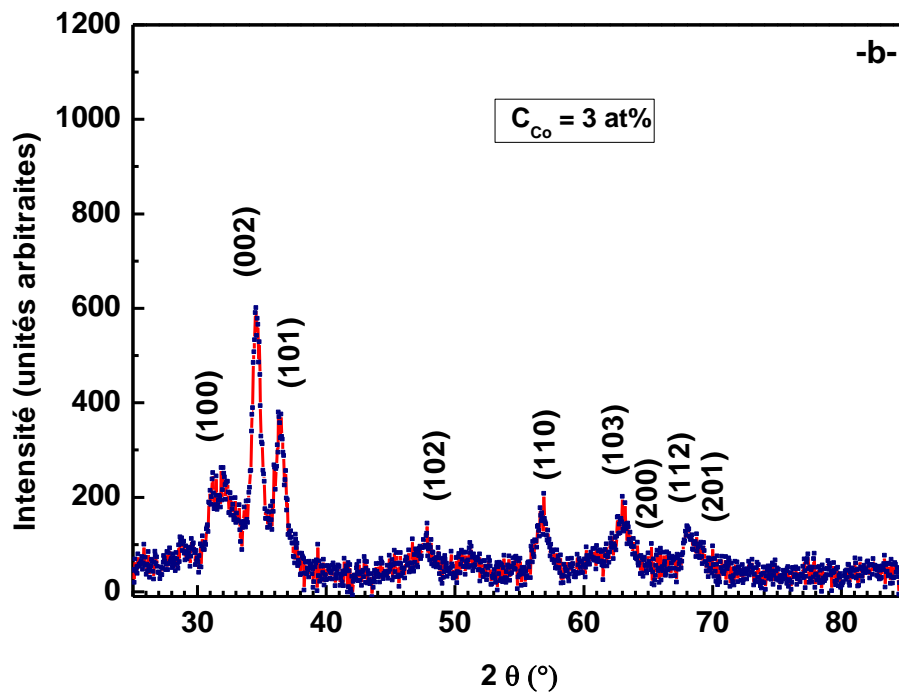
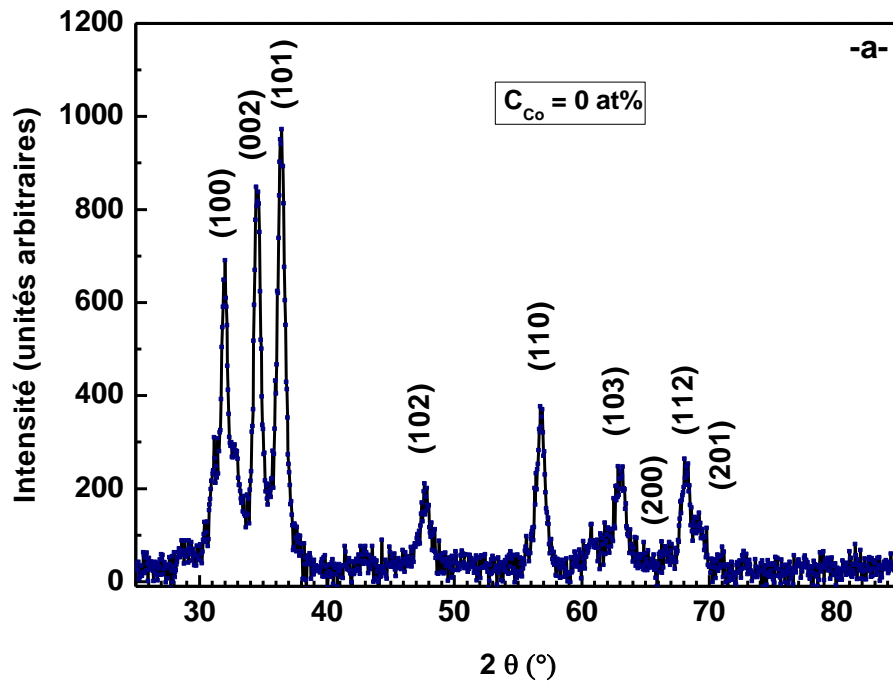
<b>C<sub>Co</sub> (at%)</b>	<b>T<sub>S</sub> (°C)</b>	<b>C<sub>ZnO</sub> (Mole/Litre)</b>	<b>Epaisseurs</b>		<b>T<sub>d</sub> (min)</b>
			<b>Substrat en Si (Å)</b>	<b>Substrat en verre (Å)</b>	
<b>0</b>	<b>350</b>	<b>0.3</b>	<b>1.15 E<sup>4</sup></b>	<b>1.21 E<sup>4</sup></b>	<b>60</b>
<b>1</b>			<b>1.06 E<sup>4</sup></b>	<b>6204.51</b>	
<b>3</b>			<b>8457.63</b>	<b>8283.85</b>	
<b>5</b>			<b>9085.89</b>	<b>5809.91</b>	
<b>7</b>			<b>1.03 E4</b>	<b>1.73 E<sup>4</sup></b>	
<b>9</b>			<b>7159.44</b>	<b>3120.03</b>	
<b>11</b>			<b>1.20 E<sup>4</sup></b>	<b>1.04 E<sup>4</sup></b>	
<b>13</b>			<b>9386.24</b>	<b>9228.53</b>	

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

Nous remarquons sur le tableau IV-1, que les épaisseurs varient entre 500 à 1700 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 IV-2, présente les spectres de diffractions des rayons X en incidence rasante des couches minces de ZnO dopé cobalt (0, 3, 7 et 11 at%).





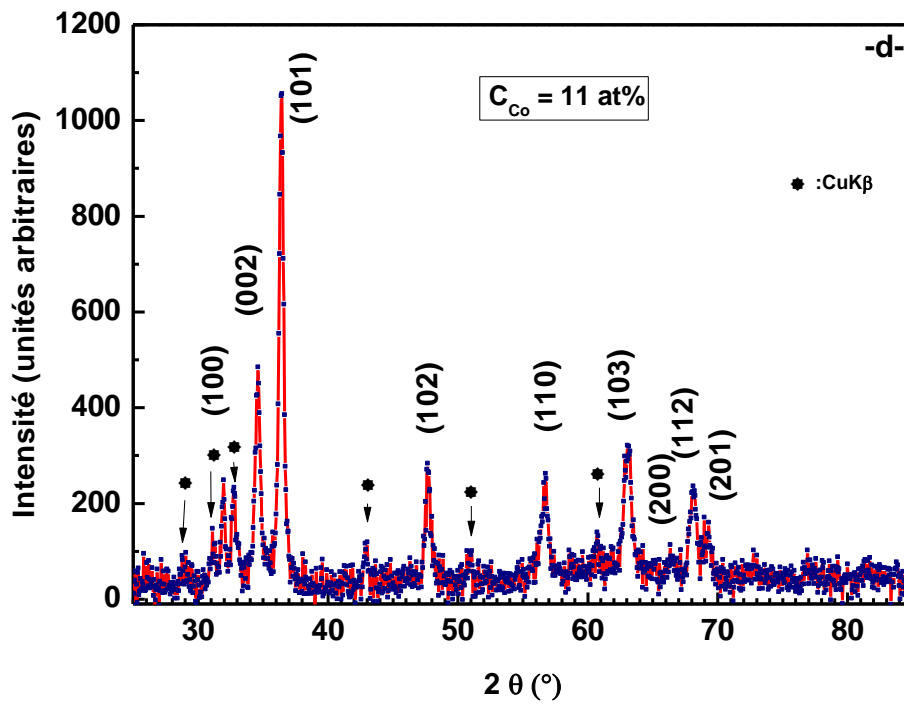
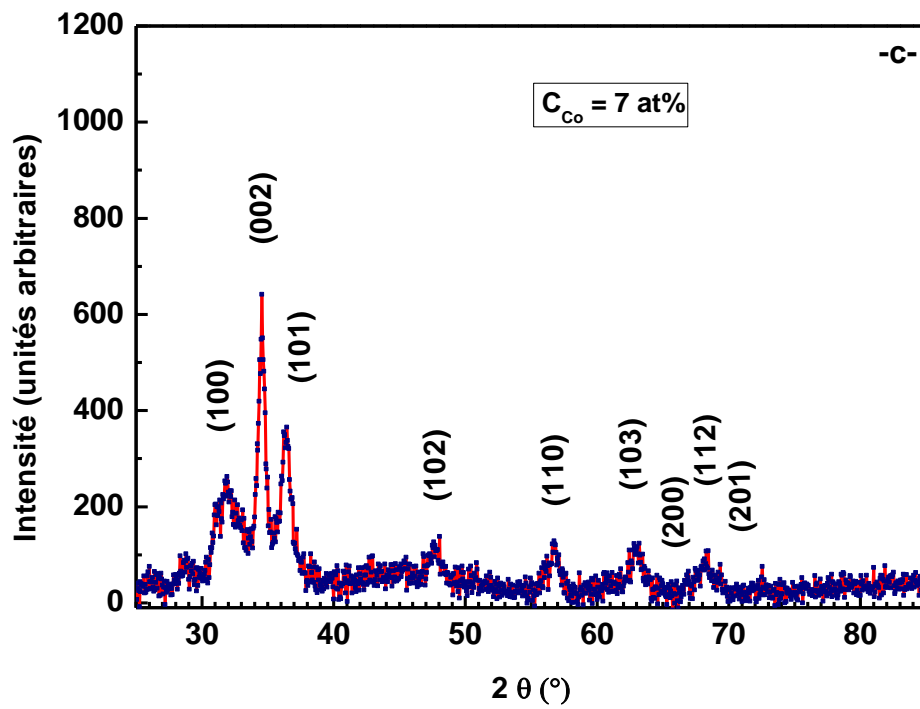
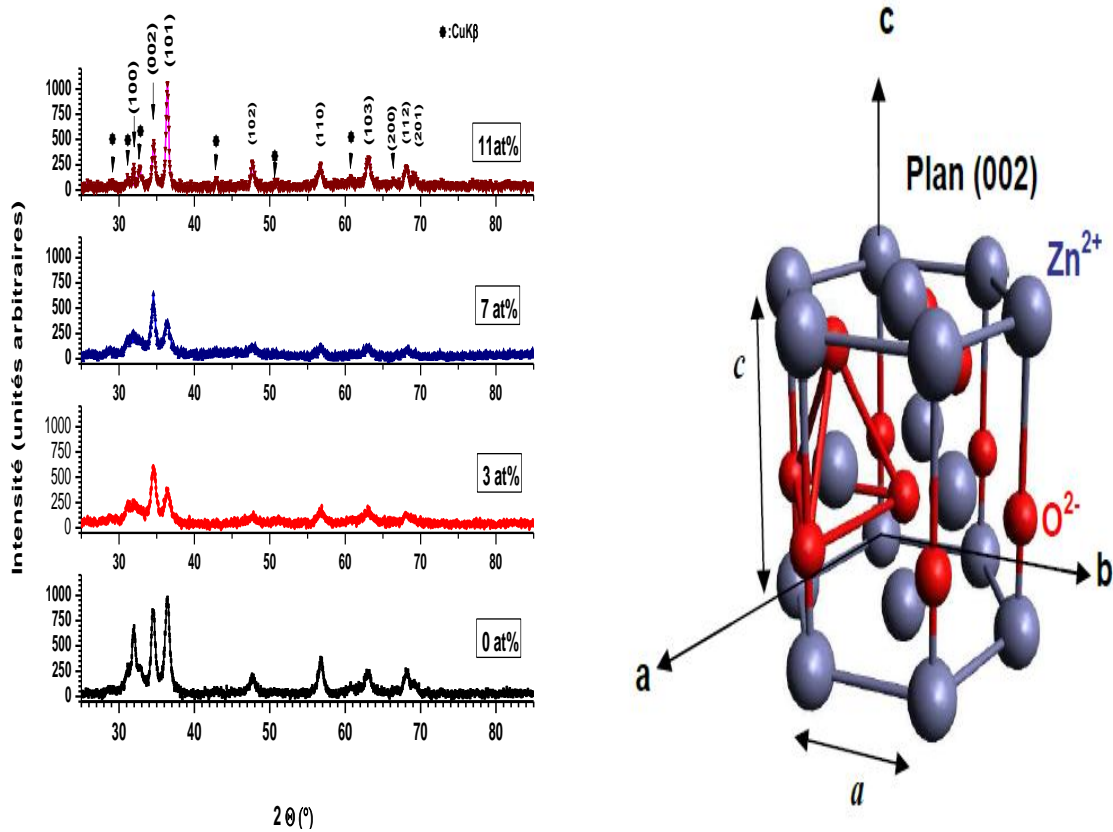


Figure IV-2 : Spectres de diffraction des rayons X de nos films de ZnO :Co ,  $C_{Co} = 0 \text{ at\%}$  (a), 3 at% (b), 7 at% (c) et 11 at% (d).



**Figure IV-3 : Spectres de diffraction des rayons X de nos films de ZnO :Co. Structure du wurtzite du ZnO.**

A titre comparatif nous avons présenté les quatre spectres de DRX sur la figure IV-3. 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 [002], observé autour de  $34^\circ$ , est le plus stable en intensité puis diminue légèrement, avec le dopage, pour devenir du même ordre que les pics des autres orientations. Ce résultat découle du fait que le plan [002] qui est parallèle à l'axe  $c$ , donc normal 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 IV-3, les caractéristiques de la structure cristalline wurtzite hexagonale du ZnO et cela par les pics intenses (100), (002), (101) ainsi que les pics peu intenses à (102), (110), (103), (200), (112) et (201). Aucune signature liée au cobalt métallique n'apparaît 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. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres auteurs [4-9].

Les spectres DRX (figure IV-2), 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.

<b>C<sub>Co</sub> (at%)</b>	<b>Plans (hkl)</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>FWHM (°)</b>
<b>0</b>	<b>(002)</b>	<b>34.54</b>	<b>0.5940</b>
	<b>(101)</b>	<b>36.42</b>	<b>0.7216</b>
<b>3</b>	<b>(002)</b>	<b>34.59</b>	<b>0.6690</b>
	<b>(101)</b>	<b>36.45</b>	<b>0.8345</b>
<b>7</b>	<b>(002)</b>	<b>34.54</b>	<b>0.6464</b>
	<b>(101)</b>	<b>36.40</b>	<b>0.8273</b>
<b>11</b>	<b>(002)</b>	<b>34.59</b>	<b>0.4156</b>
	<b>(101)</b>	<b>36.40</b>	<b>0.4244</b>

**Tableau IV-2 : Résumé des valeurs de l'angle 2θ et la largeur à mi-hauteur des pics de diffractions de nos films minces de ZnO :Co.**

Les valeurs de l'angle 2θ sur le tableau IV-2, indiquent bien qu'il n'y a aucun déplacement des pics de diffraction de nos échantillons comparé à celui non dopé (ZnO pur), ce qui suggère qu'aucune variation des paramètres du réseau s'est produite lors de l'augmentation de la concentration de cobalt. L'apparition d'autres pics de diffractions que nous avons noté par le symbole (★) sont liés à la réémission de la raie Kβ du cuivre. En effet, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWMH), augmente 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).

La figure IV-4, 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.

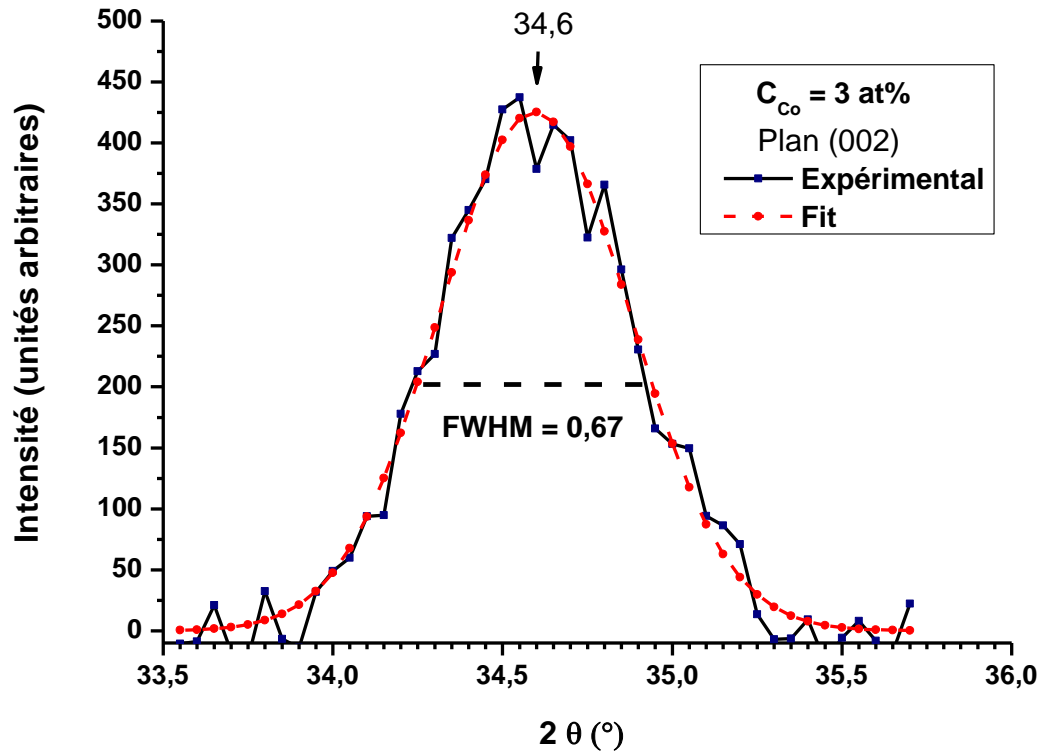


Figure IV-4 : Exemple de déconvolution d'un pic du spectre de diffraction des rayons X.

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 IV-3, l'erreur est estimée de l'ordre de 0.001 Å:

$C_{Co}$ (at%)	Plans (hkl)	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	Paramètre de maille (Å)	
				a	c
0	(002)	34.54	0.5940	3,2297	5,1893
	(101)	36.42	0.7216		
3	(002)	34.59	0.6690	3,2175	5,1823
	(101)	36.45	0.8345		
7	(002)	34.54	0.6464	3,2381	5,188
	(101)	36.40	0.8273		
11	(002)	34.59	0.4156	3,2337	5,1818
	(101)	36.40	0.4244		

Tableau IV-3: Constantes du réseau calculées à partir des spectres de la DRX.

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

Tableau IV-4: Fiche ASTM de l'oxyde de zinc purement cristallin massif [11].

Nous remarquerons sur le tableau IV-3, que les constantes du réseau des films de ZnO dopés sont légèrement inférieures à celle du ZnO cristallin massif de la fiche ASTM du tableau IV-4. 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.

Aucune signature de la présence du cobalt métallique, ce qui confirme la bonne solubilité du cobalt dans la matrice hôte de ZnO de nos films. La plus importante réflexion des rayons X due aux contributions  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CoO}$  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].

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 nanocristaux (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 le matériau estimées par la relation [14]:

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

<b>C<sub>Co</sub> (at%)</b>	<b>Contraintes (10<sup>9</sup>Pa)</b>
<b>0</b>	<b>+ 0,796</b>
<b>3</b>	<b>+ 1.109</b>
<b>7</b>	<b>+ 0.854</b>
<b>11</b>	<b>+ 1.132</b>

**Tableau IV-5: Valeurs des contraintes calculés à partir des mesures DRX.**

Le signe plus (+) des valeurs calculées des contraintes sur le tableau IV-5, indique que les cristallites sont sous des contraintes compressives et extensives dans tous les cas indépendamment de la teneur en cobalt. Cela suppose que les contraintes que subissent les films sont dues à la nature du substrat.

*Remarque:* Dans le calcul des contraintes par la relation (3), nous avons assimilé le matériau à une poudre qu'à un film.

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.

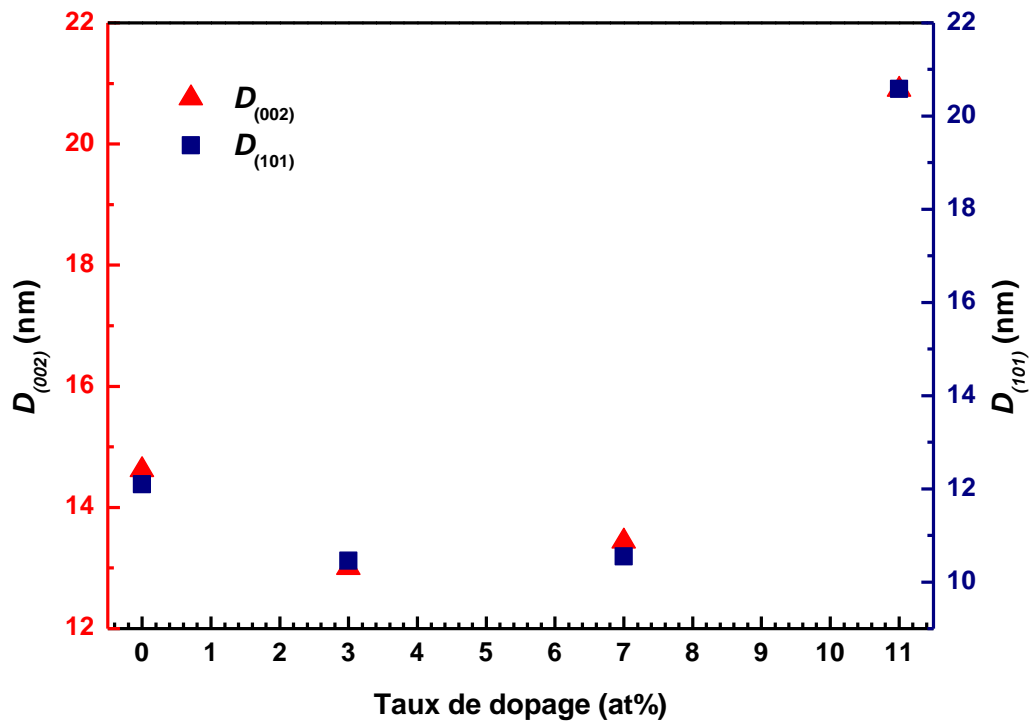
Par ailleurs, nous avons estimé la taille moyenne des grains, à partir des spectres DRX, en utilisant la formule de Scherrer [15]:

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

<b>C<sub>Co</sub> (at%)</b>	<b>Plans (hkl)</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>FWHM (°)</b>	<b>D (nm)</b>
<b>0</b>	<b>(002)</b>	<b>34.54</b>	<b>0.5940</b>	<b>14.62</b>
	<b>(101)</b>	<b>36.4259</b>	<b>0.7216</b>	<b>12.10</b>
<b>3</b>	<b>(002)</b>	<b>34.594</b>	<b>0.6690</b>	<b>13.00</b>
	<b>(101)</b>	<b>36.4554</b>	<b>0.8345</b>	<b>10.46</b>
<b>7</b>	<b>(002)</b>	<b>34.541</b>	<b>0.6464</b>	<b>13.44</b>
	<b>(101)</b>	<b>36.3988</b>	<b>0.8273</b>	<b>10.55</b>
<b>11</b>	<b>(002)</b>	<b>34.5889</b>	<b>0.4156</b>	<b>20.90</b>
	<b>(101)</b>	<b>36.4053</b>	<b>0.4244</b>	<b>20.58</b>

**Tableau IV-6 : Taille moyenne de grains calculée à partir de la DRX.**

Nous remarquons sur le tableau IV-6, que la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation du dopage par le cobalt.



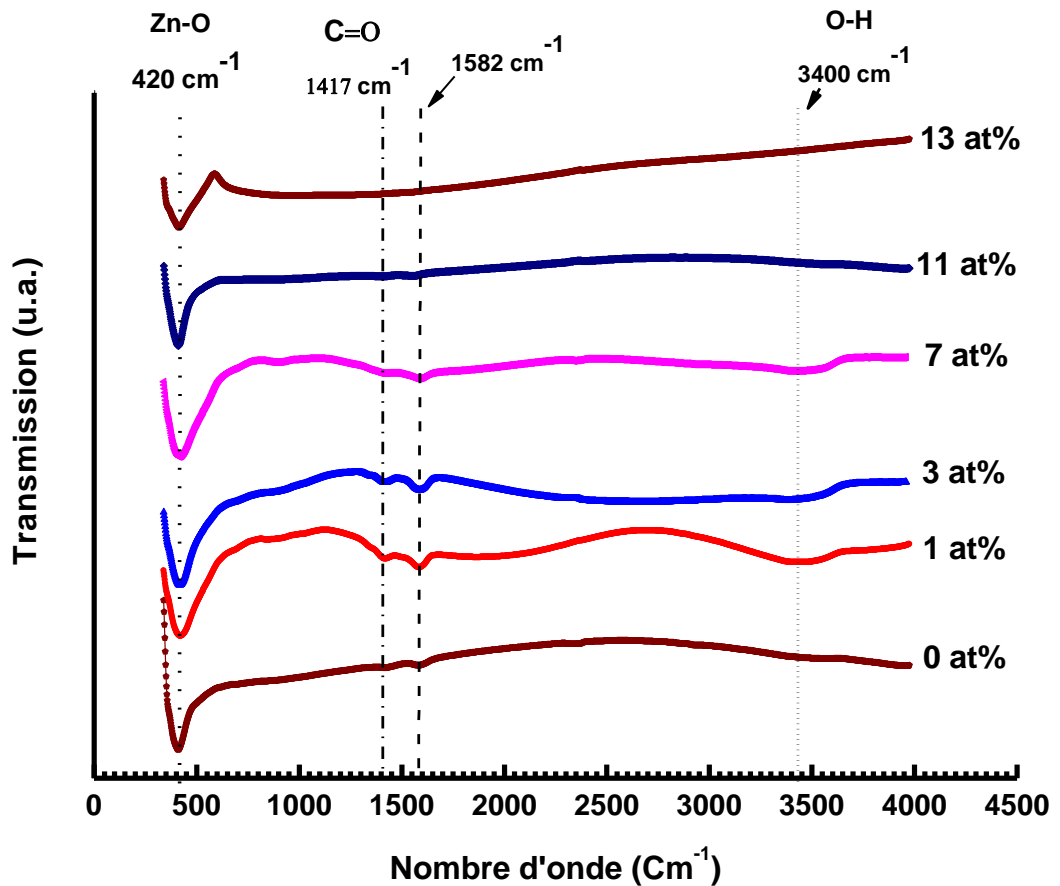
*Figure IV-5 : Variation de la taille des cristallites avec le taux de dopage en cobalt.*

La variation de taille des cristallites avec le taux de dopage en cobalt est présenté sur la figure IV-5. 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 la position interstitiel dégradant ainsi la structure de la matrice hôte et en augmentant le dopage les atomes de cobalt en minimisant leur énergie se substituant au atomes de Zinc.



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

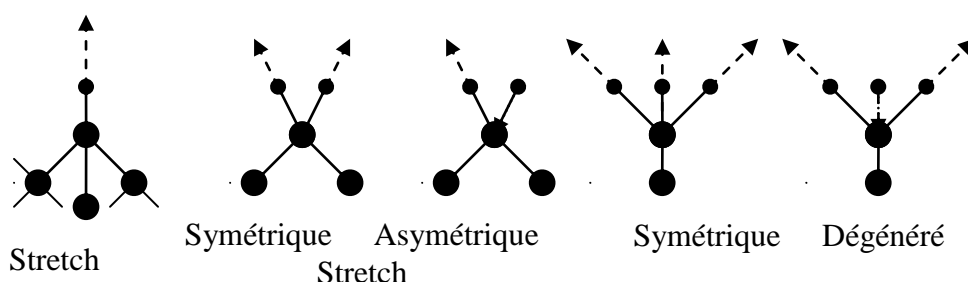
La spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR, est utilisée afin de nous renseigner sur les modes de liaisons chimiques dans notre matériau. Les figures IV-6 , présente les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos couches minces ZnO :Co.



*Figure IV-6 : Spectres typiques de spectroscopie d'absorption infrarouge de nos films de ZnO :Co.*

Nous remarquons sur la figure IV-6, que sur tous nos spectres, la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, Co)- O apparaissent entre 400 et 430 cm<sup>-1</sup> qui sont les modes optiques des phonons actifs 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 qui est autour de 450 cm<sup>-1</sup> [16 -18]. Par ailleurs, les signatures apparentes observées entre 1400 et 1650 cm<sup>-1</sup>, 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 IV-7.



**Figure IV-7: 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  $3400\text{ cm}^{-1}$  qui est due au mode d'étirement (stretching) des liaisons O-H est quasi-absente, ainsi que la contribution des liaisons O-H autour  $2550\text{ cm}^{-1}$  qui sont généralement attribuées aux O-H des solvants impliqués dans les préparations de nos solutions et quelque peu de l'eau adsorbée après dépôt sont sur nos spectres FTIR. La bande autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  est principalement due au mode (stretching) des liaisons C-H (acétate). Par ailleurs l'absence de la bande entre  $2300$  et  $2400\text{ cm}^{-1}$  qui indique l'existence de molécules  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant rapportée 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 11 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.

Afin de mener à bien nos investigations et comprendre le phénomène de substitution des atomes de zinc par ceux du cobalt et cela par le mode de vibration entre  $400$  et  $430\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons déconvolué cette bande d'absorption et ainsi voir son évolution avec la variation du taux de dopage. Un exemple de cette déconvolution en gaussienne est présenté sur la figure IV-8. Le choix de la déconvolution en gaussiennes est dicté par le désordre structural et topologique introduit par le dopage dans nos films.

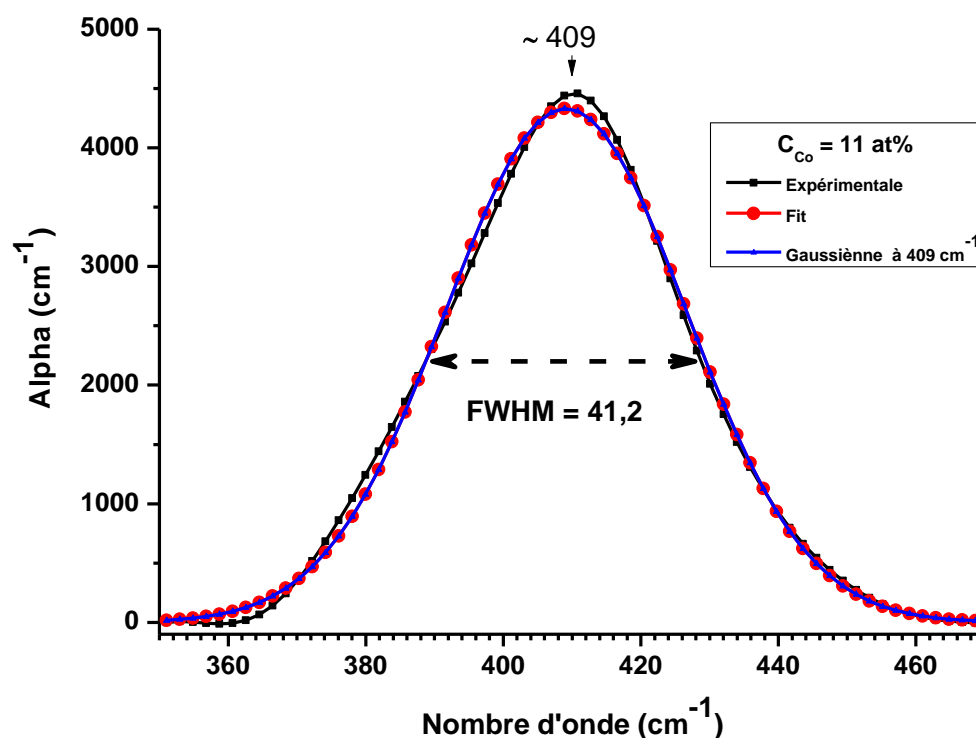


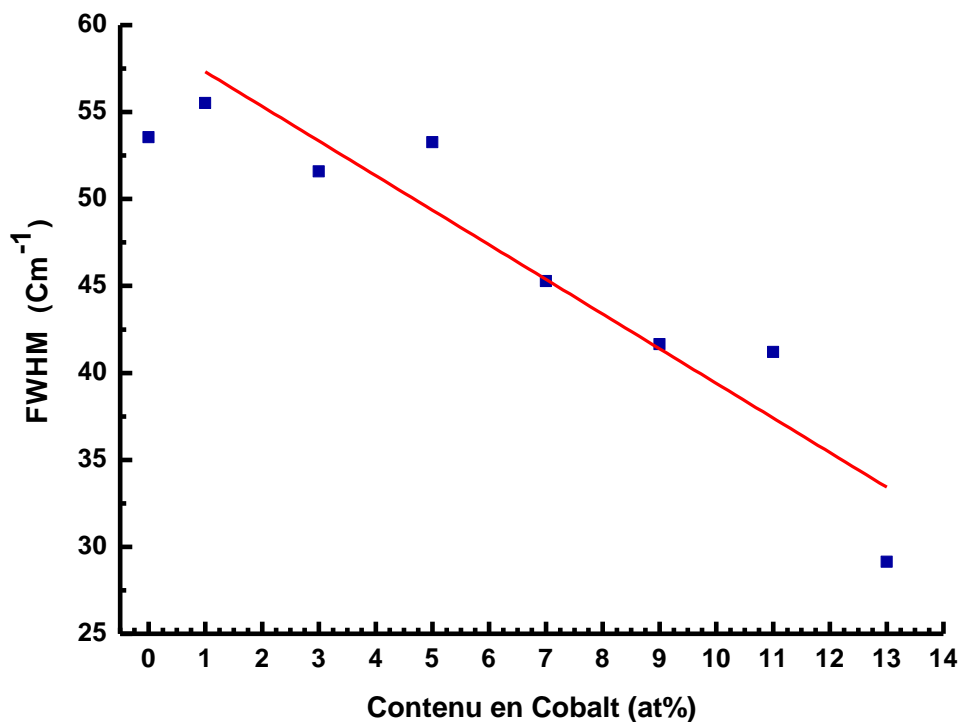
Figure IV-8: Exemple de déconvolution du mode de vibration de  $(\text{Zn, Co})-\text{O}$  autour de  $409 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons résumé les résultats de cette déconvolution sur le tableau IV-7.

$C_{\text{Co}}$ (at%)	Substrat Si (Å)	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Aera Int ( $\times 10^5$ )	Intensité ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	$1.15 \text{ E}^4$	410.68	53,55	2.24	4660.43
1	$1.06 \text{ E}^4$	421.79	55,51	8.33	14143.09
3	8457.63	419.46	51,58	7.49	13671.35
5	9085.89	420.41	53,27	4.26	7528.96
7	$1.03 \text{ E}^4$	418.54	45,27	10.06	21675.89
9	7159.44	416.87	41,66	1.43	32440.66
11	$1.82 \text{ E}^4$	409.11	41,19	2.0	4131.47
13	9386.24	415.01	29,14	4.45	14376.21

Tableau IV-7: Résumé des principaux résultats de la déconvolution.

Nous remarquons sur la figure IV-9 la décroissance de la largeur à mi-hauteur du mode stretching du Zn-O avec le taux du dopage. D'après les résultats de la diffraction des rayons X, la structure hexagonale (wurtzite) de la matrice hôte ne se détériore pas sous l'effet du dopage par le cobalt et nous avons aussi trouvé que la taille des cristallites augmente avec le taux de dopage ; ce qui suggère qu'une recristallisation ou une restructuration du réseau cristallin ZnO, s'initie avec l'introduction des atomes de cobalt (rayon atomique = 0.58 Å) tout en se substituant à ceux du zinc (rayon atomique = 0.74 Å) ; ce qui conduit à la création d'un certain ordre structural confirmé par la diminution de la FWHM du mode de vibration lié à la liaison primaire du Zn-O.



*Figure IV-9: Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande d'absorption entre 400-430  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du taux de dopage.*

#### **IV-4- Résultats de la spectroscopie de diffusion Raman:**

Comme nous avons vu précédemment, par diffraction des rayons X, le paramètre de maille reste constant et nous ne détectons pas de phases supplémentaires sur les diagrammes de diffraction. Ainsi pour comprendre comment le cobalt est inséré dans les films, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. L'avantage de cette technique est sa sensibilité à des agrégats cristallins de très petite taille.

La structure cristalline wurtzite du ZnO a le groupe d'espace  $C_{6v}^4$  (P63mc). Les phonons optiques au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation:

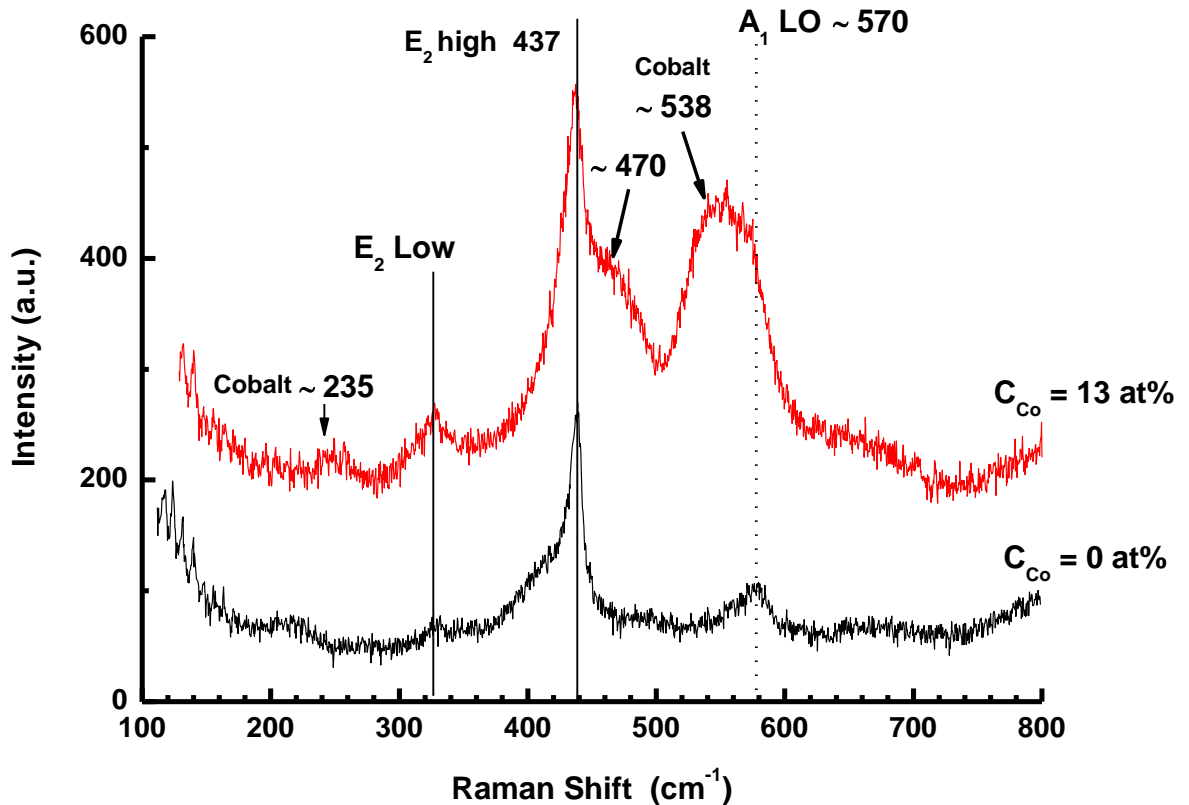
$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

Nous avons 4 atomes par cellule élémentaire donnant naissance à 12 modes de vibrations de réseau (phonons) et les branches résultants sont comme suite: 1 longitudinal acoustique (LA), 2 transverses acoustiques (TA), 3 longitudinales-acoustiques (LO) et 6 transverses optiques (TO). Les modes  $B_1$  sont des modes inactifs, tandis que les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont actifs au Raman tout comme les modes  $E_2$ . Les modes  $E_2$  non polaires ont deux fréquences  $E_2^{high}$  et  $E_2^{low}$  dont le mode basse fréquence est assimilé aux vibrations du sous réseau du zinc tandis que le mode  $E_2^{high}$  est relatif aux vibrations des oxygènes plus légers [8]. Les deux modes  $A_1$  et  $E_2$  sont polaires et se divisent en des phonons optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO). Il en résulte que six modes phonons de premier ordre qui sont actifs en spectroscopie Raman aux vibrations (voir tableau IV-8):

Phonons optique	Premier ordre	Deuxième ordre
	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	
<b><math>E_2</math> (low)</b>	<b>102</b>	<b>208</b>
<b><math>A_1</math> (TO)</b>	<b>379</b>	<b>334</b>
<b><math>E_1</math> (TO)</b>	<b>410</b>	<b>540-670</b>
<b><math>E_2</math> (high)</b>	<b>439</b>	<b>986</b>
<b><math>A_1</math> (LO)</b>	<b>574</b>	<b>1050</b>
<b><math>E_1</math> (LO)</b>	<b>591</b>	<b>1084-1149</b>

**Tableau IV-8: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300 K déterminés expérimentalement [9].**

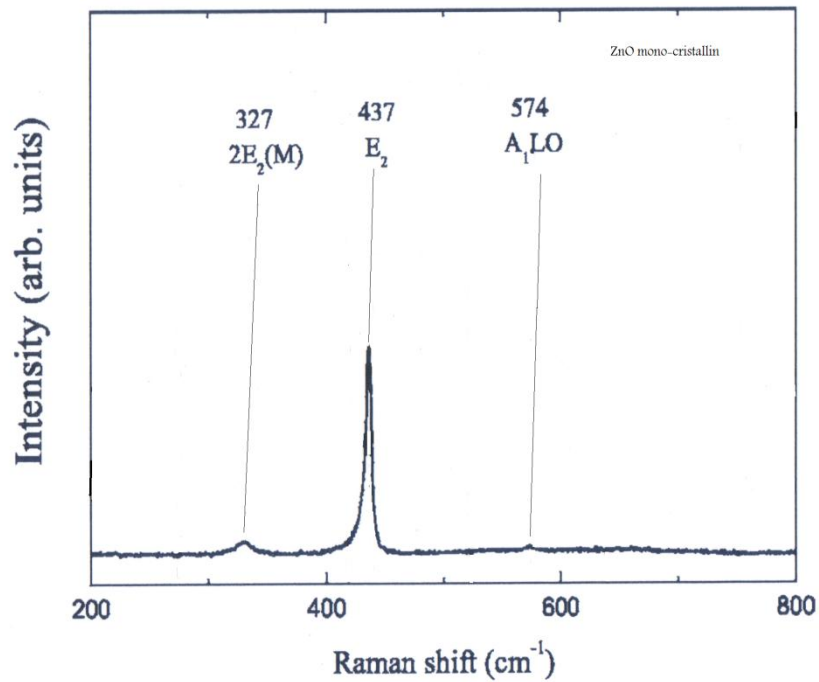
Ces modes de vibrations sont importants pour comprendre les propriétés thermiques, optiques et électriques du cristal. Les bandes résultantes de ces modes de phonons peuvent être détectés à basses températures à partir des mesures de photoluminescence (PL) [20, 21]. Les modes des phonons du ZnO ont été très étudiés et modélisés [22].



*Figure IV-10: Spectre Raman d'une de nos couches minces de ZnO pur.*

Nous avons présenté sur la figure IV-10, le spectre Raman d'un échantillon d'oxyde de zinc non dopé et dopé cobalt (13 at%), avec une concentration de zinc de 0.3 mole/litre et à une température de dépôt de 350 °C .

La bande autour de 437 cm<sup>-1</sup> du mode à haute fréquence E<sub>2</sub> est présente sur le spectre avec le dopage, cela indique que nous avons la structure cristalline wurtzite hexagonale [23, 24] ce qui suggère une bonne cristallinité de nos films confirmée par les mesures de diffraction des rayons X.



**Figure IV-11: Spectre Raman du ZnO monocristallin (coté face c) excité par un laser  $\lambda=488\text{nm}$  [25].**

La figure IV-11, est représentée à titre de comparaison. Nous remarquons l'absence des pics  $A_1(\text{TO})$  à  $381\text{ cm}^{-1}$  et  $E_1(\text{TO})$  à  $407\text{ cm}^{-1}$  qui sont inactifs cela confirme que nos couches sont du côté face c.

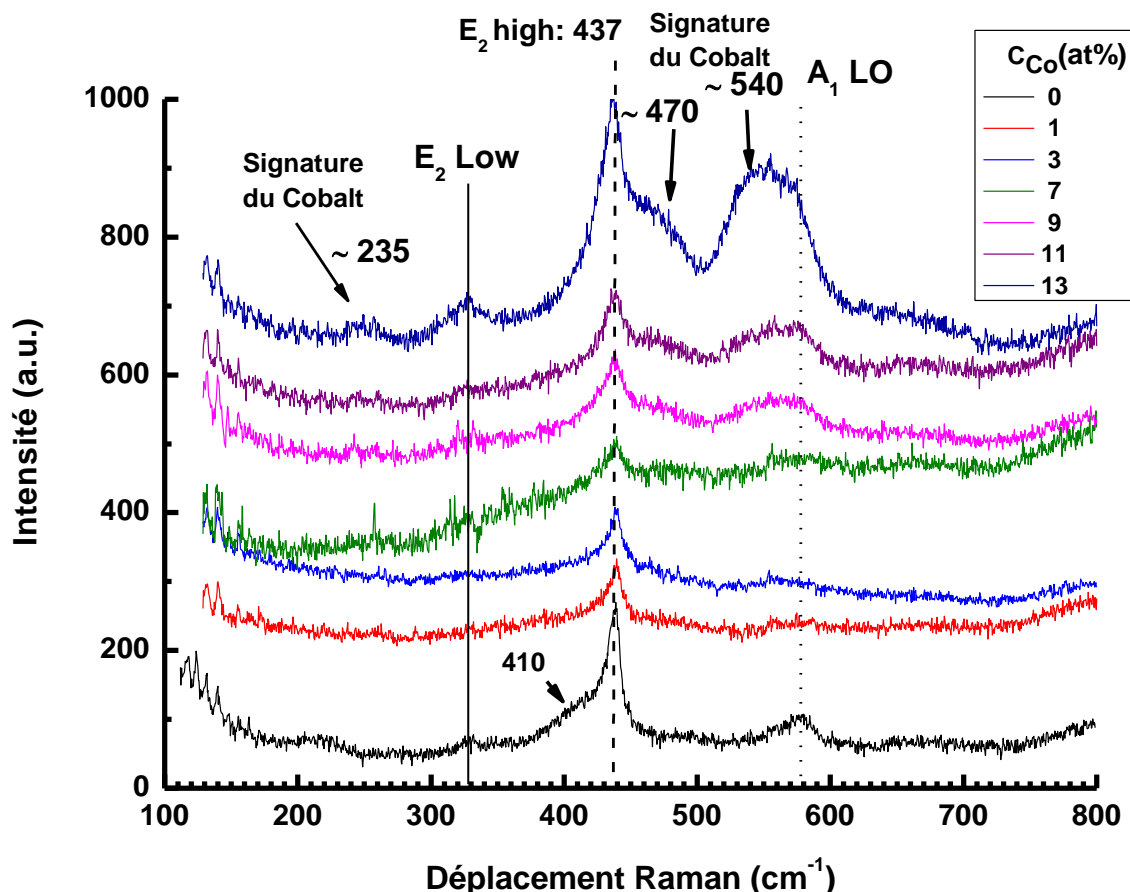


Figure IV-12: Spectres de diffusion Raman de l'ensemble de nos films de ZnO dopé cobalt.

Nous avons présenté sur la figure IV-12, l'ensemble des spectres de diffusion Raman de nos films. Le pic ou mode apparent autour de  $540\text{ cm}^{-1}$ , indique la contribution du cobalt à la structure cristalline. En effet, cette contribution autour de  $540\text{ cm}^{-1}$  a été détecté par d'autres groupes [26-28], pour le dopage du ZnO uniquement par du Co ou le codopage; d'où il est raisonnable de corrélérer ce mode aux vibrations locales du Co [28].

Différents phénomènes sont observés avec l'incorporation du cobalt dans la structure du ZnO. Ainsi des pics apparaissent autour de  $470$  et  $549\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un massif large entre  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  à partir du taux de dopage de 3 at%.

Nous remarquons sur les spectres Raman représentés sur la figure IV-12 que l'influence du dopage est remarquable sur les dépôts. Nous insisterons sur le mode  $E_2^{high}$  autour de  $437\text{ cm}^{-1}$ , caractérisant la structure hexagonale wurtzite de la matrice hôte du ZnO pur. Nous remarquons



qu'en augmentant le taux de dopage par du Co, ce dernier restructure la matrice cristalline hôte est cela en se substituant aux atomes de Zn.

Dans les alliages semi-conducteurs, les atomes substitutionnels non seulement induisent un désordre topologique mais aussi un désordre structural. Par ailleurs ces désordres résultent principalement par la brisure de la symétrie de translation impliquant la contribution des phonons ( $q \neq 0$ ) au spectre Raman. En effet, dans un cristal idéal, à cause de la conservation du moment, seulement les phonons du centre de la zone de Brillouin ( $q=0$ ) peuvent être observés par la diffusion Raman. Comme le cristal devient alliage, les phonons peuvent être confinés dans l'espace suivant les fluctuations du potentiel créé par le désordre de l'alliage, qui donne naissance à la relaxation de la règle de sélection  $q=0$  dans la diffusion Raman; d'où la longueur de corrélation spatiale des phonons dans les alliages devient limitée et conduit ainsi aux bandes larges et asymétriques des spectres Raman [29, 30].

Le pic large autour de  $540 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à un mode multi phonons, absent pour le ZnO pur et activé avec l'incorporation de cobalt dans la matrice. Une augmentation similaire de cette bande de multi phonons entre  $500$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  a été rapportée pour différents types de dopage de ZnO. Pour le cobalt, deux pics apparaissent à  $550$  et  $580 \text{ cm}^{-1}$  [31-33]; pour le Ga-N la bande d'impureté se situe autour de  $580 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que pour le vanadium [34], les modes supplémentaires apparaissent autour de  $510$  et  $583 \text{ cm}^{-1}$  et pour le Sb :  $510$ ,  $531$  et  $583 \text{ cm}^{-1}$ ; enfin pour le Mn [36-38], une bande apparaît autour de  $530 \text{ cm}^{-1}$  et semble être associée à des impuretés de manganèse.

Comme on peut le voir, ces vibrations apparaissent toujours lors de l'incorporation d'impuretés dans le ZnO mais varient quelque peu suivant les dopants du réseau hôte. En général, les pics additionnels sont décrits par deux mécanismes :

- La vibration du réseau local.
- La diffusion Raman activée par le désordre du réseau.

L'apparition de ces pics, suite aux vibrations du réseau local est peu probable. En effet, si suffisamment de cobalt substitue l'atome de zinc, le mode de vibration local (LVM) du cobalt doit pouvoir être détecté. La fréquence LVM du cobalt peut être déduite d'un simple modèle dépendant de la masse réduite  $\mu = \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)^{-1}$  du ZnO et du mode de vibration local [39,40]:

$$\frac{\omega(\text{ZnO})}{\omega(\text{LVM})} = \sqrt{\frac{\mu(\text{LVM})}{\mu(\text{ZnO})}}$$

Où  $\omega(\text{ZnO}) = \omega(E_2^{\text{high}}) = 434 \text{ cm}^{-1}$ . En considérant que le cobalt substitue le zinc, on obtient la valeur de  $440 \text{ cm}^{-1}$  pour le LVM du cobalt. Cette valeur est proche du mode du ZnO étant donné que la masse du zinc est légèrement supérieure à celle du cobalt. Ce mode LVM semble être trop proche du mode du ZnO et il doit être difficile de le détecter. Dans tous les cas ce mode ne pourrait donc être responsable des pics supplémentaires dus à l'incorporation du cobalt.

En fait, les pics entre  $500$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  apparaissent pour différents éléments avec une importante différence de masse, on peut donc penser que ces pics additionnels sont reliés aux défauts intrinsèques de la matrice hôte, induits par le dopant. Ce désordre résulte d'une cassure de la symétrie de translation du réseau périodique. Cela produit une relaxation partielle de la règle de sélection  $q = 0$  pour le premier et second ordre de diffusion Raman. Ainsi les phonons de la zone de Brillouin peuvent être activés [41]. Enfin, il est intéressant de noter que seul le cobalt fait apparaître une bande à  $549 \text{ cm}^{-1}$  ce qui fait de ce mode une référence pour le cobalt dans le ZnO.

Le pic large autour de  $470 \text{ cm}^{-1}$  apparaît à forte concentration. Dans la littérature, ce large pic est seulement présent dans le cas de l'incorporation de phosphore dans la matrice de ZnO [41], et serait dû au mode de vibration local du phosphore. Pour l'incorporation du cobalt, deux différentes interprétations sont présentes dans la littérature. La première a été reportée par Zhang et al [42], où un large pic entre  $400$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  apparaît et a été attribué à une ségrégation de phase de CoO dans la structure à partir des résultats de diffraction de rayons X. Une autre explication a été apportée par Du et al [43], qui ont incorporé du cobalt et du manganèse dans la structure de ZnO et ont assigné le pic de  $470 \text{ cm}^{-1}$  à un mode phonon d'interface ou de surface. Ce mode peut être décrit d'après les théories électromagnétiques [44], et doit montrer les deux caractéristiques suivantes :

- i- Le pic est situé entre les fréquences des phonons LO et TO.
- ii- L'intensité du pic augmente lorsque la taille de microcristaux diminue.

Afin de vérifier nos hypothèses citées plus haut sur l'influence du taux de dopage sur la microstructure nous avons déconvolué en deux gaussiennes, la bande du spectre Raman entre  $480$  à  $640 \text{ cm}^{-1}$ ; le choix des gaussiennes est lié au désordre structurale et topologique existant dans ce genre de dépôt. Un exemple d'une telle déconvolution est représenté sur la figure IV-13.

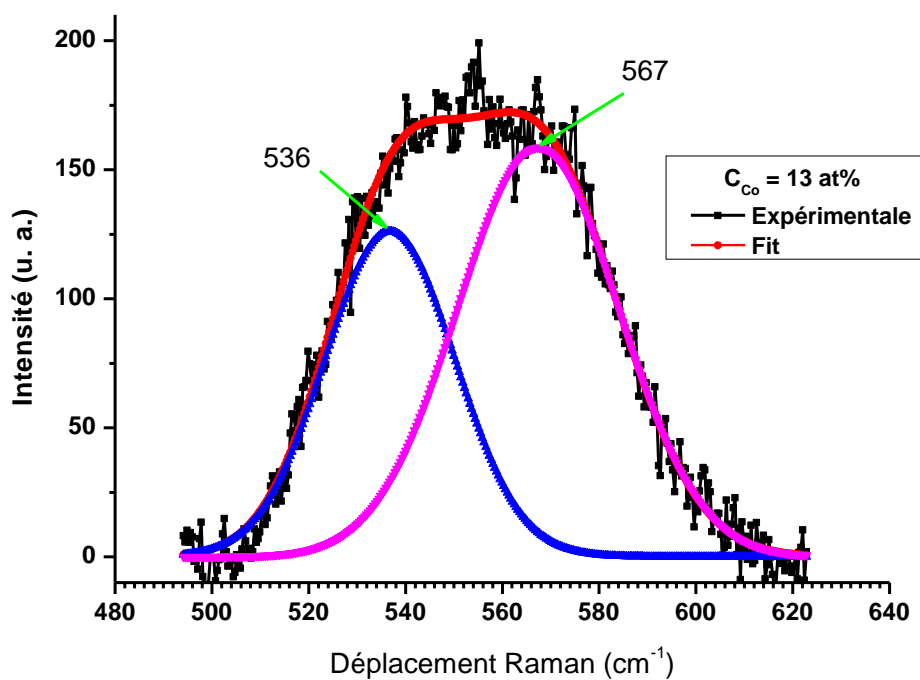


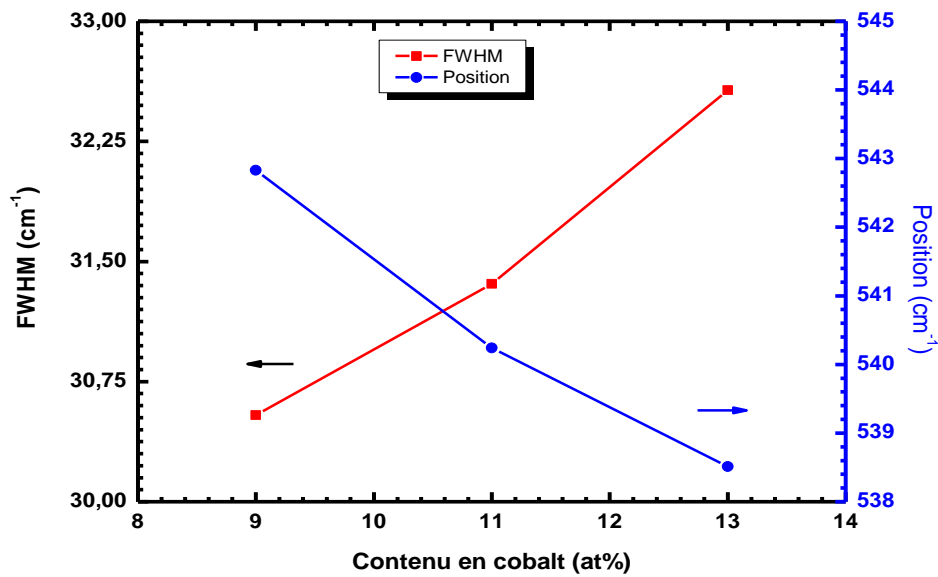
Figure IV-13: Exemple de déconvolution en deux gaussiennes de la bande s'étalant de 480 à 640  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous avons résumé les résultats de la déconvolution sur le tableau IV-9.

$C_{Co}$ (at%)	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Aire Int	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	----	-----	-----
	580.5	100	23.87
9	542.8	789	30.5
	571.4	1360	35.6
11	540.2	1050	31.3
	571.7	2377	39.4
13	538.5	4415	32.6
	568.7	5139	35.3

Tableau IV-9: Résumé des résultats de la déconvolution.

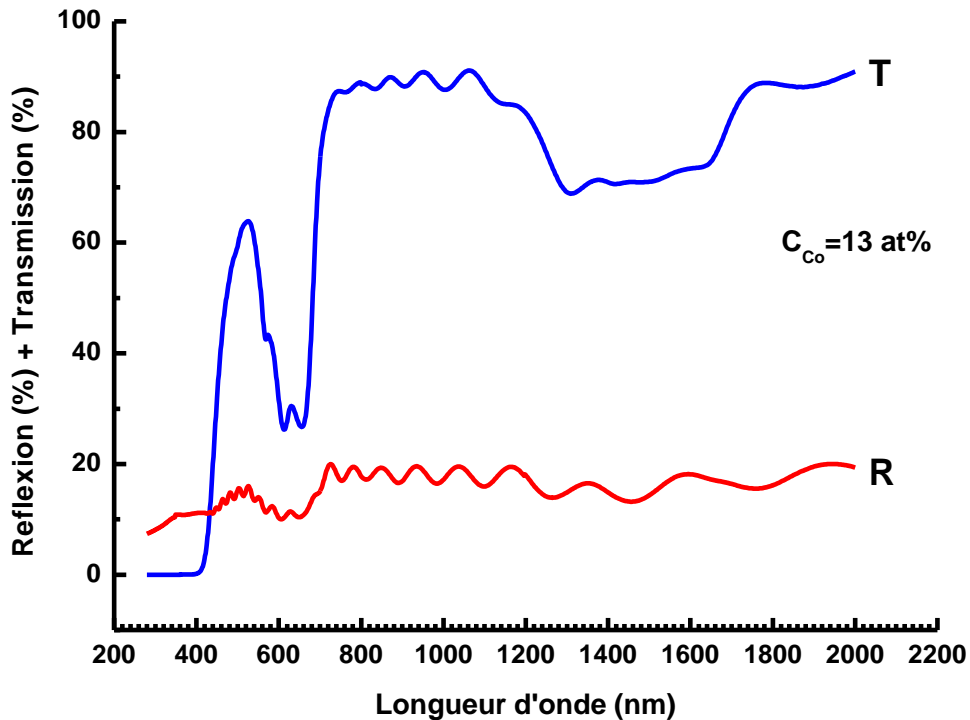
Nous remarquons clairement l'influence du taux de dopage sur la microstructure de nos films. Nous notons le déplacement vers les petits nombres d'ondes des pics Raman de l'échantillon dopé avec l'augmentation du taux de cobalt. En effet, la largeur à mi-hauteur de la contribution du cobalt et celle des modes phonons  $A_1$  (LO) lié à structure hôte originelle du ZnO augmente avec l'augmentation de la concentration du cobalt; cela est lié à la croissance du désordre topologique causé par la substitution des atomes de Zn par ceux du Co. La figure IV-14, illustre l'influence du dopage sur la microstructure de nos films.



*Figure IV-14: Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la position de la bande liée au cobalt en fonction du taux de dopage du Co.*

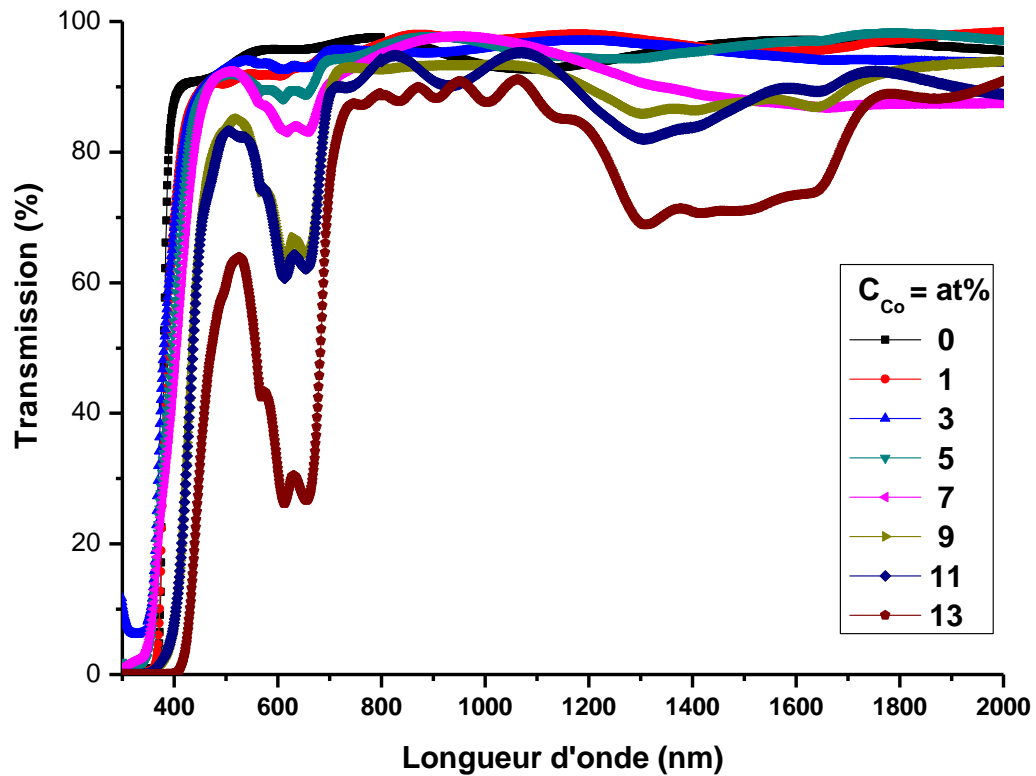
#### IV-5- Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis:

La figure IV-15, représente les spectres de transmission et de réflexion d'une couche mince de ZnO:Co déposée avec un taux de 13 at% de Co.



*Figure IV-15: Spectres typiques de transmission et de réflexion optique.*

Nous notons sur la figure IV-16, que tous les spectres de transmission de nos couches minces de ZnO :Co avec les différents taux de dopage (0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 at%), sont fortement transparentes avec une transmittance dépassant les 85 % dans le domaine visible. De la même manière, la réflectivité est inférieure à 20 % dans le visible, pour les mêmes films (la figure IV-15, présente un spectre typique de réflexion). Cela indique la bonne transparence de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes d'absorption.



*Figure IV-16: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Co.*

Nous avons représenté sur la figure IV-16, 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 [29]. 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) :

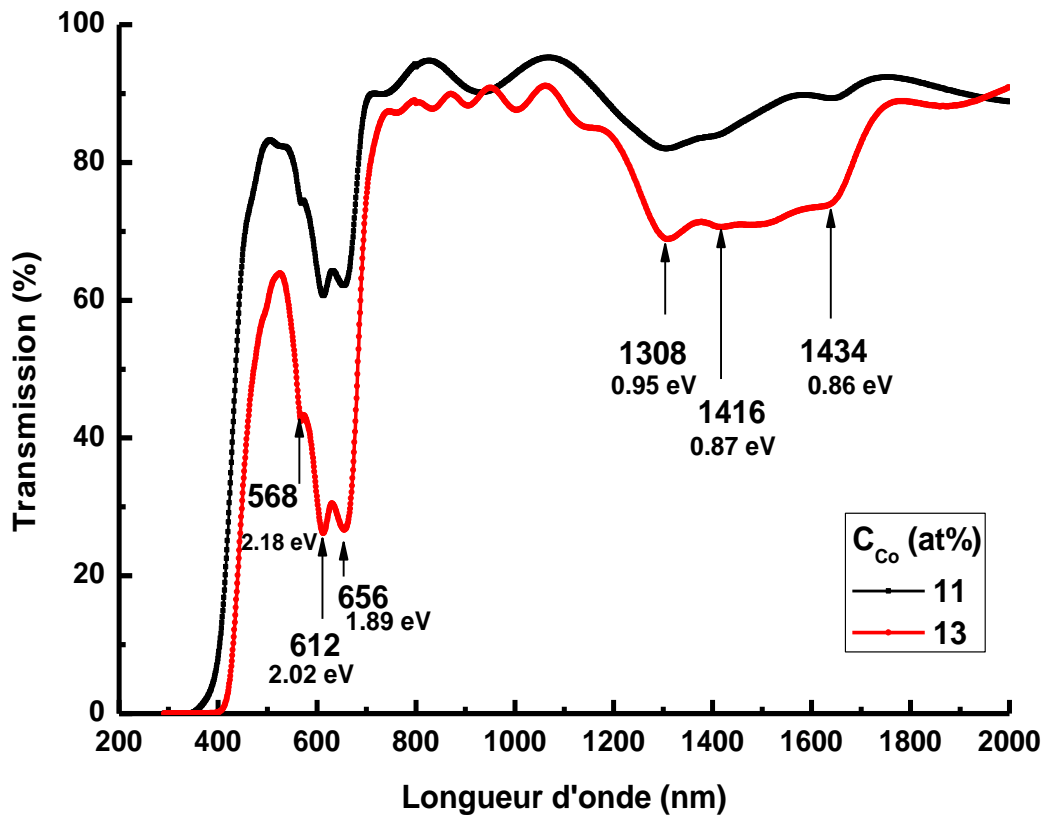


Figure IV-17: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Co effet de la température du dépôt dopage. C<sub>Co</sub>=11 at%, 13 at%.

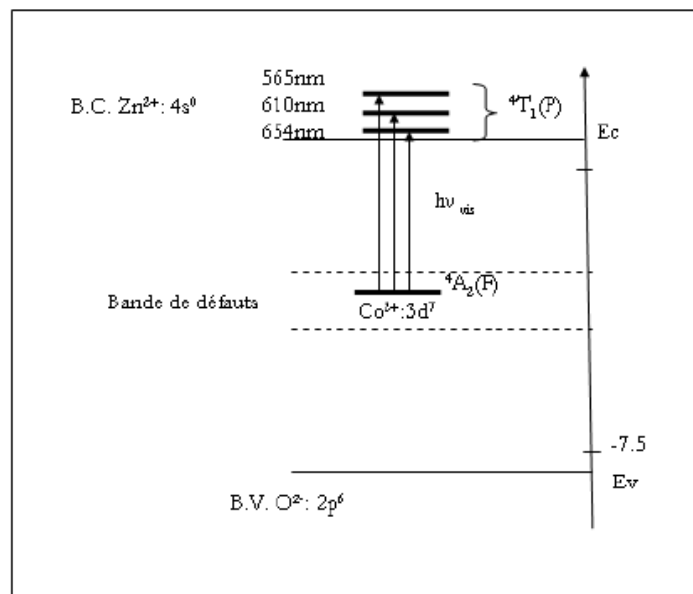


Figure IV-18 : Diagramme de bande du ZnO dopé cobalt.

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 IV-17). Ces 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 IV-18), qui peuvent être expliquées par un fort couplage spin-orbite qui dégénère le niveau  ${}^4T_1$  en six sous niveaux assimilés aux transitions :

- 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 transitions sont attribuées aux transitions  $d-d$  du  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) dans un état de haut spin avec la coordinance tétraédrique [45]. De plus, l'intensité des bandes d'absorption 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 7 at%. Ces résultats confirment les mesures de diffraction de rayons X et ceux de la spectroscopie de diffusion Raman [46-49].

Nous avons mis en évidence ces transitions par la déconvolution de la partie du spectre de transmission optique entre 1.7 à 2.4 eV (voir figure IV-18). Nous avons résumé les résultats de la déconvolution sur le tableau IV-10, pour les films ayant le taux de dopage supérieur à 3 at%. La déconvolution de ces bandes ou bien, ces puits d'absorption est délicate.



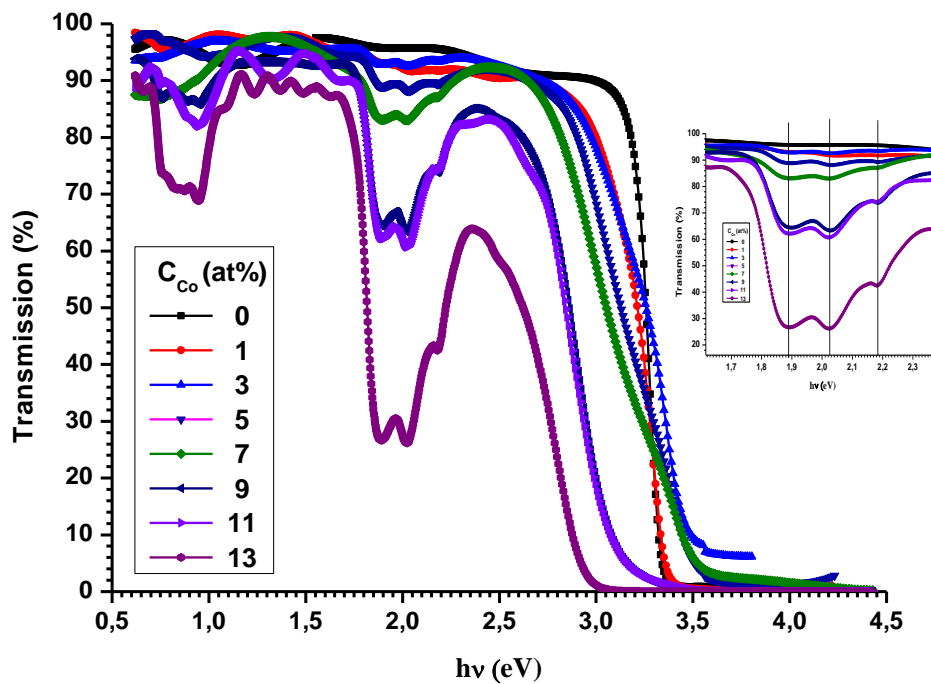
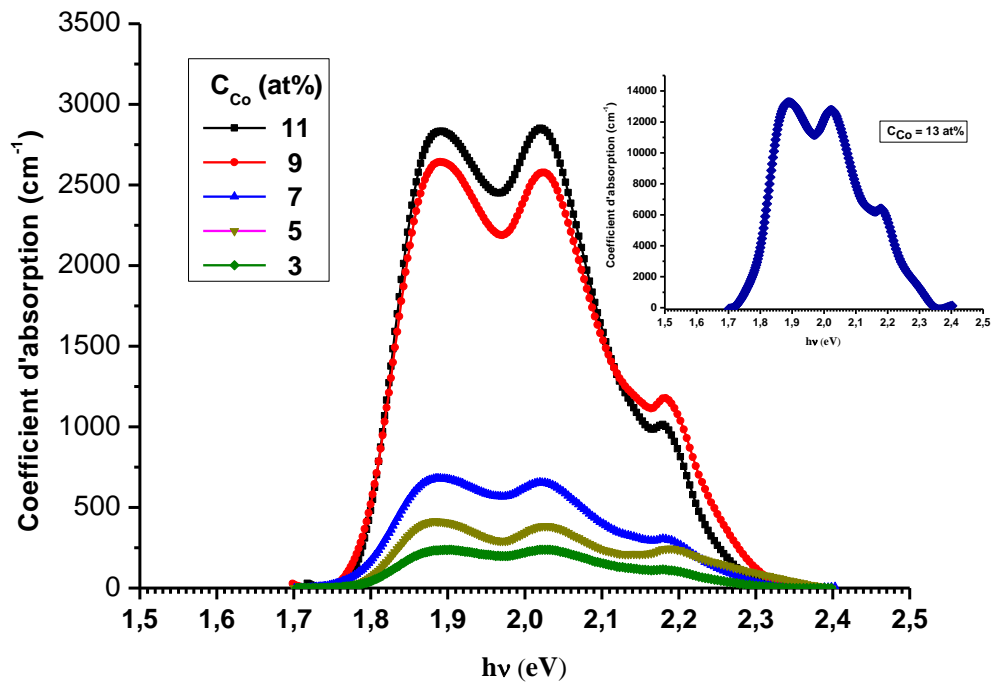


Figure IV-18 : Spectres de transmission optique en fonction de l'énergie.

$C_{Co}$ (at%)	Position (eV)	FWHM (eV)	Intensité	Aire Intégrée
0	-----	-----	-----	-----
1	-----	-----	-----	-----
3	1.88	0.114	221.0	77.48
	2.02	0.150	228.6	
	2.18	0.136	96.6	
5	1.88	0.111	417.5	140.36
	2.02	0.122	338.7	
	2.18	0.197	222.6	
7	1.88	0.118	631.8	218.57
	2.02	0.153	627.8	
	2.18	0.132	257.5	
9	1.88	0.111	2409.6	835.23
	2.02	0.160	2498.9	
	2.18	0.120	959.39	
11	1.87	0.104	2408.4	860.68
	2.01	0.174	2785.2	
	2.18	0.100	715.8	
13	1.88	0.133	13051.8	4415.96
	2.02	0.129	11503.8	
	2.17	0.157	5826.1	

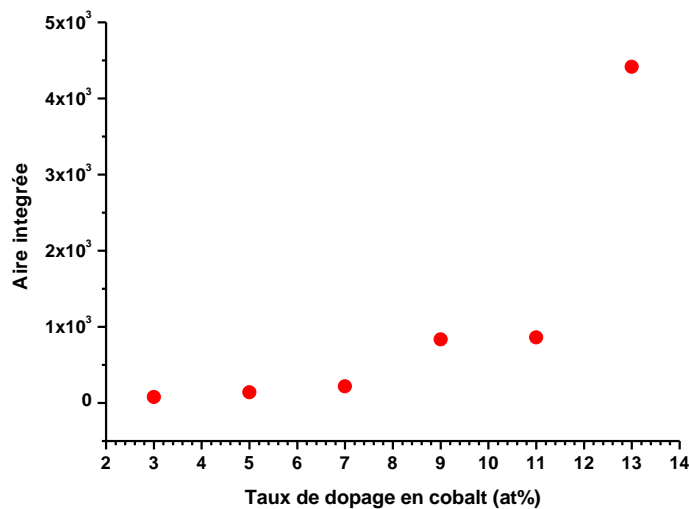
Tableau IV-10: Valeurs de la position en énergie des transitions d-d et l'aire intégrée de partie entre 1.7 – 2.4 eV.

Nous avons présenté sur la figure IV-19, la variation de l'aire intégrée calculée sous les bandes ou puits d'absorption dûe au ions de cobalt  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figure IV-19 :** Variation de l'aire/intensité de la partie du coefficient d'absorption entre 1.7 – 2.4 eV, avec le taux de dopage au cobalt.

La figure IV-20, présente bien que l'absorption due aux ions  $\text{Co}^{2+}$  croît avec l'augmentation du dopage au cobalt, ce qui suggère que le cobalt se dissout bien dans la matrice hôte du ZnO. Ce phénomène a été confirmé par Ivill et al [50].



**Figure IV-20:** Variation de l'aire intégrée de la partie du coefficient d'absorption situé en 1.7 – 2.4 eV en fonction du dopage.

Près du bord d'absorption,  $\alpha$  est exprimée par l'expression:

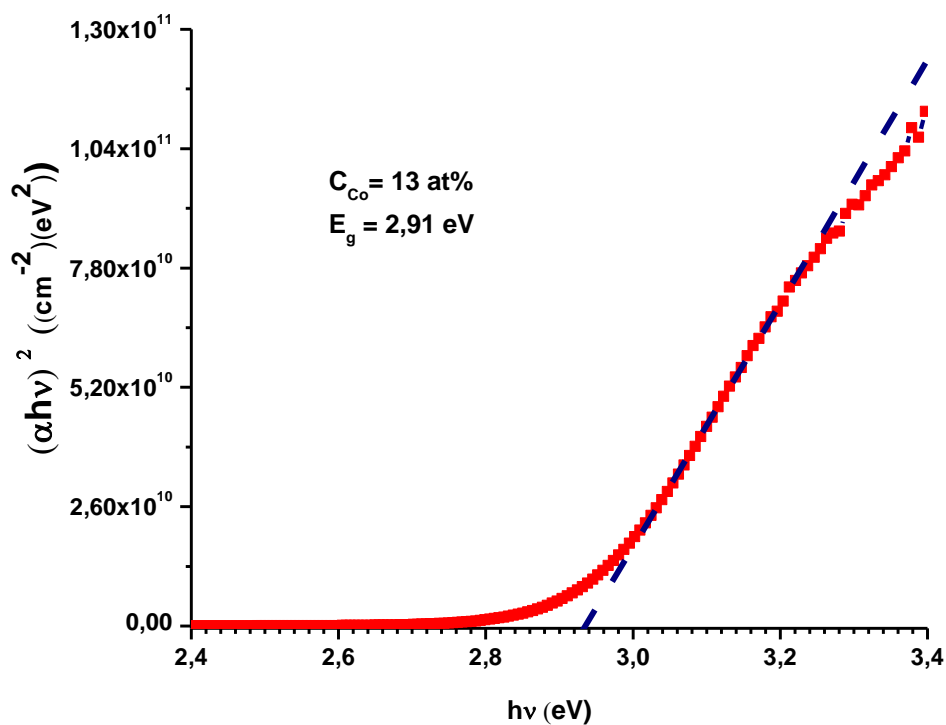
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

Où  $d$  est l'épaisseur,  $R$ : la réflexion,  $T$ : la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [51]:

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

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 IV-21.



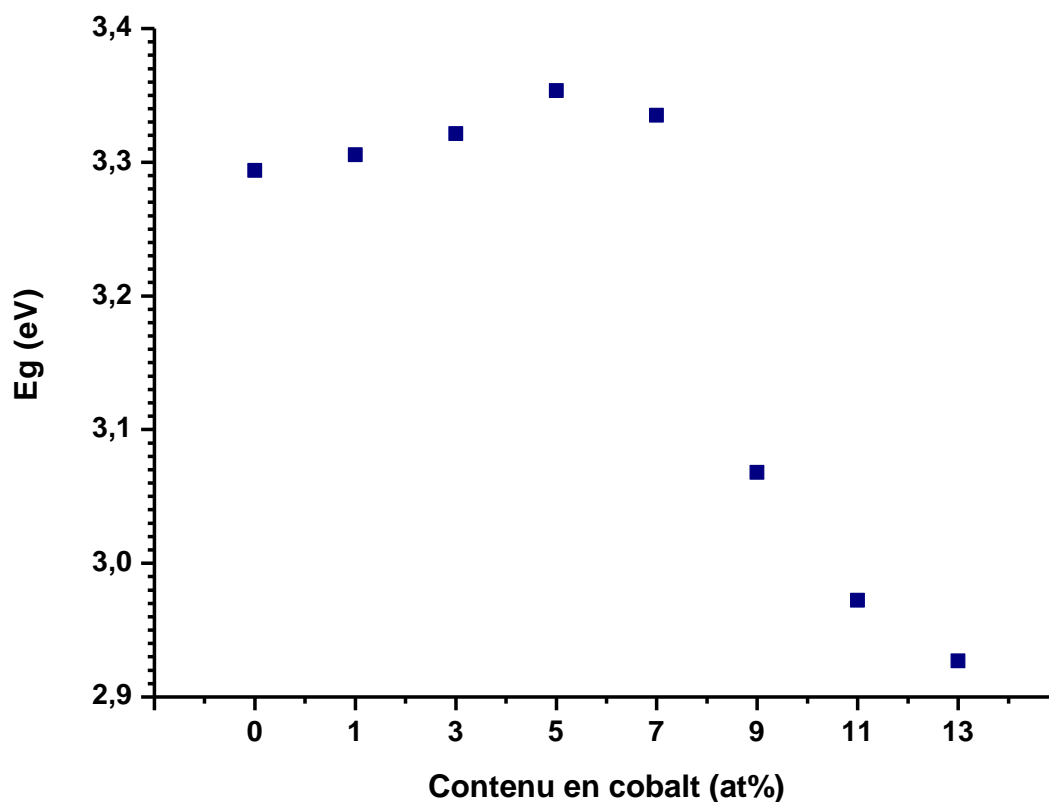
*Figure IV-21: Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.*

Nous avons représenté sur le tableau IV-11, 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	3.29
1	3.30
3	3.32
5	3.35
7	3.33
9	3.06
11	2.97
13	2.92

*Tableau IV-11: 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 IV-11, aussi représentés sur la figure IV-22, pour plus de clarté.



*Figure IV-22: 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 [52]. 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 [53].

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 [53], 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 [54, 55]. 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 [56, 57]. En accord avec l'effet Burstein-Moss [58], le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges. Nous remarquons qu'à partir d'un certain taux de dopage qui est dans notre cas autour de 5 - 7 at% ; la valeur du gap diminue avec l'augmentation de  $C_{Co}$ , ce qui suggère que les interactions dues aux échanges  $s-d$  et  $p-d$  donnent naissance à une correction négative et positive de la bande de conduction et la bande de valence respectivement (many-body effect) [56, 59].

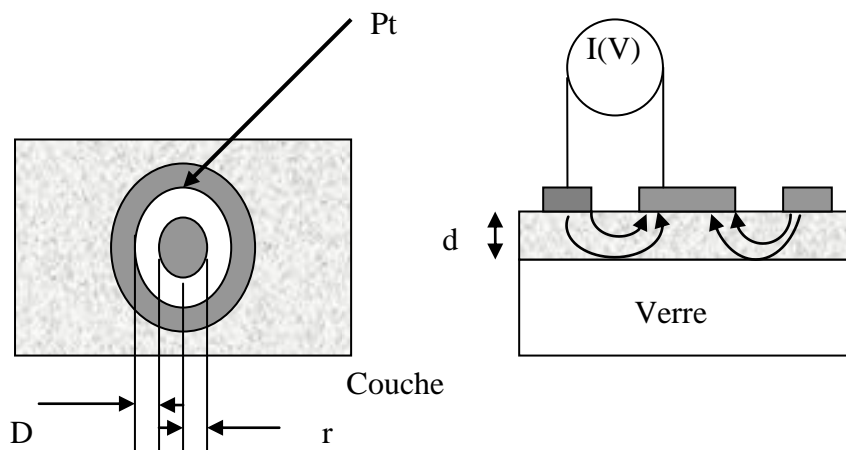
Ces mesures optiques nous ont permis d'aborder les analyses des films de ZnO dopés cobalt sous un autre aspect. Nous pouvons ainsi du point de vue optique corroborer les résultats des analyses structurales mais aussi confirmer qu'une partie du cobalt est bien en coordination tétraédrique et donc en substitution 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 diminution de la largeur de la bande interdite. Malheureusement, il n'est pas possible de conclure quant à la nature des défauts dans la structure.

### IV-6- Résultats des mesures électriques:

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité ( $\sigma$ ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue  $V$  et un ampèremètre afin de mesurer le courant  $I$  résultant.

La valeur de la résistance  $R$  mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

$R = \frac{\rho L}{S}$  avec  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) et  $L, S$  (en  $\text{cm}$  et  $\text{cm}^2$ ) déterminés par la configuration de la mesure.



$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{ épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D} .R$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D} .R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

( $r = 1.5\text{mm}$  et  $D = 3\text{mm}$ ).

Un exemple de mesure courant tension I-V d'une de nos couche mince de ZnO : Co avec  $C_{\text{Co}} = 13 \text{ at\%}$  qui est de caractère ohmique. Sur la figure IV- 23 (inset) nous avons présenté la courbe I-V de nos contacts de platine qui sont bien ohmiques.

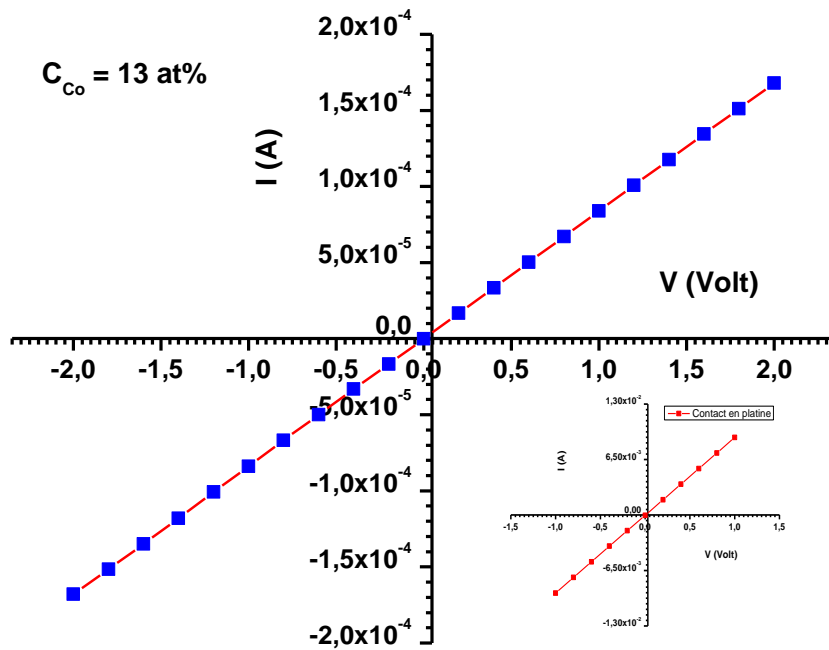
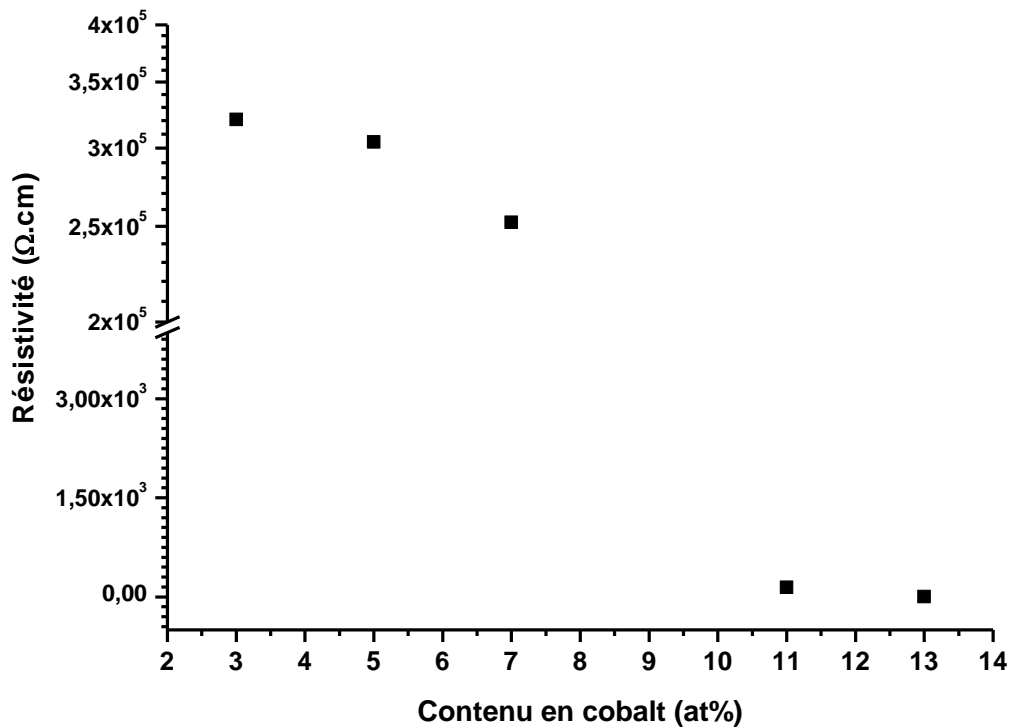


Figure IV-23: Variation du courant en fonction de la tension d'un film de ZnO dopé cobalt à 13 at%.(inset : I-V des contacts en platine).

C <sub>Co</sub> (at%)	Epaisseur (Å)	Résistivité (Ω.cm)
0	1.21 E <sup>4</sup>	-----
1	6204.51	-----
3	8283.85	320730
5	5809.91	304369
7	1.73 E <sup>4</sup>	252309
9	3120.03	38750
11	1.04 E <sup>4</sup>	141
13	9228.53	0,342

Tableau IV-12: Valeurs de la résistivité calculées à partir des mesures I-V.

Le tableau V-12 résume les valeurs de la résistivité déduite des mesures courant-tension de nos films.



*Figure IV-24: Variation de la résistivité de nos échantillons ZnO :Co.*

La figure IV-24 nous indique clairement que la résistivité de nos échantillons décroît avec la croissance du taux de dopage au cobalt ; ce qui est conforme avec la décroissance du gap optique avec le taux du dopage. En effet, l'effet Moss-Burstein indique bien le caractère de semi-conducteurs à grand gap de nos films et atteignant un certain taux de dopage par le cobalt ~ 5 – 7 at% la conductivité de nos fils croît et cela est confirmé par les mesures de diffraction des rayons X par la croissance de la taille des grains. Ces grandes valeurs de la résistivité des films dopé faiblement au cobalt suppose qu'aux faibles taux de dopage les atomes de cobalt se mettent dans des position interstitielles dans la matrice de ZnO qui altèrent en quelque sorte la croissance des grains ; et fait en sorte de diminuer la mobilité des porteurs par leurs diffusion aux joins de grains. Aussi, cette augmentation de la conductivité avec la concentration peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs qui sont incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $Zn^{2+}$  [60].



**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] Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al., Applied Physics Letters, 2002. 81(10): p. 1830-1832.
- [21]- Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al., Applied Physics Letters, 2006. 88(20).
- [22]- Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., Journal of Applied Physics, 2005. 98(4): 041301-103.
- [23] J.B.Wang, G.J.Huang, X.L.Zhong, L.Z.Sun, Y.C.Zhou, and E.H.Liu, Appl.Phys.Lett, 88 (2006) 252502.
- [24]- C.X.Xu, X.W.Sun, X.H.Zhang et al, Nanotechnology. 15 (2004) 856.
- [25] C.L.Du, Z.B.Gu, G.X.Cheng et al, J.Appl.Phys. 99 (2006) 123515.
- [26] M. Millot, J. Gonzalez, I. Molina, B. Salas, Z. Golacki, J.M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran. Journal of Alloys and Compounds 423 (2006) 224–227.
- [27] Faheem Ahmed, Shalendra Kumar, Nishat Arshi, M.S. Anwar, Bon Heun Koo, Chan Gyu Lee. Microelectronic Engineering 89 (2012) 129–132.
- [28] K. Samanta, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, W. Iwamoto, P.G. Pagliuso, C. Rettori, Phys. Rev. B 73 (2006) 245.
- [29] L.Y.Lin, C.W.Chang, W.H.Chen et al, Phys.Rev.B69, (2004) 075204.
- [29 30] P.Parayanthal and F.H.Pollak, Phys.Rev.Lett, 52 (1984) 1822.
- [31] K. Samanta, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, W. Iwamoto, P. G. Pagliuso and C. Rettori, Phys. Rev. B 73 (2006) 245213.
- [32] Y. B. Zhang, S. Li, T. T. Tan, H. S. Park, Solid State Communication 137 (2006) 142.
- [33] N. Hasuike, H. Fukumara, H. Harima, K. Kisoda, H. Matsui, H. Saeki, and H. Tabata, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S5807.
- [34] N. Hasuike, H. Fukumara, H. Harima, K. Kisoda, H. Matsui, H. Saeki, and H. Tabata, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S5807]
- [35] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1974.
- [36] J. B. Wang, H. M. Zhong, Z. F. Li, and Wei Lua, J. Appl. Phys. 97 (2005) 086105.

- [37] Hongmei Zhong, Jinbing Wang, Xiaoshuang Chen, Zhifeng Li, Wenlan Xu and Wei Lu, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 103905.
- [38] 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.
- [39] W. Gebicki, J. Strzeszewski, G. Kamler, T. Szyszko and S. Podsiad, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3870.
- [40] A. Kaschener, H. Siegle, G. Kaczmarczyk, M. Strassburg, A. Hoffman, C. Thomsen U. Birkle, S. Einfeldt and D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3281.
- [41] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, S. M. Liu, Y. D. Zheng, R. Zhang ,Y. Shi, Q. Chen, H. Q. Yu, and Y. D. Ye, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 101905.
- [42] Y. B. Zhang, S. Li, T. T. Tan, H. S. Park, *Solid State Communication* 137 (2006) 142.
- [43] C. L. Du, Z. B. Gu, M. H. Lu, J. Wang, S. T. Zhang, J. Zhao, G. X. Chenga, H. Heng and Y. F. Chen, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 123515.
- [44] R. Ruppini and R. Englman, *Rep. Prog. Phys.* 33 (1970) 144.
- [45] P. Koidl, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 2493.
- [46] Y. Belghazi, M. Ait Aouaj, M. El Yadari, G. Schmerber, C.U. Bouillet, C. Leuvre, S. Colis, M. Abd-lefdil, A. Berrada, A. Dina, *Microelectronics Journal* 40 (2009) 265–267.
- [47] S. Kumar, R. Kumar, D.P. Singh, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8014–8018.
- [48] X.H. Xu, X.F. Qin, F.X. Jiang, X.L. Li, Y. Chen, G.A. Gehring, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4956–4960.
- [49] P. Koidl, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 15 (1997) 2493.
- [50] M. Ivill, S. J. Pearton, S. Rawal, L. Leu, P. Sadik, R. Das, A. F. Hebard, M. Chisholm, J. D. Budai and D. P. Norton. *New Journal of Physics* 10 (2008) 065002.
- [51] J.I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors*, in: *Solid State Physical Electronics Series*, Prentice-Hall, N.J., 1971, p. 422- 29.
- [52] 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.
- [53] V. Srikant and D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) p5447, and references therein.
- [54] V. Strikant and D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6357.
- [55] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers and Ian W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2963.

- [56] Y.R.Lee, A.K.Ramdas, R.L.Aggarwal, Phys.Rev.B38 (1988) p10600.
- [57] R.B.Bylsma, W.M.Becker, J.Kossut and U.Debska, Phys.Rev.B33 (1986) p8207.
- [58] H.T.Cao, Z.I.Pei, J.Gong, C.Sun, R.F.Huang, L.S.Wen, Surf.Coat.Technol. 184 (2004) p84.
- [59] I.Hamberge, C.G.Granqvist, J.Appl.Phys. 60 (1986) R123.
- [60] L. Maissel et R. Glang, Handbook of thin film technology, New York: McGraw-Hill, 1970. G. K. Wehner, Phys.Rev., p. 690, 1971].

Le travail présenté dans ce mémoire 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) complétée par la spectroscopie de diffusion Raman pour l'étude de la microstructure, la spectroscopie UV-Vis-NIR pour l'étude des propriétés optiques. Enfin, nous avons mesuré la résistivité des films de ZnO dopés cobalt.

L'étude structurale des films par DRX a montré que les dépôts ont une structure cristalline avec la présence de l'orientation préférentielle [002] montrant une bonne cristallisation ce qui est indiqué par le caractère du réseau hexagonal wurtzite. Par ailleurs, nous avons trouvé que la taille des nanocristallites varie entre 14 à 20 nm.

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  $\text{cm}^{-1}$  qui sont les modes optiques des phonons actifs 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 ; telles que celles associées C=O, O-H, CO<sub>2</sub> et le C-H qui sont dues principalement à la composition chimique de éléments précurseurs et la nature des solvants.

Les résultats des mesures de spectroscopie de diffusion Raman sont en bonne corrélation avec ceux de la DRX. Les spectres Raman présentent les principaux pics de la structures hexagonale wurtzite du ZnO: E<sub>2</sub>(high) autour de 437 $\text{cm}^{-1}$ , E<sub>2</sub>(low) autour de 328  $\text{cm}^{-1}$  et A<sub>1</sub>(LO) autour 574  $\text{cm}^{-1}$ .

Différents phénomènes sont observés avec l'incorporation du cobalt dans la structure du ZnO. Ainsi des pics apparaissant autour de 470 et 549  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande large, entre 600-700  $\text{cm}^{-1}$  à partir du taux de dopage de 3 at% en cobalt. Le pic

large autour de  $540 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à un mode multi phonons, absent pour le ZnO pur et activé avec l'incorporation de cobalt dans la matrice. Une augmentation similaire de cette bande de multi phonons entre  $500$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  a été rapportée par d'autres auteurs pour différents types de dopages de ZnO.

Les mesures optiques, (la transmission et la réflexion), 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  $E_g$ .

Le gap optique des couches minces de ZnO dopé cobalt, varie entre 2.9 à 3.35 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. 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.

Trois 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 présents dans le spectre de transmission du film de ZnO pur. Ces trois pics dans le visible sont attribués aux longueurs d'ondes  $\sim 565, 610$  et  $654 \text{ nm}$  (NIR  $\sim 1290, 1410$  et  $1620 \text{ nm}$ ) 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 expliquées par un fort couplage spin-orbite qui dégénère le niveau  $^4T_1$  en six sous niveaux.

La résistivité de nos échantillons décroît avec la croissance du taux de dopage en cobalt ; ce qui est conforme avec la décroissance du gap optique avec le taux du dopage en cobalt.

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.

## Cas du dopage par l'étain

### Introduction :

Nous allons présenter dans cet annexe les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales des couches d'oxyde de zinc ZnO dopé avec de l'étain (Sn). Cette étude porte d'une part sur les propriétés vibrationnelles caractérisées par les spectroscopies IR, les propriétés optiques analysées par transmission et réflexion et d'autre part les propriétés électriques. Nous avons aussi présenté un spectre de diffusion Raman de notre couche de ZnO pur et des résultats de mesures de diffraction de rayons X pour deux films de ZnO pur (0.3M/l) et celui contenant 5 at.% de Sn.

Le tableau 1, résume les résultats de mesures des épaisseurs par proféométrie . Les épaisseurs atteignent 1.3  $\mu\text{m}$  sur les substrats de silicium et varient entre 0.5 à 0.75  $\mu\text{m}$ . Cela est dû d'une part à la nature des substrats et d'autre part aux paramètres de dépôt tel que le gradient de température à la surface de la plaque chauffante et le débit du gaz porteur qui est l'air ambiant dans notre cas.

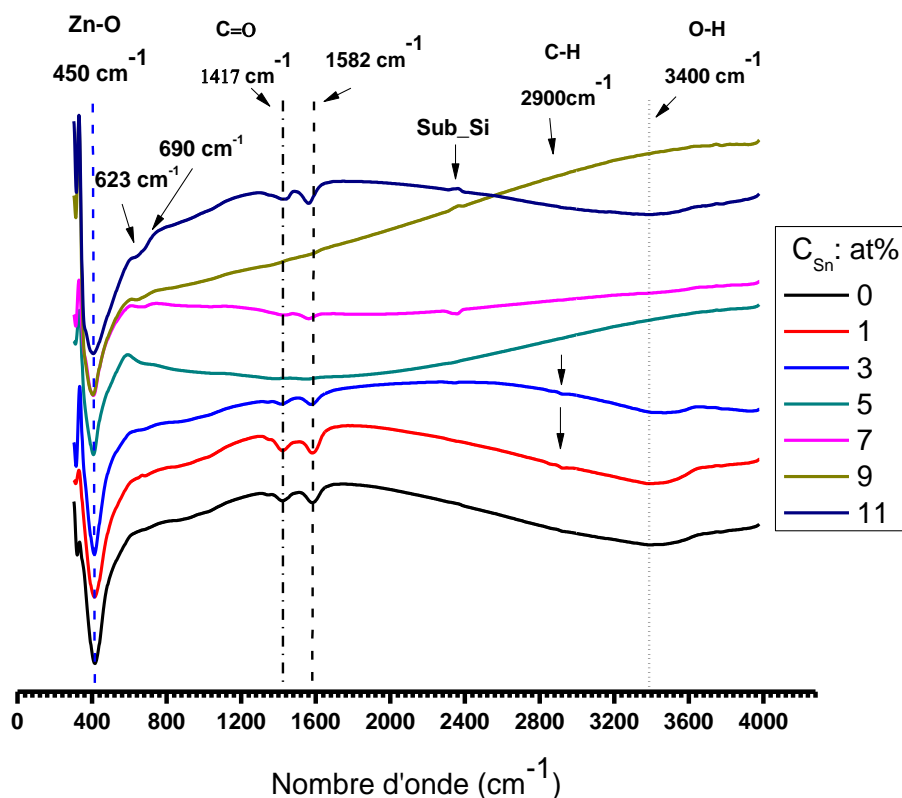
<b>ZnO :Sn</b>		
<b>C<sub>Sn</sub> (at.%)</b>	<b>Epaisseur des films</b>	
	<b>Substrat en silicium (Å)</b>	<b>Substrat de verre (Å)</b>
<b>0</b>	<b>1.34 E<sup>4</sup></b>	<b>6000</b>
<b>1</b>	<b>1.17 E<sup>4</sup></b>	<b>7458.63</b>
<b>3</b>	<b>1.14 E<sup>4</sup></b>	<b>5370.23</b>
<b>5</b>	<b>5618.15</b>	<b>7372.22</b>
<b>7</b>	<b>8596.28</b>	<b>5481.41</b>
<b>9</b>	<b>7807.49</b>	<b>6000.31</b>
<b>11</b>	<b>1.30 E<sup>4</sup></b>	<b>5680.38</b>

*Tableau 1: Epaisseurs de nos films de ZnO :Sn.*



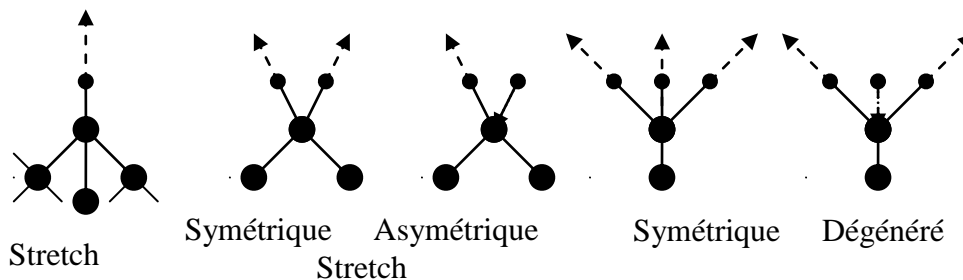
### 1- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR):

Les figures 1, représentent les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos couches minces ZnO :Sn.



**Figure 1: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos films de ZnO:Sn.**

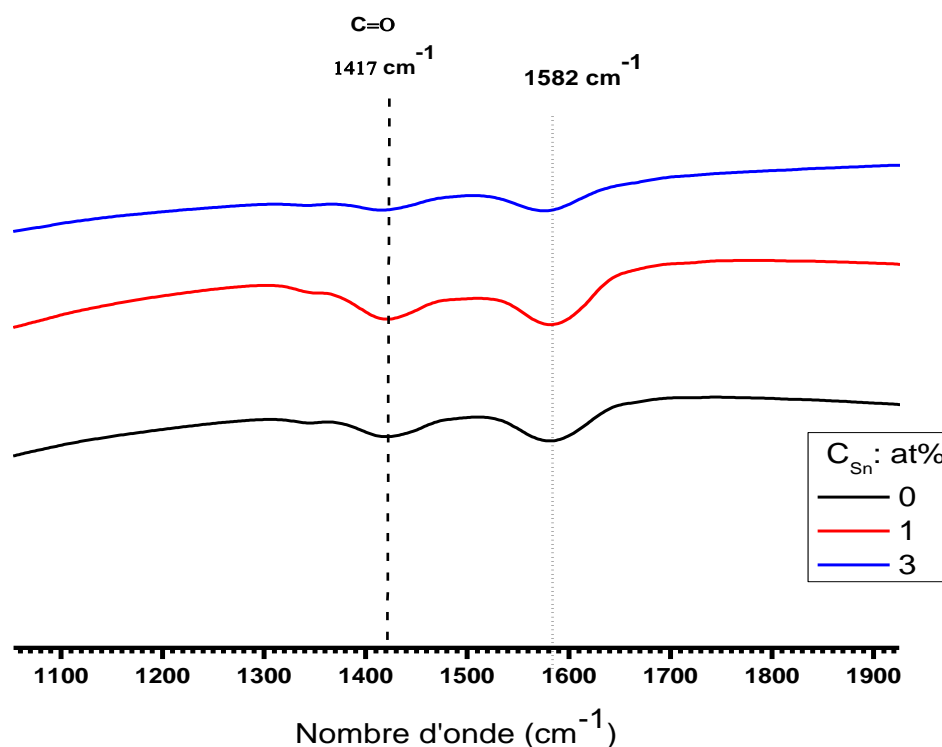
Nous avons présentés sur les figures 1, les signatures apparentes sur toutes nos couches minces de ZnO:Sn, en absorption infrarouge. Deux bandes principales sont observées entre 1400 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux modes d'étirement (stretching) symétriques et asymétrique des groupes carboxyle (C=O); un schéma de principe est représenté sur la voir figure 2.



**Figure 2: Schéma du mode d'étirement (stretching) le long de l'axe de la liaison entre deux atomes.**

La bande d'absorption autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  est due au mode d'étirement (stretching) des liaisons O-H, nous remarquons par contre la contribution des liaisons O-H autour  $2550\text{ cm}^{-1}$  cela suggère que l'origine de ces O-H est due aux solvants impliqués dans les préparations de nos solutions et quelque peu de l'eau adsorbée après dépôt. La bande autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  est principalement due au mode (stretching) des liaisons C-H (acétate). Par ailleurs l'absence de la bande entre  $2300$  et  $2400\text{ cm}^{-1}$  indiquant l'existence de molécules  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant rapportée par d'autres groupes de recherche, est absente sur tout nos spectres FTIR; cela indique la qualité de nos dépôts [1, 2]. Aussi la bande de déformation de la liaison C=O peut être observée autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Sur tous nos spectres, la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, Sn)-O apparaissent entre  $450$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  qui sont les modes optique des phonons actifs en infrarouge [2-4].

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 (voir figure 3). Ces composés proviennent systématiquement de l'acétate utilisés celui du zinc. Par ailleurs l'absence totale des contributions de Sn-O sur les spectres indique bien la substitution de atomes de Zn par ceux de Sn dans la maille hôte de ZnO.



**Figure 3: Variation des bandes du mode stretching de la liaison O-C-O, déduit de la figure 1.**

## 2- Spectroscopie de diffusion Raman:

La structure cristalline wurtzite du ZnO a le groupe d'espace  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ). Les phonons optiques au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

Nous avons 4 atomes par cellule élémentaire donnant naissance à 12 modes de vibrations de réseau (phonons) et les branches résultants sont comme suite: 1 longitudinal acoustique (LA), 2 transverses acoustiques (TA), 3 longitudinales-acoustiques (LO) et 6 transverses optiques (TO). Les modes  $B_1$  sont des modes inactifs, tandis que les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont actifs au Raman tout comme les modes  $E_2$ . Les modes  $E_2$  non polaires ont deux fréquences  $E_2^{high}$  et  $E_2^{low}$  dont le mode basse fréquence est assimilé aux vibrations du sous réseau du zinc tandis que le mode  $E_2^{high}$  est relatif aux vibrations des oxygènes plus légers [5]. Les deux modes  $A_1$  et  $E_2$  sont polaires et se divise en des phonons optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO). Il en résulte que six modes phonons de premier ordre qui sont actifs en spectroscopie Raman aux vibrations (voir tableau 2):

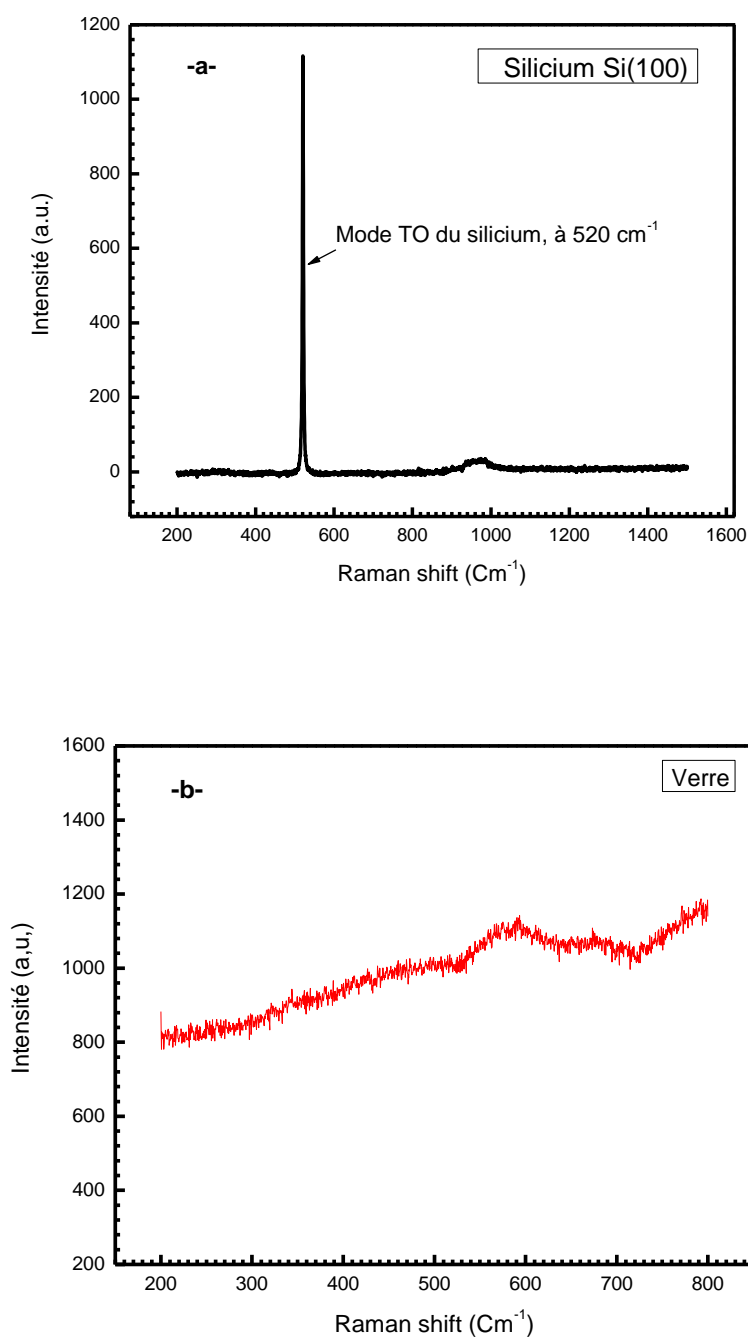
Phonon optique	Premier ordre	Deuxième ordre
	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	
$E_2$ (low)	102	208
$A_1$ (TO)	379	334
$E_1$ (TO)	410	540-670
$E_2$ (high)	439	986
$A_1$ (LO)	574	1050
$E_1$ (LO)	591	1084-1149

**Tableau 2: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300°K déterminés expérimentalement [6- 8].**

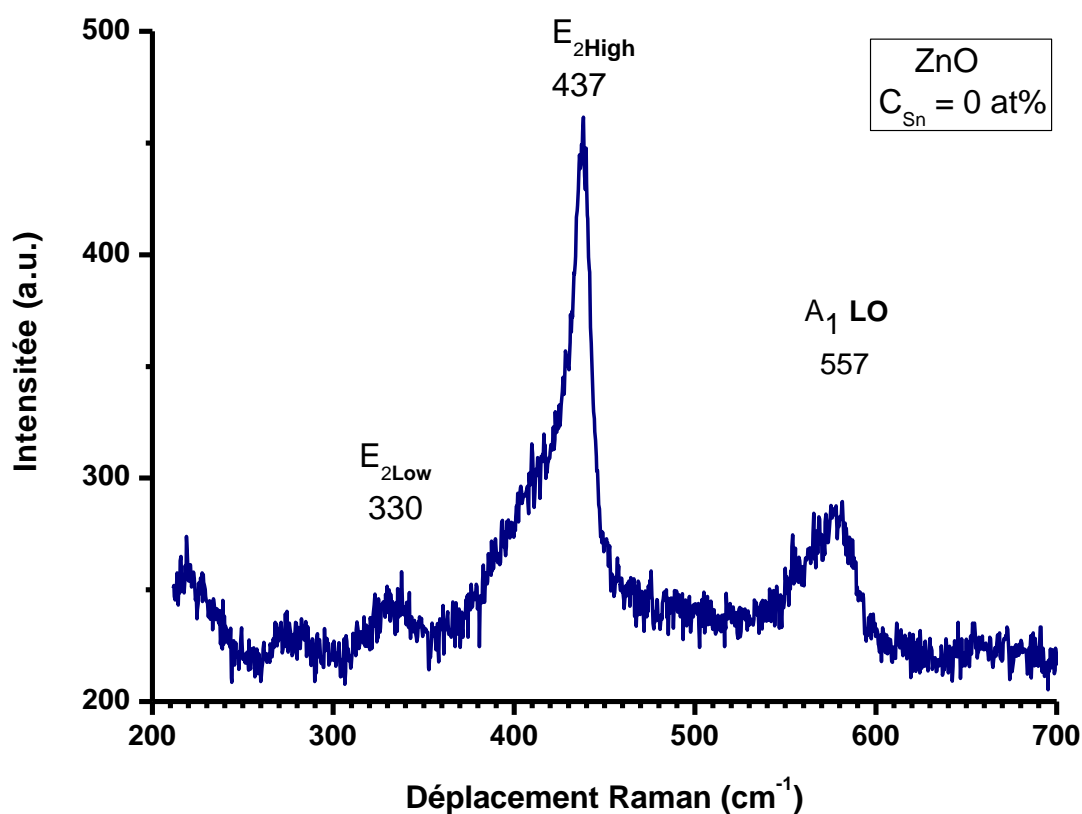
Ces modes de vibrations sont importants pour comprendre les propriétés thermiques, optiques et électriques du cristal. Les bandes résultantes de ces modes de phonons peuvent

être détecté à basses températures à partir des mesures de photoluminescence (PL) [7,8]. Les modes des phonons du ZnO ont été très étudiés et modelés [9].

Nous avons présentés sur la figure 4, les spectres Raman typique des substrats nus utilisés celui du verre ordinaire et celui du silicium monocristallin suivant la direction (100).

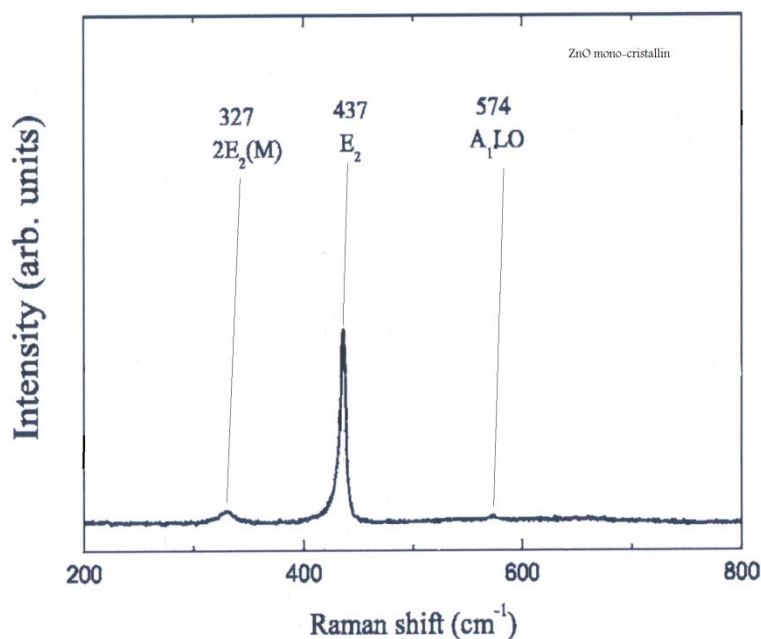


**Figure 4: Spectres Raman des substrats nus su silicium (a) et du verre ordinaire (b).**



*Figure 5: Spectres Raman d'un de nos échantillons déposé à 350°C et 0 at% d'étain.*

La figure 5 présente le spectre de ZnO pur. Nous remarquons la bande autour de 437 cm<sup>-1</sup> du mode à haute fréquence E<sub>2</sub> est présent sur le spectre cela indique que nous avons la structure cristalline wurtzite hexagonale [10, 11] c'est-à-dire une bonne cristallinité de nos échantillons déposés par cette technique. Nous n'avons pas pu faire les mesures sur les échantillons dopés.



**Figure 6:** Spectre Raman du ZnO monocristallin (coté face c) excité par un laser  $\lambda=488\text{nm}$  [12].

La figure 6, est représentée à titre de comparaison. Nous remarquons l'absence des pics  $A_1(\text{TO})$  à  $381\text{ cm}^{-1}$  et  $E_1(\text{TO})$  à  $407\text{ cm}^{-1}$  qui sont inactives cela confirme que nos couches sont du coté face c.

### 3- Diffraction des rayons X:

La figure 7 , présente les spectres de diffractions des rayons X des poudres séchées à partir des solutions conçues pour les dépôts de nos échantillons.

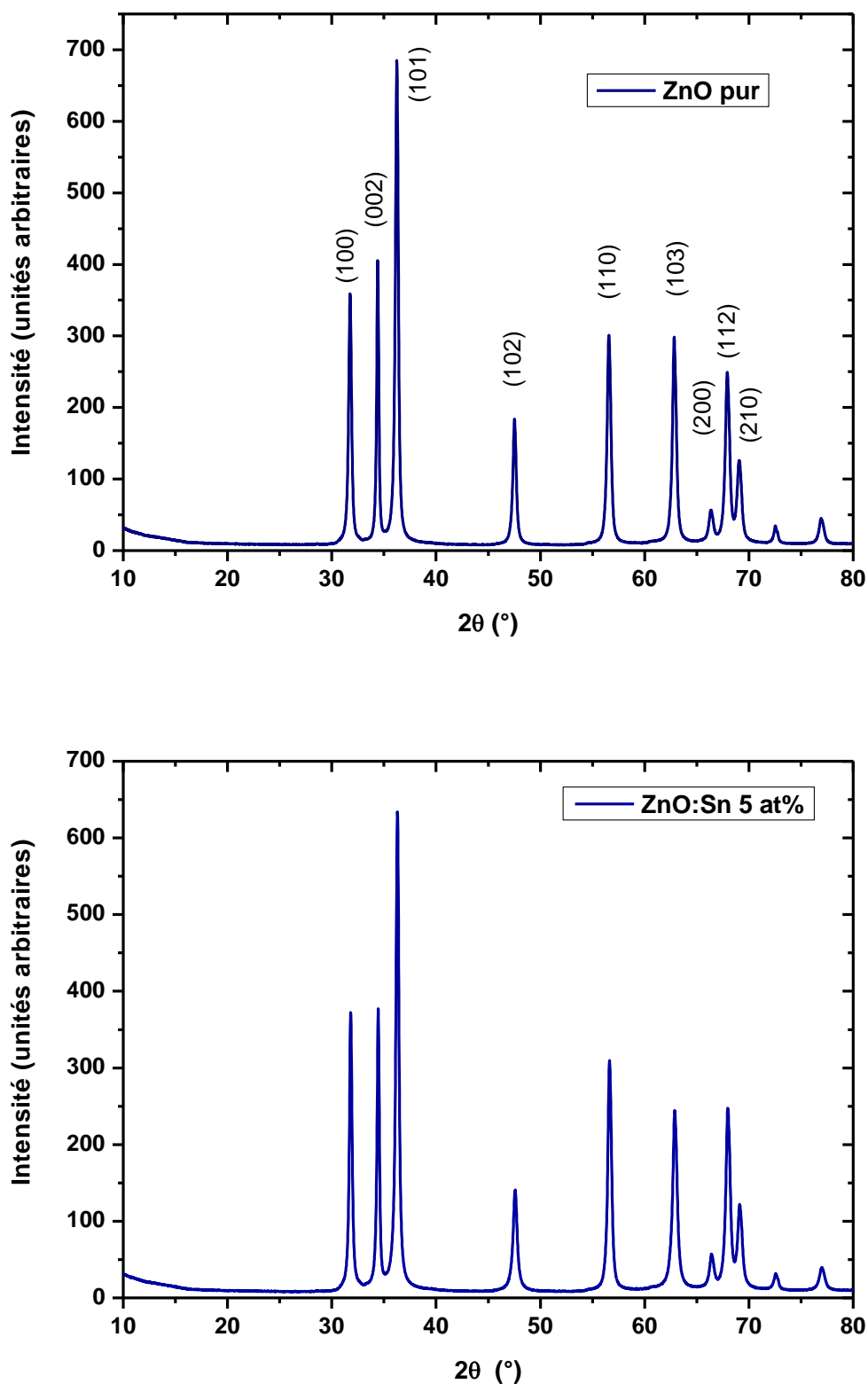


Figure 7: Spectres d'DRX des poudres de ZnO non dopé (a), ZnO:Sn 5at%(b).

Nous remarquons clairement les caractéristiques de la structure cristalline wurtzite hexagonale du ZnO et cela par les pics intenses (100), (002), (101) ainsi que les pics peu intenses à (102), (110), (103), (200), (112) et (201). La structure cristalline wurtzite du ZnO a le groupe d'espace  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ). Aucune signature ou pic lié à l'étain Sn, n'apparaît sur les spectres ce qui indique que les ions de  $Sn^{4+}$  ( $0.69\text{\AA}$ ) se substituent à ceux du  $Zn^{2+}$  ( $0.74\text{\AA}$ ) sans vraiment changer la structure wurtzite du ZnO. L'introduction des ions de  $Sn^{4+}$  entraîne ainsi des contraintes de structure.

Plans (hkl)	ZnO Cristallin massif	ZnO pur		ZnO dopé Sn 5 at%	
		2 $\theta$ (°)	FWHM	2 $\theta$ (°)	FWHM
(100)	31.766	31.753	0.2788	31.814	0.3280
(002)	34.419	34.407	0.2589	34.449	0.2828
(101)	36.251	36.235	0.3516	36.287	0.3634

**Tableau 3: Résumé des la position de l'angle 2 $\theta$  et la largeur à mi-hauteur FWHM suivant les trois plans (hkl).**

Le pic du spectre de diffraction de l'échantillon dopé est légèrement déplacé vers la gauche comparé à celui non dopé (ZnO pur), c'est-à-dire vers les grandes valeurs de 2 $\theta$  (voir tableau 3). Cela montre qu'une petite variation des paramètres du réseau se produit lors de l'augmentation de la concentration de Sn.

Les paramètres de réseau  $a$  et  $c$  sont calculés en utilisant les relations suivantes [ 13]:

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

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 6, l'erreur est estimée de l'ordre de 0.001 Å:

Constantes du réseau	ZnO Cristallin massif	ZnO pur	ZnO dopé Sn 5 at%
a(Å)	3.25010	3.203	3.2175
c(Å)	5.20710	5.182	5.188

**Tableau 4: Constantes du réseau calculés à partir des résultats de la DRX.**

Nous remarquerons sur le tableau 4, que les constantes du réseau de la poudre de ZnO dopés sont légèrement supérieures à celle des poudres de ZnO non dopés. La raison est que le rayon ionique de  $\text{Sn}^{4+}$  (0.69Å) est plus petit que celui du  $\text{Zn}^{2+}$  (0.74 Å). La longueur de a et c s'accroît avec l'augmentation du dopage. 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 le matériaux estimées par la relation [14]:

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

Echantillons	Contraintes ( $10^5 \text{Pa}$ )
0 at% Sn	- 5.5693
5 at% Sn	- 9.7941

**Tableau 5: Valeurs des contraintes calculés à partir des mesures DRX.**

Le signe moins (-) des valeurs calculées des contraintes sur le tableau 5, indique que les cristallites sont sous contraintes de tension.

Remarque: Dans le calcul des contraintes par la relation (3), nous avons assimilé le matériau en poudre à celui du film.

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

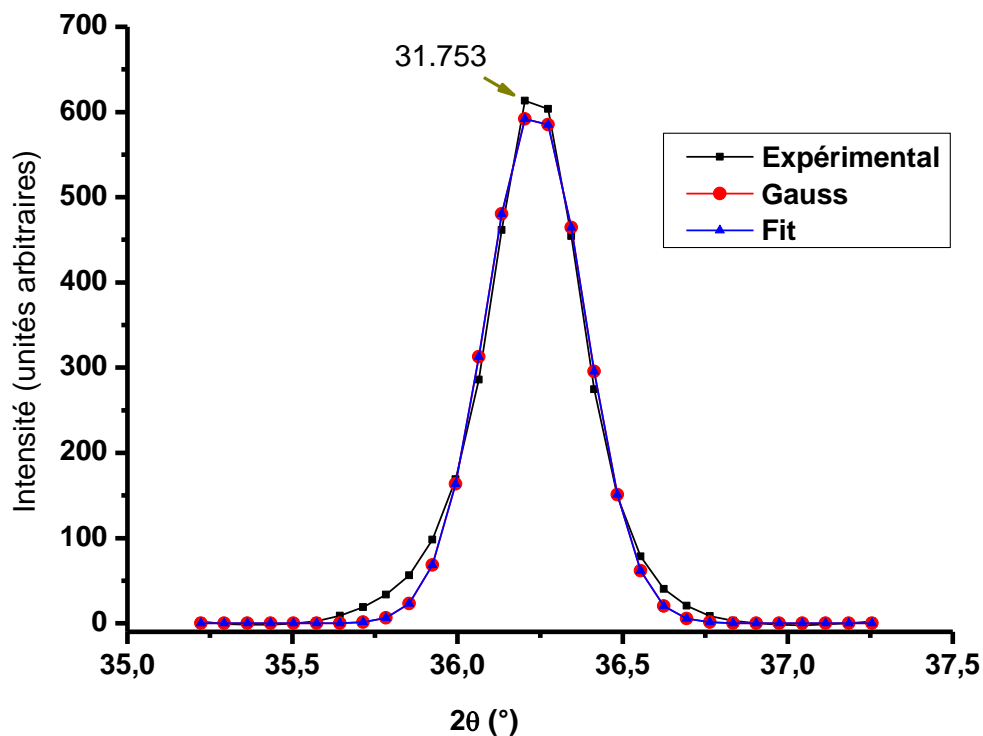


Figure 8: Exemple de déconvolution du pic (101) avec  $2\theta = 31.753^\circ$ .

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

avec  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  la  $K\alpha$  du Cu

$B = \text{FWHM (rad)}$  largeur à mi-hauteur du pic considéré.

$\theta = \text{angle de diffraction en radian.}$

Avec : degré en radian il faudrait multiplier par :  $1.745329 \times 10^{-2}$

Echantillons	$D$ (nm)		
	(100)	(002)	(101)
0 at% Sn	16.97	18.43	13.62
5 at% Sn	14.42	16.85	13.18

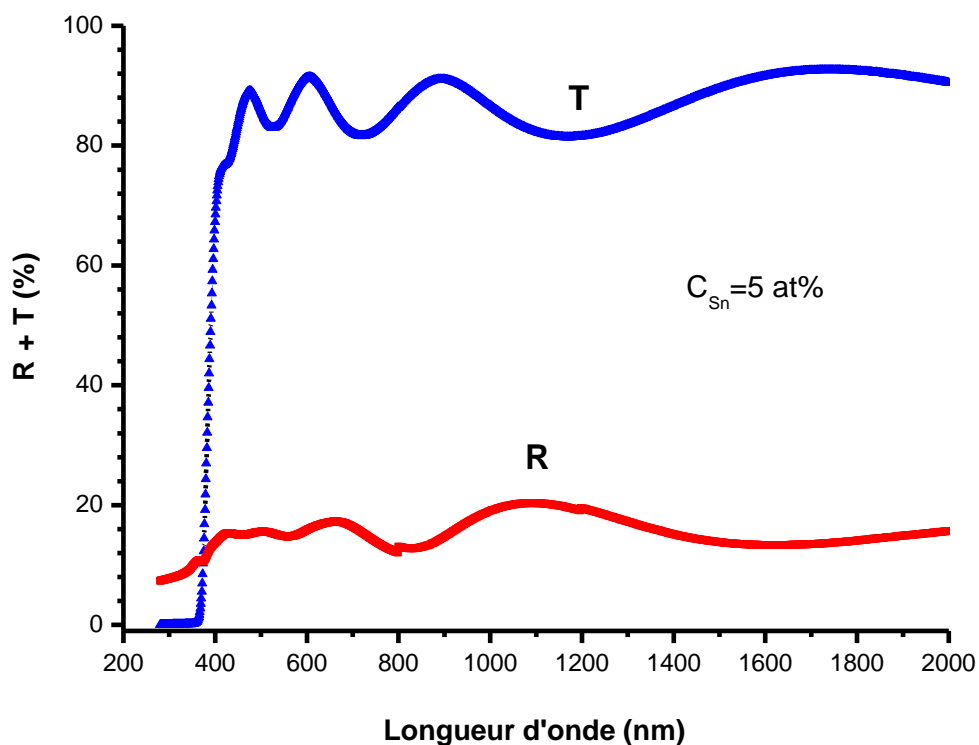
Tableau 6: Taille moyenne de grains calculés à partir de la DRX suivant les plans (hkl).

Un exemple de déconvolution du pic de diffraction des rayons X (101) à  $2\theta = 31.753^\circ$  est représenté sur la figure 8..

Nous remarquons sur le tableau 6, que la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation du dopage par Sn. En effet, l'introduction des atomes de Sn remplacent ceux de Zn et se positionnent entre les atomes de Zn en position interstielle dans la matrice de ZnO. Le dopage cause un désordre structurale qui fait en sorte de diminuer la taille des cristallites.

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

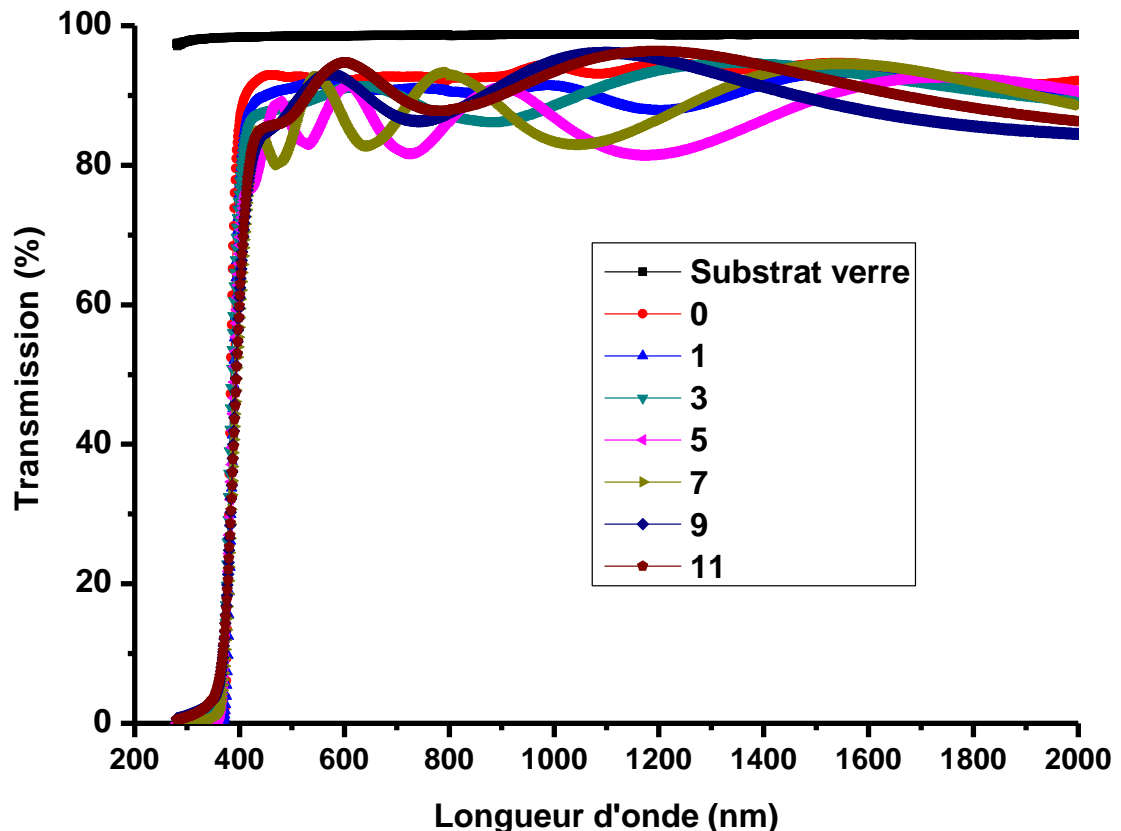
La figure 9, représente les spectres de transmission et de réflexion d'une couche mince de ZnO:Mn déposée à  $350^\circ\text{C}$  et au taux de 3 mole% de Sn.



**Figure 9: Spectres typiques de transmission et de réflexion optique d'un de nos échantillons déposé avec un taux de dopage Sn de 5 at%.**

Nous avons noté sur la figure 10, que tous les spectres de transmission de nos couches minces de ZnO:Sn avec les différents taux de dopage (1, 3, 5, 7, 9, 11 at.%), sont fortement transparentes avec une transmittance dépassant les 85 % dans le domaine visible. De la même manière, la réflectivité est inférieure à 15% dans le visible, pour les mêmes films. Cela indique la

bonne qualité de nos films due à une faible diffusion de la lumière. Nous remarquons que la transmittance est limitée par la réflectance de la surface qui est en moyenne de l'ordre de 14% dans le visible. La tendance est que la transmission décroît avec l'accroissement du taux de dopage.



*Figure 10: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Sn, effet du taux de dopage.*

Nous avons représenté sur la figure 10, les spectres de transmission optique de nos films de ZnO dopé au Sn en faisant varier le taux de dopage du Sn 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. La décroissance de la transmittance est causé aussi par la diffusion des photons aux joints de grains due à la présence de l'étain. Du 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  $E_g$ .

Près du bord d'absorption,  $\alpha$  est exprimée par l'expression:

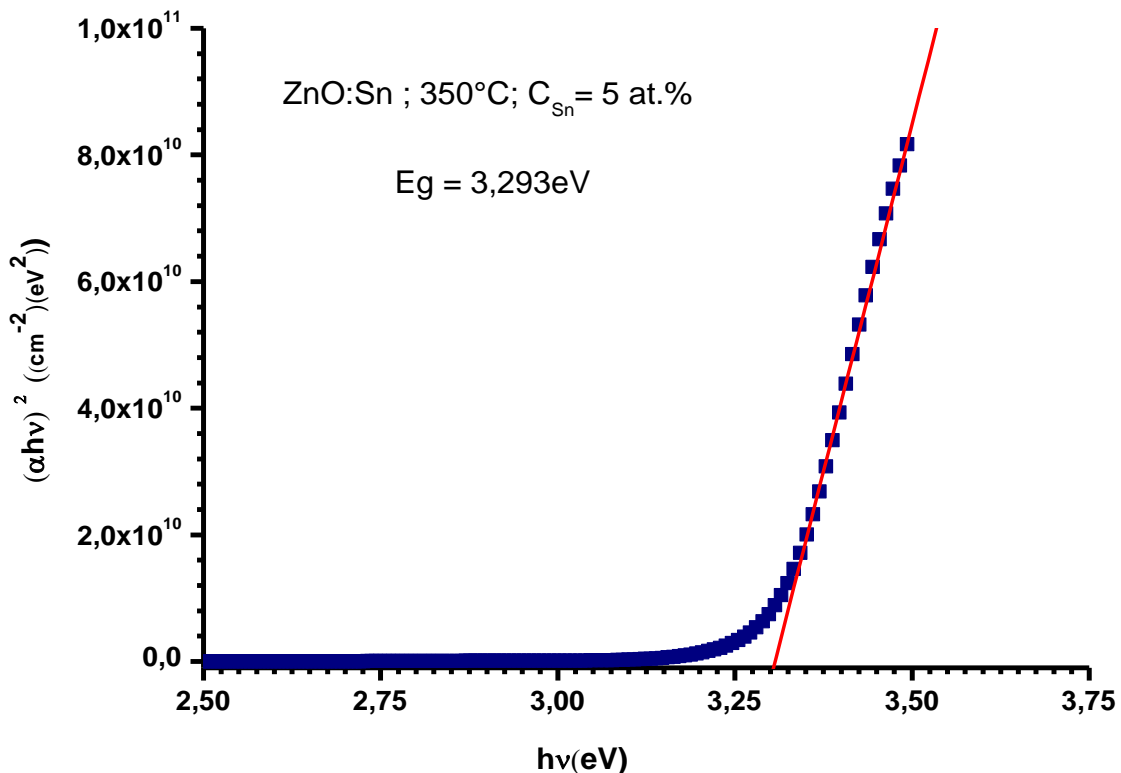
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

Où  $d$  est l'épaisseur,  $R$ : la réflexion,  $T$ : la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [16]:

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

Où  $m=2$  est attribué aux transitions indirectes. 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 11.



**Figure 11: Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.**

Nous avons représenté sur le tableau 4, les valeurs du gap optique  $E_g$  obtenues à partir des spectres de réflexion et de transmission.

ZnO :Sn			
$C_{Sn}$ (at.%)	Epaisseur des films		Gap optique $E_g$ (eV)
	Substrat en silicium (Å)	Substrat de verre (Å)	
0	1.34 E <sup>4</sup>	6000	3.3046
1	1.17 E <sup>4</sup>	7458.63	3.292
3	1.14 E <sup>4</sup>	5370.23	3.291
5	5618.15	7372.22	3.293
7	8596.28	5481.41	3.289
9	7807.49	6000.31	3.2389
11	1.30 E <sup>4</sup>	5680.38	3.2292

Tableau 7: Valeurs du gap optique de nos films minces de ZnO:Sn.

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.

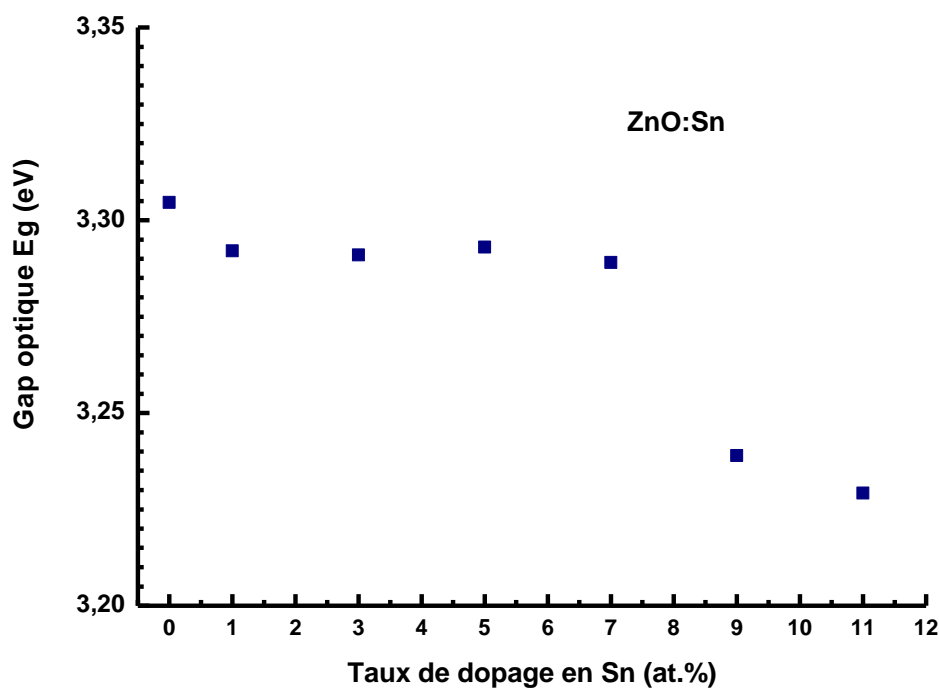


Figure 12: Variation du gap optique  $E_g$  avec le taux de dopage.

Les plus importantes variations du gap optique du ZnO cristallin cité par différents auteurs, sont : 3.1, 3.2 et 3.3 eV [17]. 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 [18].

Nos valeurs du gap optique variant entre 3.22 à 3.30 eV, sont inférieures et pour certains de nos films proches de la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.3 eV); ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence [18], suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire.

La diminution du gap optique est aussi due à l'effet du rétrécissement des bandes. Cette diminution de  $E_g$  est due aux impuretés de l'étain dans la matrice de ZnO. Ce déplacement vers le rouge de  $E_g$  ( $\sim 0.8$  eV) est lié aussi, à l'accroissement de la concentration des porteurs avec le taux de dopage. Benelmadjat et al ont reporté un déplacement vers le rouge de  $E_g$  de l'ordre de 0.8 eV pour un taux de dopage de 7 at.% de Sn [19].

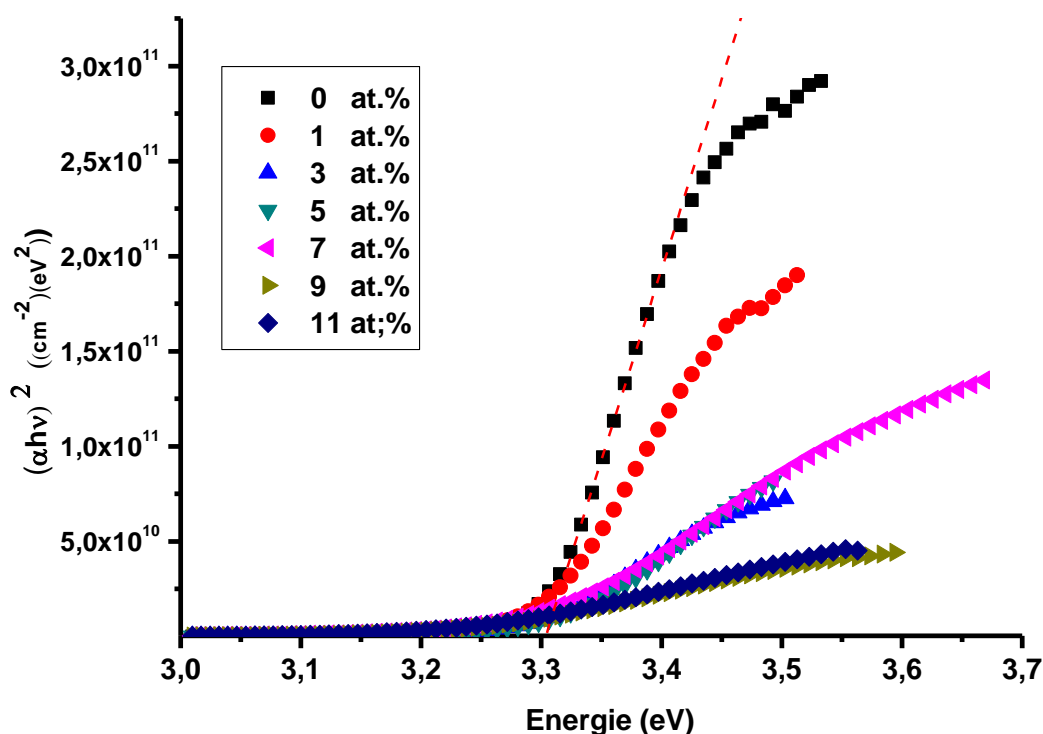


Figure 13: Effet du taux de dopage sur le gap calculé selon Tauc [16].

Le diminution systématique de  $E_g$  avec  $C_{\text{Sn}}$  suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Sn dans le réseau (voir les figures 12 -13) ; ce qui suggère que les interactions dues aux échanges  $s-d$  et  $p-d$  donnent naissance à une correction négative et positive

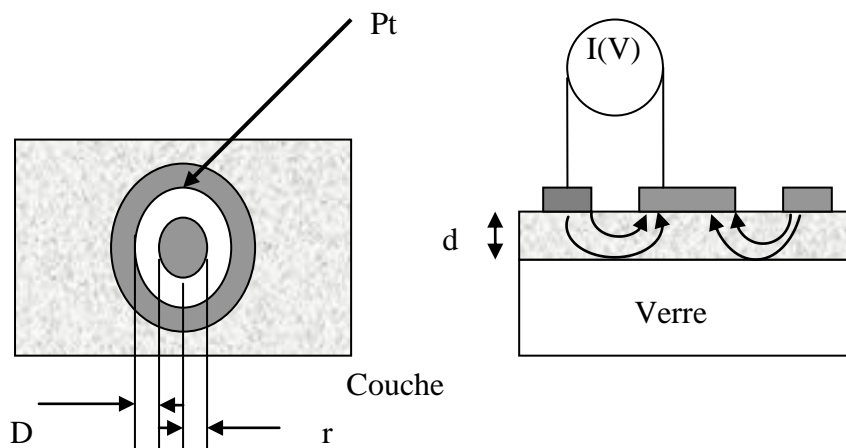
de la bande de conduction et la bande de valence respectivement (many-body effect) [20, 21]. Nous pouvons aussi dire que la diminution de la largeur de la bande interdite avec  $C_{Sn}$  suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que l'atome interstitiel de zinc. Par ailleurs, l'introduction des ions  $Sn^{4+}$  ( $0.69\text{\AA}$ ) cause des contraintes structurales. L'addition de ces dopants qui agissent comme des donneurs ionisés, introduisent des états profonds dans la bande interdites [22].

### 5- Résultats des mesures électriques:

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité ( $\sigma$ ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue  $V$  (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant  $I$  résultant.

La valeur de la résistance  $R$  mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

$R = \frac{\rho L}{S}$  avec  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  (en  $\Omega.cm$ ) et  $L, S$  (en  $cm$  et  $cm^2$ ) déterminés par la configuration de la mesure.



$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D}.R$$



Et nous avons  $U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I}$  d'où :  $\rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D} . R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I}$  ( $d$  en cm).

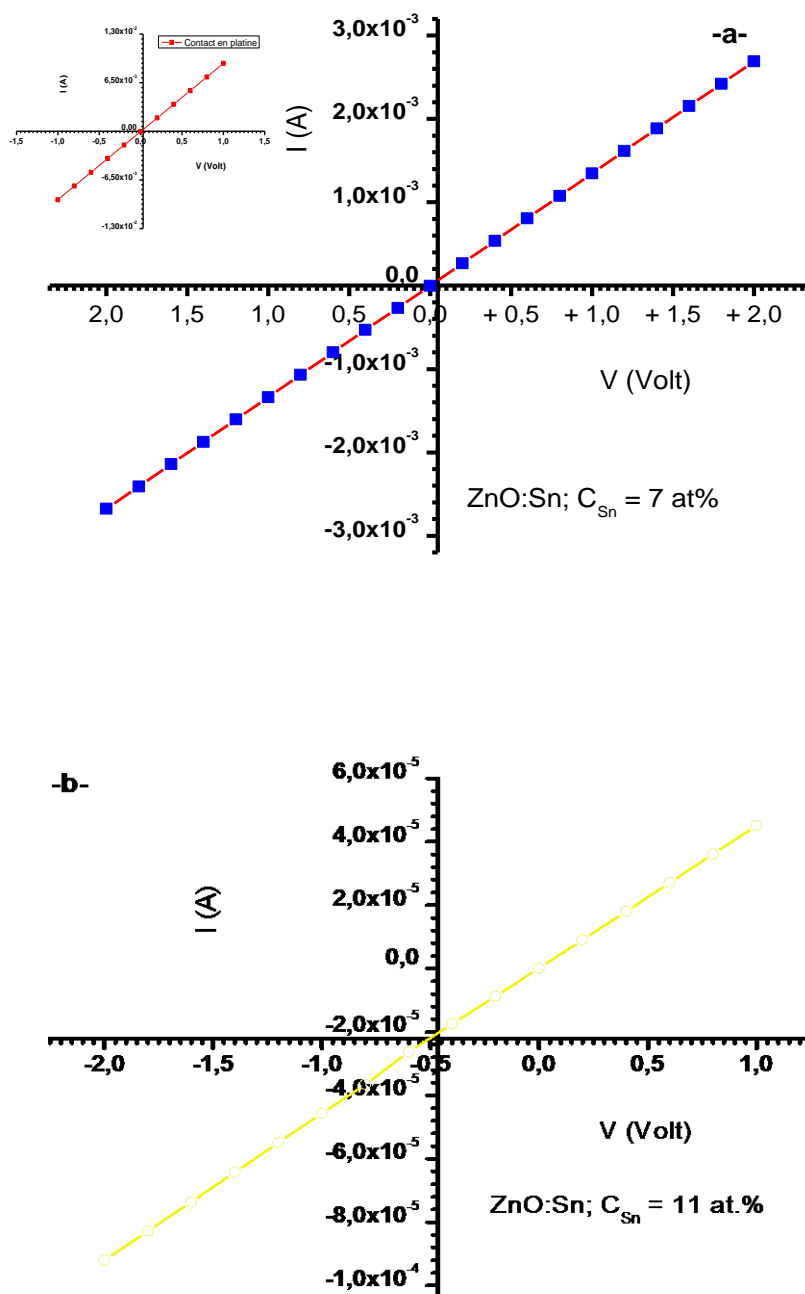


Figure 14: Variation du courant en fonction de la tension ( $I$ - $V$ ) appliquée sur deux films de ZnO dopé au Sn 7 at.% (a) et 11 at.% (b). Insert :  $I$ - $V$  des contacts en platine.

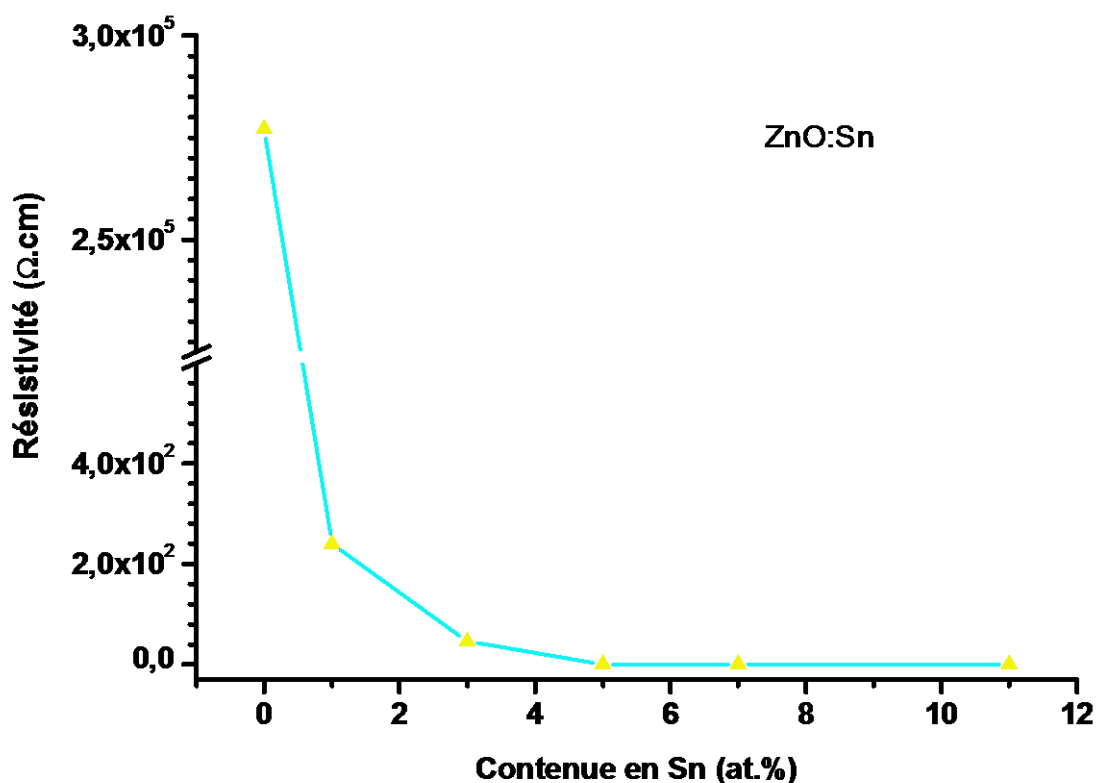
La figure 14 (a et b), présentent le variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous constatons que le courant varie linéairement avec la tension, ainsi le mécanisme de conduction est ohmique.

Le tableau 8 résume les résultats de la résistivité déduites des mesures courant-tension.

$C_{Sn}$ (at.%)	Epaisseur (Å)	Résistivité ( $\Omega.cm$ )
0	5000	277164,42
1	7458.63	240,48406
3	5370.23	45,9482
5	7372.22	0,18947
7	5481.41	0,01166
9	6000.31	-----
11	5680.38	0,37273

*Tableau 8: Valeurs de la résistivité de nos films minces de ZnO:Sn.*

La variation de la résistivité en fonction du taux de dopage est représenté sur la figure 15.



*Figure 15: Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage.*

ZnO a une large champ de conduction électrique; son comportement varie du métallique au isolant. Ses paramètres électriques sont contrôlés par le dopage. En effet, quand Sn est incorporé dans la matrice de ZnO, la conductivité électrique augmente. Quand ZnO est dopé par Sn,  $\text{Sn}^{4+}$  se substitue à  $\text{Zn}^{2+}$  dans le réseau de ZnO résultant à deux électrons libres en plus contribuant à la conduction électrique.

Cette décroissance de la résistivité est due à l'augmentation du taux de dopage, ce qui suit les résultats des mesures optique. Sn est un donneur ionisé introduisant des états profonds dans la bande interdite. Comme un cation de valence 4+ dans la matrice de ZnO, tous les quatre électrons de valence de Sn participent aux liaisons chimiques avec les atomes de la matrice et cela n'affecte pas les propriétés électriques. Sn peut avoir un donneur ionisé,  $\text{Sn}^{2+}$  introduisant un autre état profond dans la bande interdite.

$\text{Sn}^{2+}$  a une configuration électronique  $5s^2$ . Seulement les électrons de l'état **5p** participent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons du niveau 5s jouent le rôle de donneurs profonds. La coordination des électrons de  $s^2$  des ions des métaux de post-transition ; est généralement distordue. Ces distorsions sont la cause du mixage entre les niveaux **5s** et **5p**, d'où les orbitales anti-liants sont les bons états hybrides.

La conduction à partir des donneurs profonds est souvent due à la bande d'impuretés ou à la conduction par saut. Aussi, n'importe quel processus de porteurs-médiateurs peut dépendre des mécanismes de conduction. Nous faisons remarquer que peu d'études ont été faites dans ce contexte [21,22].

**Références:**

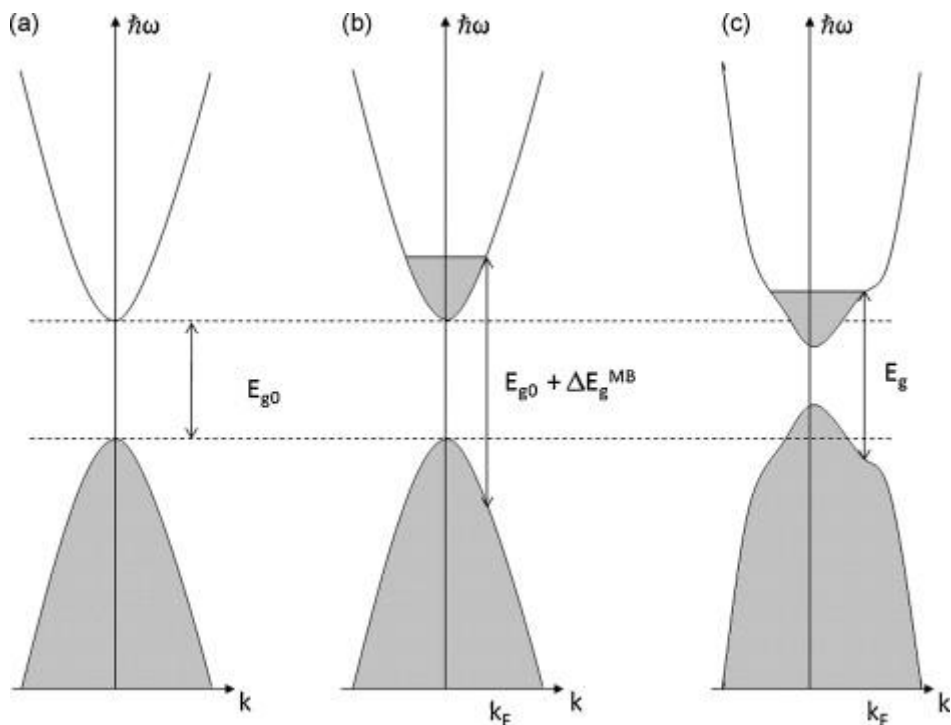
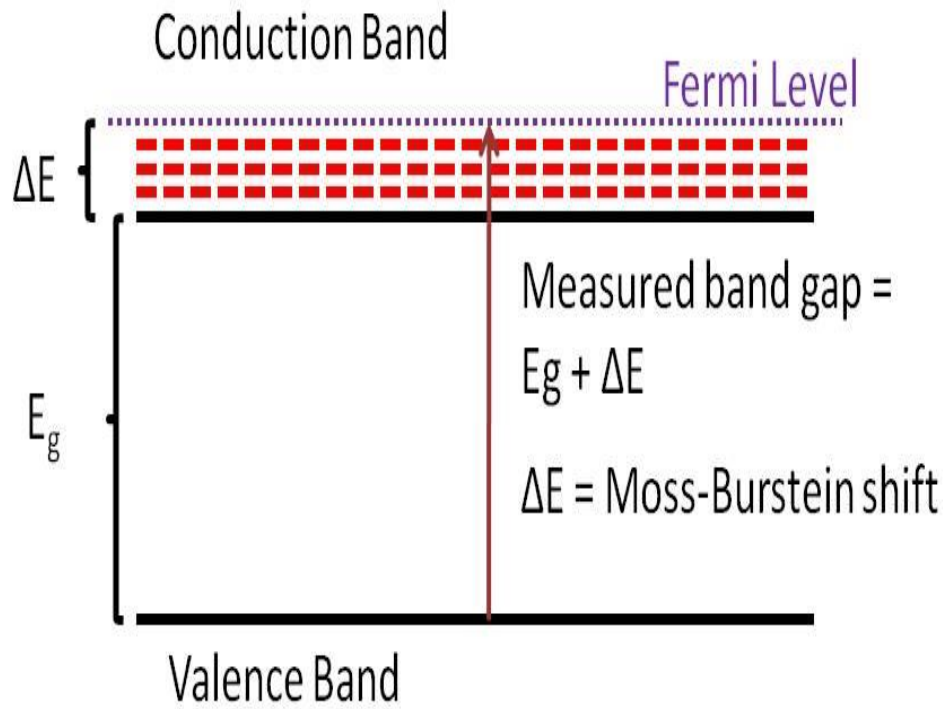
- [1]- S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini and V. Sengodan; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11 (2008) 6-12.
- [2]- J. Alaria, P.Turek, M.Bernard, M.Bouloudenine et al, *Chem.Phys.Lett* 337-41 (2005) 415.
- [3]- Ghulam Hussain, *J.Chem.Soc.Pak*, Vol 31, N°5 (2009) 718.
- [4]- R.A.Nyquist, R.O.Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Salts*, Vol4. Academic Press, San Diego,(1997).
- [5]- J.M.Calleja and M.Cardona, *Phys.Rev.B* 16 (1977) 3753.
- [6]- T.C.Damen, S.P.S.Porto and B.Tell, *Phys.Rev.* 142 (1966) 570. A.A.Khan, *J.Appl.Phys*, 97 (2005) 124313.
- [7]- Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al., *Applied Physics Letters*, 81(10) (2002)1830-1832.
- [8]- Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al., *Applied Physics Letters*, 88(20) (2006).
- [9]- Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., *Journal of Applied Physics*, 98(4) (2005) 041301-103.
- [10]- J.B.Wang, G.J.Huang, X.L.Zhong, L.Z.Sun, Y.C.Zhou, and E.H.Liu, *Appl.Phys.Lett*, 88 (2006) 252502.
- [11]- C.X.Xu, X.W.Sun, X.H.Zhang et al, *Nanotechnology*. 15 (2004) p856.
- [12]- C.L.Du, Z.B.Gu, G.X.Cheng et al, *J.Appl.Phys.* 99 (2006) 123515.
- [13]- O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F.Pelle, L.K. Ono, B.R. Cuenya, H.Heinrich, *Appl.Surf.Sci.*256 (2010) 1895.
- [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]- R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » *J. Phys. E : Sci. Instrum.*,: 16 (1983) 1214.
- [17]- N. Theodoropoulou, V.Misra, J.Philip, P.LeClair, G.P.Berera, J.S.Moodera, B.Satpati and T.Som, *J.Magn.Mater.* 300 (2006) 407.
- [19]- H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, *Opt. Laser Technol.* 41 (2009) 630.

- [18]- V.Srikant and D.R.Clarcke, J.Appl.Phys.83 (1998) p5447, and references therein.
- [20]- Y.R.Lee, A.K.Ramdas, R.L.Aggarwal, Phys.Rev.B38 (1988) 10600.
- [21]- R.B.Bylsma, W.M.Becker, J.Kossut and U.Debska, Phys.Rev.B33 (1986) 8207.
- [22]- J. H. Lee and B. O. Park Thin Solid Films 491 (2005) 153.

## *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).



## SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

### Chapitre I

#### *L'Oxyde de Zinc sous toutes les coutures*

I-1- Structure cristalline.....	5
I-2- Propriétés physiques et chimiques.....	7
I-3- Structure de bande d'énergie.....	8
I-4- Dynamique du réseau cristallin.....	10
I-5- Propriétés électriques.....	11
I-6- Propriétés optiques.....	14
I-7- Des dopants pour le ZnO .....	16
Références.....	19

### 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- Evaporation thermique.....	24
II-1-2- Pulvérisation cathodique réactive (sputtering).....	25
II-1-3- Dépôt par ablation laser pulsé (PLD).....	27
II-1-4- Dépôt par déviation angulaires (GLAD Glancing Angle Deposition).....	28
II-2- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	29
II-2-1- Dépôt par solution chimique (SBC: Solution Based Chemistry).....	30
II-3- spray pyrolyse ultrasonique.....	33
Références.....	50



## Chapitre III

### *Techniques de caractérisations*

I- PROFILOMETRIE .....	54
II- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....	55
III- SPECTROSCOPIE RAMAN .....	57
IV- MESURES DE DIFFRACTION DES RAYONS X .....	63
V- TRANSMISSION OPTIQUE .....	69
VI- MESURES ELECTRIQUES.....	74
Références.....	75

## Chapitre IV

### *Résultats et Discussions*

Introduction .....	76
V-1- Conditions de dépôt des couches minces de ZnO :Co.....	76
V-2- Résultats de la diffraction des rayons X.....	77
V-3- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR).....	86
V-4- Résultats de la spectroscopie de diffusion Raman.....	91
V-5- Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR.....	99
V-6- résultats des mesures électriques.....	108
Références.....	111

<u>Conclusion</u> .....	115
-------------------------	-----

Annexe 1 : Cas du dopage par l'étain (Sn).....	118
--	-----

Annexe 1 : Moss-Burstein effect.....	140
--------------------------------------	-----