



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbas LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département de Sciences de la Matière

N°:.....

Thèse

Pour l'obtention du diplôme de doctorat (L.M.D)

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie et physique de la matière condensée
Session : 2013/2014

Intitulé:

**Croissance des couches minces de ZnO,
Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al ,
Cu , Cd, Na), propriétés et applications**

Présenté par : ROGUAI Sabrina

Membres de jury :

- | | | |
|---------------------------------------|------------|-------------------------------------|
| - Professeur Boumaza Abdecharif | Président | Université Abbas LAGHROUR-Khenchela |
| - Professeur Djelloul Abdelkader | Rapporteur | Université Abbas LAGHROUR-Khenchela |
| - Professeur Aida Mohamed Salah | Examineur | Université Mentouri 1- Constantine |
| - Professeur Benali-cherif Nourredine | Examineur | Université Abbas LAGHROUR-Khenchela |
| - Professeur Attaf Nadhir | Examineur | Université Mentouri 1- Constantine |

Présenté le 15/01/2015

Remerciements

A mes parents

Mes frères et sœurs

A mes meilleurs amis

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé à l'Université Abbes Laghrour, Khenchela

J'exprime ma profonde reconnaissance, tout d'abord, à Monsieur . Abdelkader DJELLOUL, Professeur à l'Université de Khenchela, qui a su encadrer et diriger mes travaux de recherche jusqu'à la soutenance de cette thèse. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée en m'accordant une grande autonomie, et pour avoir accepté d'être le rapporteur de ma thèse.

Je tiens à remercier vivement Pr. Boumaza Abdecharif de l'Université Abbas LAGHROUR-Khenchela qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je tiens à remercier vivement Pr. Aida Mohamed Salah de l'Université Mentouri I-Constantine pour son soutien, et ses encouragements et d'avoir accepté de prendre part au jury de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à monsieur Benali-cherif Nourredine, de l'Université Abbas LAGHROUR-Khenchela, qui a accepté de faire partie du jury et a bien voulu examiner mon travail

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur N. Attaf, de l'Université Mentouri-I Constantine, de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Ce travail, apparemment personnel, a demandé de nombreuses collaborations, toutes très fructueuses, qui ont su le transformer en travail d'équipe. Je tiens donc à citer les personnes qui ont contribué à cette étude afin de leur témoigner ma profonde reconnaissance.

Je tiens à adresser mes remerciements à Mme Corinne Nouveau, Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech de Cluny, F-71250 Cluny, France, de l'accueil qu'elle m'a réservée au sein de son laboratoire pour préparer mon stage pour finir ma thèse.

Je souhaite également remercier Monsieur M. Bououdina, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Bahreïn, pour les mesures DRX et EDX.

J'ai apprécié l'aide que m'a apportée Madame Fahima GUERRAB lors de son intervention efficace sur des problèmes logistiques et acquisition des matériaux de bases indispensables à mes expériences. Je la remercie aussi pour le soutien et la sympathie qu'elle m'a manifestée et sa disponibilité.

Je remercie Monsieur B. GASMI, Ingénieur au Laboratoire de l'Université de Biskra, pour leur aide sur les analyses X (DRX).

Mes remerciements à toute ma famille (mes parents ,mes frères Mahio, Abed elali, bilal, mes soeurs Naziha et Afaf) et mes amis (Amani , Amel, Fatima, Mohamed R, elhadj G -Hanan M , Chahra W - Malk B, Monir S, Hanan B, mohamed B, Amor A, Yacin M , Moncef) pour leur soutien tout au long de ces années.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à toute l'équipe du Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A), Université de Khenchela.

sommaire

Table des matières

Introduction générale..... 1

Partie I : Etude bibliographique

CHAPITRE I : PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES D'OXYDE DE ZINC ET LEURS APPLICATIONS

I.1.1 Généralités sur les Oxydes Transparents et Conducteurs	6
I.1.2 Propriétés des OTCs	6
I.1.2.1 Structure de bande et effet du dopage	7
I.1.2.2 Propriétés électriques	9
I.1.2.3 Propriétés optiques	10
I.2 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	12
I.2.1 Définition	12
I.2.2 Familles de semi-conducteurs magnétiques	12
I.2.2.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique	12
I.2.2.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS).....	13
I.2.3 Les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie	14
I.2.4 Les avantages des DMS à base de semi-conducteurs III-V et II-VI	15
I.2.5 Les semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI à base de ZnO	16
I.2.5.1 Propriétés générales du ZnO	16
I.2.5.1.1 Propriétés cristallographiques du ZnO	16
I.2.5.1.2 Propriétés optiques du ZnO	19
I.2.5.1.3 Propriétés électriques du ZnO.....	20
I.2.5.1.4 Propriétés électromécaniques du ZnO	21
I.2.5.1.5 Propriétés catalytiques du ZnO	21
I.2.5.2 Les applications du ZnO en couches minces	22
I.2.5.2.1 Les Cellules solaires	22
I.2.5.2.2 Les Générateurs d'électricité	22
I.2.5.2.3 Les Diodes électroluminescentes.....	23
I.2.5.2.4 Les Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques	23

I. 2.5.2.5 Les Vitrages intelligents & couche de revêtement anti UV	24
I. 2.5.3 ZnO dopé aux différents métaux de transition	24
I. 2.5.3.1 Approche expérimentale	24
I. 2.5.3.2 ZnO dopé au cobalt	26
Conclusion.....	29

CHAPITRE II: TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES ET MECANISME DE CROISSANCE

Introduction.....	31
II.1 Notion de couche mince.....	31
II.2 Méthodes générales de dépôt de couches minces	32
II.2.1 Etapes à suivre pour déposer une couche mince	32
II.2.2 Méthodes de déposition de couches minces	34
II.2.2.1 Les méthodes physiques	35
II.2.2.1.1 La pulvérisation cathodique.....	35
II.2.2.1.2 Dépôt par évaporation.....	37
II.2.2.1.3 L'Epitaxie par Jets Moléculaires	39
II.2.2.1.4 Ablation laser.....	40
II.2.2.2 Méthodes chimiques	41
II.2.2.2.1 Etalement par centrifugation (spin on)	41
II.2.2.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	41
II.2.2.2.3 Dépôt Electrolytique	42
II.2.2.2.4 Méthode sol gel.....	43
II.2.2.2.5 Méthode de spray pyrolyse	44
II.3 Mécanisme de croissance des couches minces	44
II.3.1 Introduction	44
II.3.2 La nucléation	44
II.3.3 La Coalescence	45
II.3.4 La croissance	46
II.3.5 Energie de surface, modes de croissance	47
Conclusion.....	49

**CHAPITRE III : ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS
DES COUCHES MINCES DE ZnO, Zn_(1-x)Co_xO, Zn_{0,90}Co_{0,05}M_{0,05}O**

Introduction.....	51
III.1 Élaboration des couches minces de ZnO , Zn _(1-x) Co _x O [1%,3%,5%,9%,14%,18%,22%] et Zn _{0,90} Co _{0,05} M _{0,05} O (M=Al,Cu,Cd,Na)	51
III.1.1 Préparation de couches	52
III.1.1.1 Etude de la solution à pulvériser	52
III.1.1.2 Conditions expérimentales de dépôt	54
III.1.1.2.1 Choix du substrat de dépôt	54
III.1.1.2.2 Préparation des substrats	55
III.1.2 Spray ultrasonique	55
III.1.2 .1 Principe général du procédé spray	55
III.1.2 .2 Montage expérimental utilisé	56
III.2 Techniques de caractérisations	59
III.2.1 Méthodes de caractérisations morphologique & structurale	59
III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	60
III.2.1.1.1 Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X	60
III.2.1.2 Microscopie électronique à balayage	63
III.2.1.3 Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS)	63
III.2.2 Caractérisation optique	63
III.2.2.1 La spectrométrie UV/visible	64
III.2.2.2. Calcules optiques	64
III.2.2.2.1 EQUATIONS DE MAXWELL	64
III.2.2.2.2. REFLECTION ET TRANSMISSION DE LA LUMIERE	66
III.2.2.2.2.1 Lois de Descartes, Coefficients de Fresnel	66
III.2.2.2.2.2 Réflexion et transmission à la surface d'un milieu transparent.....	66
III.2.2.2.3. Réflexion et transmission de la lumière par une couche	69
III.2.2.2.3.1 Méthode de sommation	69
III.2.2.2.3.2 Méthode utilisant les amplitudes	70
III.2.2.2.3.3 Réflexion à la surface d'un milieu absorbant	73
III.2.2.2.4 Modèle pour la détermination de l'épaisseur, l'indice de réfraction et l'irrégularité de l'épaisseur.	74
III.2.2.2.5 Contexte théorique	75
III.2.2.2.5.1 Résolution de : d, σ, n et α	77
III.2.2.2.5.2 Équation de Sellmeier	78
III.2.2.2.5.3 Discussions et commentaires	80

III.2.2.2.6 méthodes approximatives	81
Conclusion.....	83

Partie II : Discussion des résultats obtenus

CHAPITRE IV : DEPOTS DES FILMS DE ZnO, Zn_(1-x)Co_xO

Introduction	86
IV.1 Série de films de ZnO, Zn _(1-x) Co _x O [1%,3%,5%,9%,14%,18%,22%].....	86
IV.1.1 Structure et analyse de la microstructure	86
IV.1.1.1 Analyse par diffraction des rayons X	86
IV.1.1.2 Observations morphologiques des films	90
IV.1.1.3 Analyse EDS	94
IV.1.2 Propriétés optiques.....	101
IV.1.2.1 Spectroscopie UV-visible des couches minces Zn _{1-x} Co _x O.....	101
IV.1.2.1.1 Calcul des paramètres du champ cristallin.....	102
IV.1.2.2 Traitement des spectres de transmittance UV/visible.....	104
IV. 1. 2.3 Détermination du moments M -1 et M -3 de spectres optiques.....	115
IV. 1. 2.4 Détermination de l'indice de réfraction.....	116
IV. 1. 2.5 Détermination de la porosité P.....	117
IV. 1. 2.6 Détermination du concentration d'impuretés.....	117
IV.1.2.7 :Variation du paramètre d'Urbach avec la teneur en cobalt.....	120
Conclusion.....	124

CHAPITRE V : DEPOTS DES FILMS DE ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O ET Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cd , Cu ET Na)

Introduction.....	127
V.1 Structure et analyse de la microstructure	127
V.1.1 Analyse par diffraction des rayons X	127
V.1.2 Observations morphologiques des films	132
V.1.3 Analyse (EDS)	134
V.2 Propriétés optiques	136
V.2.1. Traitement des spectres de transmittance UV/visible.....	136
V.2.2 Détermination des moments M -1 et M -3 des spectres optiques.....	140
V.2.3 Détermination de l'indice de réfraction.....	140
V.2.4 Détermination de la porosité P.....	142
V.2.5 Détermination de la concentration en cobalt.....	142

Conclusion.....	146
Conclusion générale	149
Liste des références bibliographiques	153
Résumé.....	166
Annexe.....	172

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables et trouvent plusieurs applications dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriétés, conductivité électrique et transparence dans le visible, ce qui fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, photovoltaïque, spintronique et en fenêtres électrochromiques [1].

Les semiconducteurs à base d'oxyde de zinc ont montré un grand intérêt au cours des dernières années en raison de leurs larges gammes d'applications. L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur avec une bande interdite large $E_g = 3.31$ eV, une grande énergie de liaison des excitons ~ 60 meV à température ambiante [2], et un facteur de transmission d'environ 0,9 dans le visible. L'oxyde de zinc cristallise dans une structure wurtzite qui peut être définie par un réseau hexagonal, dans lequel les ions Zn^{2+} occupent les centres des sites tétraédriques et les ions O^{2-} occupent les sommets.

Récemment, les semi-conducteurs dopées par les métaux ont fait l'objet de nombreuses études de recherche en raison de leurs propriétés optiques et un potentiel prometteur pour l'application dans les dispositifs optoélectronique [3-4]. Parmi ces semiconducteurs, dopées avec une faible quantité d'ions de métaux de transition, le système ZnO : Co a fait l'objet de notre étude.

Dietl et al . [5] ont prédit théoriquement le caractère ferromagnétique de ZnO dopé en métaux de transition, connu sous le nom des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Depuis lors, les études ont vu le jour vu le caractère très intéressant de ses composés[6,7]. Cette terminologie désigne un semiconducteur dans lequel ont été substituée une quantité faible d'ions de la matrice hôte par un ion magnétique, souvent un ion de la série des métaux de transition.

Il est important de noter que le type de défaut peut être modifié quand un atome de dopant $M=(Co, Al, Cd, Cu \text{ et } Na)$ substituant un atome de Zn . Par

Introduction générale

conséquent, il est utile d'examiner l'effet du dopage sur les propriétés optiques de système ZnO : M.

La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle important dans les communications optiques ainsi que la conception des composants optiques. La connaissance des valeurs précises de la longueur d'onde à charge l'indice de réfraction complexe de couches minces est très importante, à la fois sur le plan fondamental et aussi pour les applications technologiques. Il donne des informations fondamentales sur l'énergie de la bande interdite optique, la quantité de défauts, fréquences des phonons, et plasma etc.

De nombreuses méthodes théoriques ont été développées pour la détermination de l'indice de réfraction des couches minces. La combinaison d'une mesure de transmission de l'incidence normale avec une mesure de l'incidence de réflexion proche de la normale a été utilisée pour la détermination de l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) [8-9] .

Le problème de l'estimation de l'épaisseur et les constantes optiques de films minces en utilisant des données de transmission expérimentales est très contestée du point de vue mathématique. La transmittance optique fournit des informations précises et rapide sur la gamme spectrale où les transformations matérielles de l'opacité complète à un certain degré de transparence.

Dans ce travail, les couches minces d'oxydes de ZnO, $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=1\%,3\%,5\%,9\%,14\%,18\%$ et 22%) et $Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O$ ($M = Al, Cu, Cd$ et Na) ont été déposées par la technique de spray pyrolyse ultrasonique (USP) . Les effets de la nature du dopage et codopage par éléments M1 et M2 sur la microstructure et les propriétés optiques sont discutées. Une attention particulière est accordée à la théorie utilisée pour la détermination de la dispersion des paramètres des couches à l'aide seulement d'un spectre de transmission .

La thèse est organisée de la façon suivante :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des oxydes transparents et conducteurs et leurs propriétés et les semiconducteurs magnétiques dilués

Introduction générale

(DMS) et ces différentes familles. Nous rappellerons les principales propriétés optiques, structurales et électriques de ZnO et en résumant ses principales applications technologiques. L'état de l'art du ZnO dopé avec différents métaux de transition et spécialement le cobalt est ensuite présenté du point de vue expérimental et théorique.

Le deuxième chapitre présente quelques procédés de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 1\%, 3\%, 5\%, 9\%, 14\%, 18\%$ et 22%) et $Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O$ ($M = Al, Cu, Cd$ et Na) et en donnant le principe de croissance cristalline des couches minces.

Le troisième chapitre présente la méthode de dépôt utilisé pour la réalisation descouche minces de ZnO, $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x = 1\%, 3\%, 5\%, 9\%, 14\%, 18\%$ et 22%) et $Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O$ ($M = Al, Cu, Cd$ et Na) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse ultrasonique ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des films préparés durant ce travail .

Le quatrième chapitre présente et discute les résultats obtenus sur les caractérisations structurale et optique des couches minces de $Zn_{(1-x)}Co_xO$.

Le cinquième chapitre consacré à la présentation et la discussion des résultats de la caractérisation obtenus dans les couches minces de ZnO, $Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O$ ($M = Al, Cu, Cd$ et Na) .

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

PARTIE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I :
Propriétés générales
d'Oxyde de Zinc et leurs
Applications

I.1.1 Généralités sur les Oxydes Transparents et Conducteurs

Dans un matériau, et de façon générale, on appelle bande de valence (BV) la dernière bande d'énergie totalement occupée par des électrons. La bande d'énergie suivante est appelée bande de conduction (BC). En se basant sur la théorie des bandes d'énergie, un matériau est un conducteur (ou un métal) lorsque la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, ou lorsque la BC est rempli partiellement par des électrons quasi-libres qui peuvent se déplacer facilement sous l'effet de faibles excitations extérieures (électrique, optique, thermique...), et ainsi participer aux phénomènes de conduction. Un semiconducteur a une bande d'énergie interdite appelée gap (E_g) qui sépare la BV qui est totalement remplie, et la BC qui est totalement vide. Cette bande est de l'ordre de l'électron-volt ($< 3 \text{ eV}$) ce qui permet aux porteurs de passer dans la BC sous l'effet d'une agitation thermique ou lorsqu'ils acquièrent une énergie suffisante ($\geq E_g$). Lorsque le gap d'un matériau est suffisamment large ($> 5 \text{ eV}$), le passage des électrons dans la BC devient difficile, même sous l'effet de l'agitation thermique: dans ce cas le matériau est isolant. La plupart des matériaux transparents sont des isolants, et les matériaux très conducteurs réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique grâce à la concentration élevée de porteurs libres. Par conséquent, la transparence qui nécessite un grand gap et une faible densité de porteurs, et la conduction qui nécessite un faible gap et une concentration de porteurs élevée, ne peuvent pas, à première vue, se réunir dans un seul matériau. Cependant, un petit nombre de matériaux possèdent ces deux propriétés réunies lorsqu'ils sont élaborés sous forme de couches minces; ce sont les Oxydes Transparents et Conducteurs (OTCs).

I.1.2 Propriétés des OTCs

Par définition, un OTC est un semiconducteur à large gap, qui est à la fois, transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. En fait, il existe des semiconducteurs théoriquement transparents dans le domaine visible, ce sont les oxydes ayant un gap supérieurs à 3.1 eV [1], ce qui correspond

à une longueur d'onde de 400 nm. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm-620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la BV vers la BC, d'où ils sont transmis à travers le semiconducteur. La conduction des OTCs est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque [2], situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur; la Figure I.1 illustre cette situation ci-après.

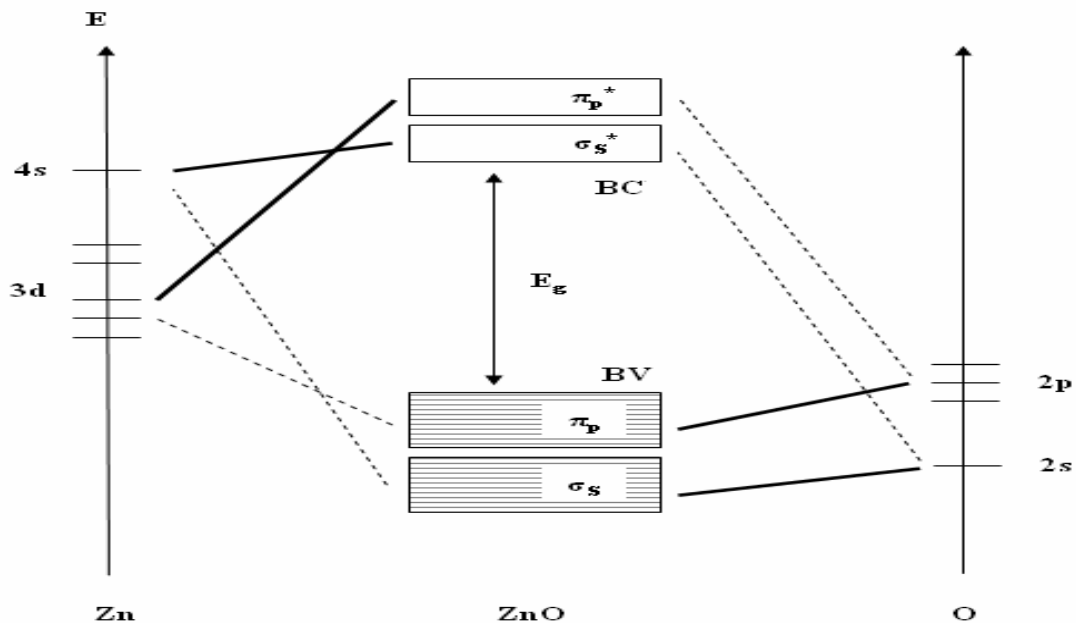


Figure I.1 : Gap d'un OTC (Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO).

I.1.2. 1 Structure de bande et effet du dopage :

Les OTCs les plus connus sont de type-n et à base d'oxydes métalliques (OM) comme le SnO_2 , l' In_2O_3 , le ZnO, le CdO... Les métaux cèdent les électrons des orbitales ns et np aux atomes O lors de l'établissement de liaisons O-M. La configuration électronique des cations métalliques sera donc sous la forme $(n-1)d^{10}ns^0np^0$, et celle des anions d'oxyde sera sous la forme $1s^22s^22p^6$. Dans ce cas, le maximum de la bande de valence (Max-BV) sera formé par les orbitales $2p^6$ de l'oxyde qui sont totalement remplies par des électrons, et le minimum de la bande de conduction (Min-BC) sera formé par l'orbitale ns^0 vide du métal. Le niveau

d'énergie des orbitales O-2p est faible, ce qui permet aux oxydes d'avoir un large gap. Une représentation schématique de cette situation est présentée dans la Figure I.2.

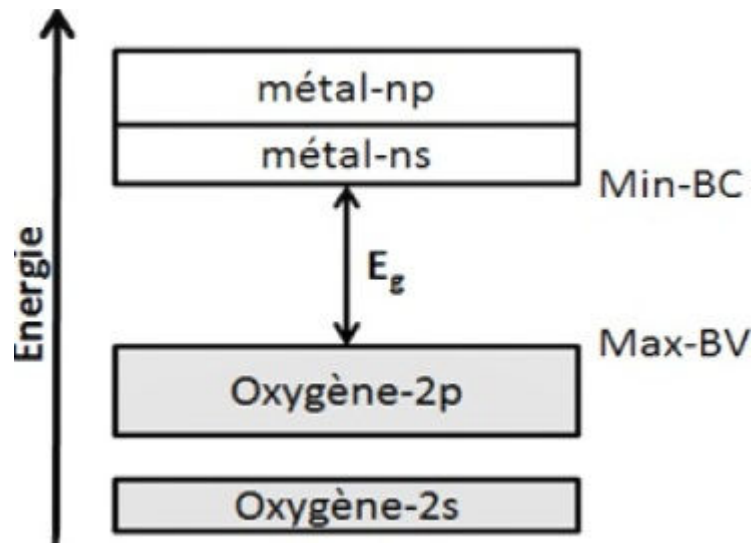


Figure I.2 : Représentation schématique des bandes énergétiques d'un oxyde métallique.

Le large gap assure la transparence de l'oxyde métallique, mais l'existence d'une conduction électrique est quasi-impossible. Cependant, par un dopage adapté, on peut introduire des niveaux énergétiques riches en électrons et proches du Min-BC, ce qui permet au niveau de Fermi (E_F), qui est le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons au zéro absolu (0 K), de se rapprocher de la BC, voire même se mettre à l'intérieur de cette bande lorsque le taux de dopage est élevé, ce qui enrichit la BC en électrons libres et rend l'OM conducteur pour obtenir un OTC.

Dans le cas d'un OM non dopé, le niveau de Fermi est situé au milieu du gap. Après l'introduction d'une faible densité de donneurs par un faible dopage, un niveau donneur va se former juste en dessous de la bande de conduction en perturbant le système par des répartitions aléatoires des atomes dopants, et là l' E_F va se positionner entre le niveau donneur et la BC. En augmentant la densité de porteurs, les orbitales du donneur fusionnent avec la BC. Théoriquement, cette fusion aura lieu à une certaine densité électronique critique (N_c) de porteurs libres, dont la grandeur peut être estimée par le critère de Mott (Mott's criteria) [3,4] sous la forme suivante :

$$N_c^{1/3} \times a \approx 0.25, (I.1)$$

où a est le rayon effectif de Bohr. Cette densité critique a été calculée par I. Hamberg et C. G. Granqvist [5] pour l' In_2O_3 , elle vaut $N_c \approx 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En général, la densité de porteurs dans les OTCs est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} . Au-delà de cette densité, un gaz d'électrons totalement libres sera associé à la BC de l'OM, et ces électrons libres vont participer à la conduction de l'oxyde métallique qui devient un OTC.

Beaucoup de travaux dans le domaine des OTCs se concentrent sur l'optimisation du dopage pour améliorer les propriétés physiques de ces matériaux ; l' In_2O_3 , le ZnO et le SnO_2 , sont les oxydes les plus étudiés dans la littérature. Par exemple, l'oxyde d'indium peut être dopé par du titane (Ti) [6] et du molybdène (Mo) [7], l'oxyde de zinc peut être dopé avec de nombreux éléments comme l'In [8], l'Al, le Sn [9] et le Ga [10]. De même, le SnO_2 peut être dopé avec des éléments comme l'antimoine (Sb) [11], le fer (Fe), le cobalt (Co) et le niobium (Nb) [12]. On trouve encore des études sur le codopage des oxydes métalliques comme par exemple le codopage Al-Ti [13] et Al-K [14] du ZnO.

I.1.2.2 Propriétés électriques

La conductivité d'un OTC peut être augmentée en augmentant le nombre de porteurs de charge libres n (équation I.2).

$$\sigma = n \mu e = \frac{1}{\rho} (I.2).$$

Une telle augmentation peut être atteinte par un dopage approprié. La mobilité est un paramètre très important, mais, on ne peut pas la contrôler directement pour augmenter la conductivité parce qu'elle dépend de plusieurs mécanismes de diffusion des porteurs libres. La diffusion coulombienne par les impuretés ionisées, qui sont les donneurs à partir desquels les électrons libres ont été produits à l'origine, est le mécanisme le plus évident. L'interaction coulombienne de ces impuretés ionisées avec les électrons libres provoque une source de diffusion intrinsèque qui fixe une limite supérieure à la mobilité des électrons libres, et par conséquent, elle fixe une limite supérieure à la conductivité [15].

I.12.3 Propriétés optiques :

La transmittance est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'un OTC. Elle est constituée d'une fenêtre optique qui couvre une grande partie du spectre visible. Par définition, la transmittance est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. Une représentation typique du spectre de transmission d'un OTC est présentée dans la Figure I.3.

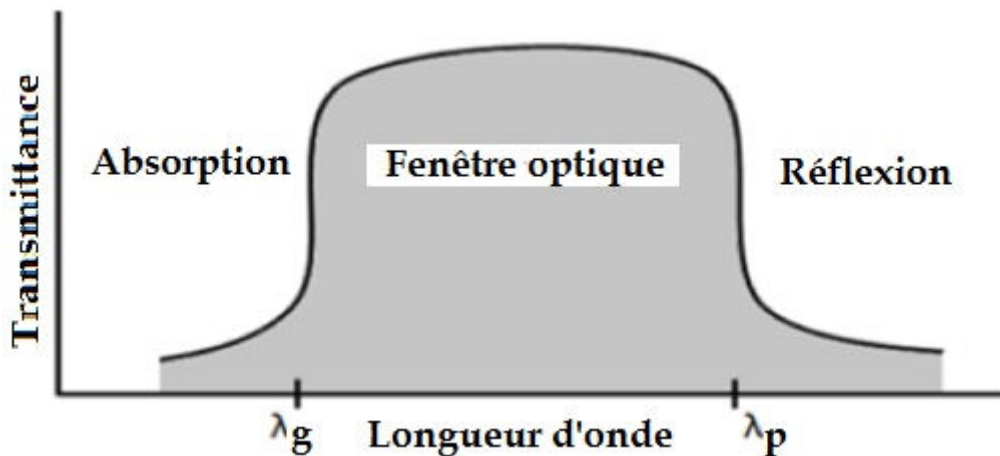


Figure I.3: Représentation typique du spectre de transmittance d'un OTC

L'énergie d'un photon incident dans le vide est reliée à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (I.3)$$

avec h la constante de Planck ($6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), ν la fréquence, λ la longueur d'onde et c la célérité de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$).

Comme on peut le voir sur la figure, la transmittance d'un OTC est limitée par deux longueurs d'onde (λ_g et λ_p). λ_g est la longueur d'onde correspondante au gap de l'OTC. Les photons incidents portant une énergie égale ou inférieure à celle du gap ($\lambda \leq \lambda_g$) seront absorbés par des électrons de la BV qui passent dans la BC, ce qui explique l'absorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine du proche ultraviolet (UV). Pour les longueurs d'onde dans le domaine du proche infrarouge (IR), la lumière incidente est réfléchiée à partir d'une longueur d'onde λ_p appelée souvent «longueur d'onde plasma». À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et

l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction de l'OTC. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [16]. Le plasma des électrons libres oscille à une pulsation plasma ω_p suivant la relation suivante:

$$\omega_p = \frac{2\pi C}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{n\pi e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r m^*}}, \quad (I.4)$$

avec, ε_0 : permittivité du vide,

ε_r : permittivité relative du matériau,

m^* : masse effective de l'électron dans le matériau.

Cette relation montre la corrélation des propriétés optiques et électriques des OTC. La fréquence de résonance va augmenter en augmentant la densité de porteurs de charge (n), ce qui va diminuer la largeur de la fenêtre optique. Pour cela, un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique est toujours demandé dans la fabrication des OTCs. La longueur d'onde plasma de l'ITO peut varier entre 1700nm et 4000nm [17] et celle du ZnO:Al est de l'ordre de 1600nm [18].

Dans le domaine transparent où $\lambda_g \leq \lambda \leq \lambda_p$, la transmittance (T) peut être donnée sous la forme suivante [19] :

$$T = e^{-\alpha d}, \quad (I.5)$$

avec α le coefficient d'absorption relié à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (I.6)$$

ou k est appelé le coefficient d'extinction, et correspond à la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le matériau.

Le gap optique direct ($\alpha h\nu$) d'un OTC peut être déterminé à partir de la relation de Tauc [19,20]:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2}. (I.7)$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, l'intersection de l'extrapolation linéaire de l'allure de la courbe avec l'axe des abscisses ($h\nu$) correspond à l'énergie gap (E_g) de l'OTC. α est déterminé à partir des données de la transmittance en utilisant l'équation (I.5).

I.2 Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)

I.2.1 Définition

Un semiconducteur magnétique dilué est un semiconducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semiconducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

I.2.2 Familles de semiconducteurs magnétiques

Les semiconducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes.

I.2.2.1 Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semiconducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (figure I.4.a) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr_2Se_4 [21,22], FeCr_2S_4 [23], EuO [24]) et certaines manganites. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semiconducteurs «traditionnels», ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité.

I.2.2.2 Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure dopés au manganèse ($A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ où $A^{II} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ et $B^{VI} = \text{Se}, \text{Te}$), ont été intensivement étudiés [25]. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit

un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [26,27]. Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$) [28-29]. Dans les DMS II-VI (CdTe, ZnSe, ...), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semiconducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $In_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnétique [30], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [31]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé $Ga_{1-x}Mn_xAs$ qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [32]. Mais la température de Curie est la limitation majeure de ces DMS. En effet, la température observée la plus élevée qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K [33].

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

I.2.3 Les semiconducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie

Le modèle de Zener combiné à la théorie du champ moyen et à l'approximation du

crystal virtuel, a été utilisé pour déterminer les températures de Curie (T_c) des semiconducteurs ferromagnétiques [34,35]. La valeur de T_c calculée est proportionnelle à :

$$T_c \propto p^{1/3} N_0 \beta^2 \rho_s, \quad (I.8)$$

où p est la densité de trous, N_0 est la concentration des sites cationiques, β est l'intégrale d'échange p-d et ρ_s est la densité d'états de spin. La figure I.4 représente les températures de Curie calculées pour des semiconducteurs III-V et II-VI contenant 5% de manganèse et 3.5×10^{20} trous par cm^3 .

La T_c calculée pour le semiconducteur II-VI ZnO dopé au manganèse est supérieure à 300 K. Donc, le ZnO semble être une matrice intéressante pour l'élaboration de DMS ayant une température de Curie supérieure à la température ambiante et par conséquent, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur le ZnO dopé avec les différents métaux de transition. Aussi, le ZnO présente l'avantage d'une élaboration relativement facile en utilisant la pulvérisation cathodique par rapport au semiconducteur III-V GaN, vu que la température de fusion du gallium est environ 303 K. De plus, Le coût de production du gallium est élevé puisqu'il est un sous-produit de l'industrie de l'aluminium et les réserves exploitables à la surface de la terre sont faibles.

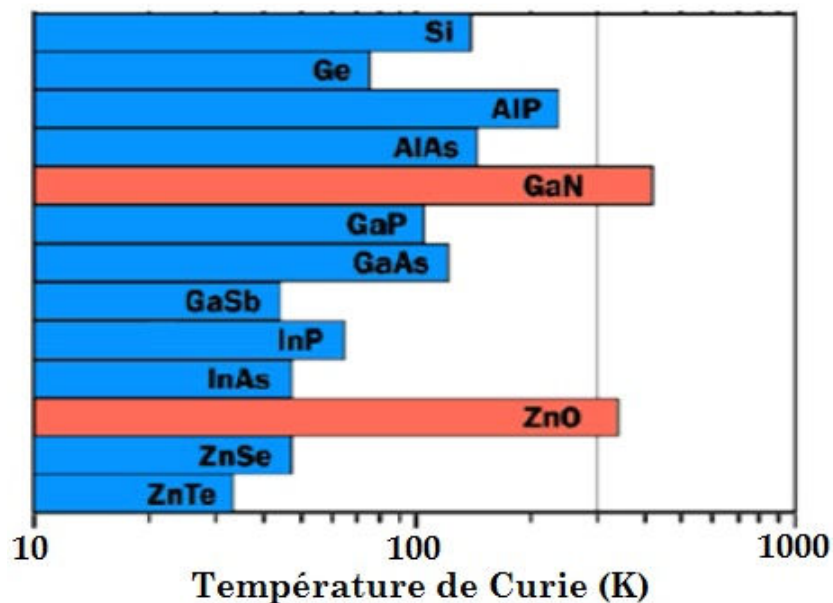


Figure I.4 : Température de Curie calculée pour différents semiconducteurs avec un dopage 5 % de Mn et de 3.5×10^{20} trous cm^{-3} [34].

I.2.4 Les avantages des DMSs à base de semiconducteurs III-V et II-VI

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux: ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins. Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes:

- l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure une séparation Zeeman conséquente. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

I.2.5 Les semiconducteurs magnétiques dilués II-VI à base de ZnO

L'étude d'oxyde de zinc (ZnO) a réapparue depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n en type p .

Le ZnO est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension.

Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique.

Les principaux avantages du ZnO sont: un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semiconducteurs; une conductivité thermique

élevée $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$; la plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semiconducteurs 60 meV à 550 K ; un module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$) ce qui indique la stabilité du cristal.

Ce chapitre sera consacré à la description des propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), les principaux domaines de son application y seront également rapportées.

I. 2.5.1 Propriétés générales de ZnO

Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coup, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [36,37,38].

I. 2.5.1.1 Propriétés cristallographiques de ZnO

L'ensemble des caractéristiques présentées au dessus offre un accès à de nouvelles données dans la région transparente. L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite[39,40], dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (voir Figure I. 5). La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [41] : $\text{O}^{2-} : (0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2)$. et $\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8)$.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 \AA dans une direction parallèle à l'axe c . En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petit que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de $4 : 4$. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique.

La maille hexagonale de la structure wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe

oz et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}. \quad (I.9)$$

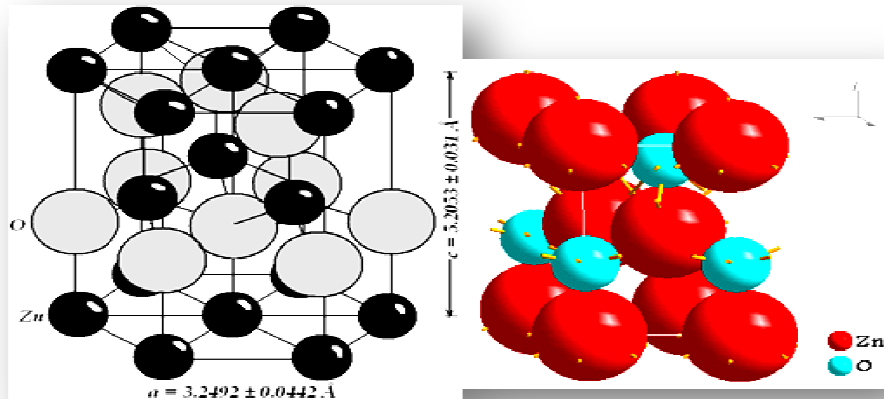


Figure I. 5: Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (I.10)$$

où $h, k,$ et l sont les indices de Miller, et $a, b = a$ et c sont les paramètres de la maille le long des directions $x, y,$ et z . Puisque on est concerné par les directions $(0\ 0\ 2)$ et $(1\ 0\ 0)$ de ZnO, alors $h = 0, k = 0$ et $l = 2$ et $h = 1, k = 0$ et $l = 0$. De l'équation précédente on trouve

$$c = 2 d_{(002)} \text{ et } a = 1.1547 d_{(100)}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de

photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Tableau I.1: Les paramètres de la maille, 2θ et la distance d , référence standard ZnO [42].

Paramètre	Référence standard ZnO
$a = b$	3.24982 Å
c	5.20661 Å
$2\theta_{(002)}$	34.421°
$d_{(002)}$	2.6033 Å
$2\theta_{(100)}$	31.769°
$d_{(100)}$	2.8143 Å

Les paramètres de la maille élémentaire à 300 K sont $a = (3.2498 \pm 0.0442)$ Å, $c = (5.2066 \pm 0.031)$ Å, $c/a = 1.6019$, correspondant à un volume de la maille élémentaire $V_{m.e} = 47.623$ Å³. La distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proches voisins, est de 1.96 Å suivant l'axe c (1.98 Å pour les trois autres). Le rayon cristallin pour une coordination tétraédrique est: $Zn^{2+} = 0.74$ Å, $O^{2-} = 1.24$ Å. Sa masse moléculaire est de 81.38 g/mole alors que sa densité à 300 K est égale à 5.675 g cm⁻³. L'oxyde de zinc à une structure cristalline où les liaisons sont à caractère ionique dominant (caractère ionique partiel 62 %) [43, 44]. L'oxyde de zinc est de coloration jaune orangé à rouge sombre et se présente rarement en cristaux mais plutôt en masses compactes, souvent feuilletées. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes: $O-1s^2 2s^2 2p^4$, $Zn-1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

I. 2.5.1.2 Propriétés optiques de ZnO

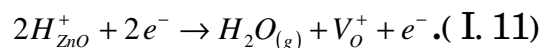
Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semiconducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone

d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semiconducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0 [45] et le coefficient d'absorption est de 10^4 cm^{-1} . La constante diélectrique est égale à $\epsilon_{//} = 8.7$, $\epsilon_{\perp} = 7.8$. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 suivant les auteurs [46,47]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [48,49].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 510 nm). Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [50]. Le défaut responsable de la luminescence verte dans ZnO est la lacune oxygène (V_o^+) sous la forme de centre F^+ . Généralement, dans les couches ZnO, les lacunes d'oxygène sont le défaut prédominant et sont sous forme de centres F^+ (lacune d'ion négatif avec un électron en excès lié à cette lacune [43]). Elles se créent par la réaction suivante :



Il est établi que la concentration des lacunes V_o^+ peut être régulée à la limite de l'ordre deux pour des températures ne dépassant pas 980 K. Au-delà de cette température, se crée un autre type de défaut dans les couches de ZnO, qui est le

zinc interstitiel. Les couches ZnO (épaisseur $\approx 1-2$ mm) pour lesquelles la concentration de lacunes d'oxygène dans le réseau est de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} ont quarante fois plus d'intensité de luminescence visible ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$, $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$) que la poudre de départ, et 20% plus que le luminophore NaI(Tl) . Les couches ZnO avec des lacunes d'oxygène V_o^+ peuvent être utilisées pour la fabrication de scintillateurs avec une vitesse de comptage de 10^6 imp/s [51].

I.2.5.1.3 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semiconducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante [52,53]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [54]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3.30 à 3.39 eV [55,56]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du group VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

I.2.5.1.4 Propriétés électromécaniques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie P_{63mc} qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

Le Tableau I-2 donne les valeurs des coefficients piézoélectriques d_{33} de quelques matériaux piézoélectriques :

Matériaux	Quartz	BaTiO ₃	PbTiO ₃	PZT	LiNbO ₃	ZnO
Coefficient piézoélectrique d_{33} (10-12m/V)	2.3	190	120	140	6	12.4

Tableau. I-2. Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux.

I. 2.5.1.5 Propriétés catalytiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions: de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [57], et aussi de l'oxydation des phénols [58].

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [59].

I. 2.5.2 Les applications du ZnO en couches minces

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles on citera:

I. 2.5.2.1 Les Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanotiges de ZnO comme semiconducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanotiges avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules (Figure I.6) [60].

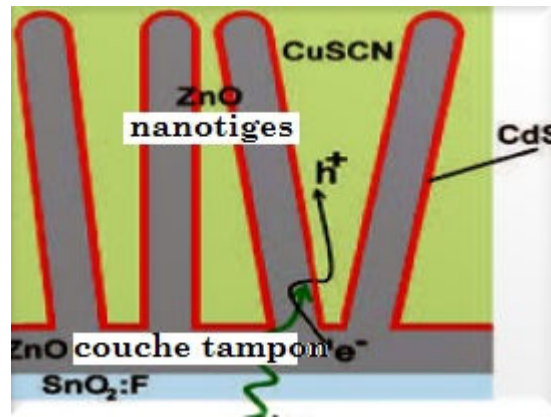


Figure I.6: Schéma d'une cellule solaire constituée de nanotiges de ZnO semiconducteur de type n, un colorant CdSe, et un semiconducteur CuSCN de type p [60].

I. 2.5.2.2 Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nanotiges de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. Ce type de procédés peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels [61].

Les propriétés piézoélectriques des nanotiges de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nanogénérateurs de courant piézoélectriques, et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation aisée de ces nanotiges (Figure I.7) [62].

Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semiconductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

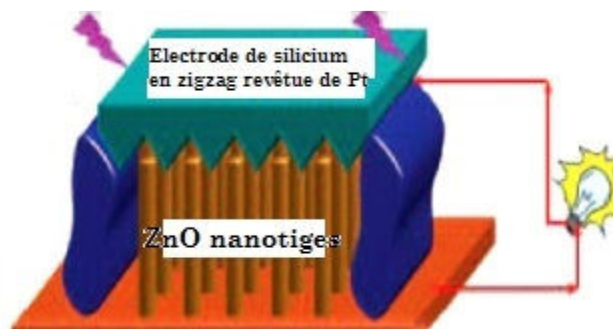


Figure I.7: Nanogénérateurs de courant électrique à base de nanotiges de ZnO [62].

I. 2.5.2.3 Les Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser du ZnO dans le domaine UV à la température ambiante [63], d'importants travaux de recherche sont menés actuellement pour résoudre le problème du dopage p du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.

I. 2.5.2.4 Les Capteurs chimiques et détecteurs mécaniques

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [64]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [65].

I. 2.5.2.5 Les Vitrages intelligents et couches de revêtement anti UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultraviolet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro-chromes [66]: elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

I. 2.5.3 ZnO dopé aux différents métaux de transition

I. 2.5.3.1 Approche expérimentale

Après la publication en 2000 du modèle de Dietl *et al.* [34] qui prédisait une température de Curie supérieure à la température ambiante pour le ZnO dopé

avec 5% de Mn et 3.5×10^{20} trous cm^{-3} et le calcul *ab initio* de Sato *et al.* [67] qui trouvait un état ferromagnétique pour le ZnO dopé avec V, Cr, Fe, Co et Ni, les premiers résultats expérimentaux ont été rapidement publiés par Ueda *et al.* [68] en 2001. Des films de ZnO dopés avec différents métaux de transition, $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ ($x = 0.05-0.25$, MT : Co, Mn, Cr et Ni) ont été réalisés par ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition) sur des substrats de saphir. Seulement les films contenant du cobalt ont présenté du ferromagnétisme avec une température de Curie proche de 300 K et un moment de saturation M_s de l'ordre de $2\mu_B$ pour les films $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$. Les auteurs soulignaient cependant que les résultats étaient peu reproductibles. Venkatesan *et al.* [69] ont trouvé que les films minces de ZnO dopés avec 5% de l'un des éléments suivants: Sc, Ti, V, Fe, Co et Ni déposés par PLD sur des substrats de r-saphire à 873 K présentent une phase ferromagnétique à température ambiante. Le moment magnétique est maximum pour les couches minces dopées au Co : $1.9 \mu_B/\text{atome de cobalt}$, alors que celle des couches minces dopées au Ti et V est autour de $0.5 \mu_B/\text{atome de métal de transition}$. Ils ont réalisé aussi des couches minces de ZnO dopées au Cr, Mn et Cu mais les moments magnétiques dans ces cas ne dépassent pas $0.1 \mu_B$. Depuis 2000, plusieurs groupes ont préparé des films de ZnO dopés avec différents MT, un grand nombre d'entre eux se sont concentrés sur les films de ZnO dopés au Co et Mn [70]. Il y a également différentes expériences qui ont été réalisées sur le ZnO dopé avec d'autres éléments comme Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni et Cu [70]. Les atomes MT ont différentes limites de solubilité dans ZnO. En général, les limites de solubilité de Co et Mn sont beaucoup plus élevées que celles de Ti, V, Cr, Fe, Ni et Cu. Contrairement à la solubilité de 15 at. % pour le Co dans le ZnO, des limites beaucoup plus faibles d'environ 5 at. % ont été rapportées pour V, Cr, Fe, Ni et Cu [70].

Quelques moments magnétiques mesurés à température ambiante pour des films de ZnO dopé avec 5 at. % de MT sont résumés dans la figure I.8 [70]. Les films ZnO dopés avec 5 at. % de Co montrent généralement une phase ferromagnétique à température ambiante beaucoup plus forte que le ZnO dopé avec d'autres éléments MT. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par Ueda *et al.* [68] et Venkatesan *et al.* [69].

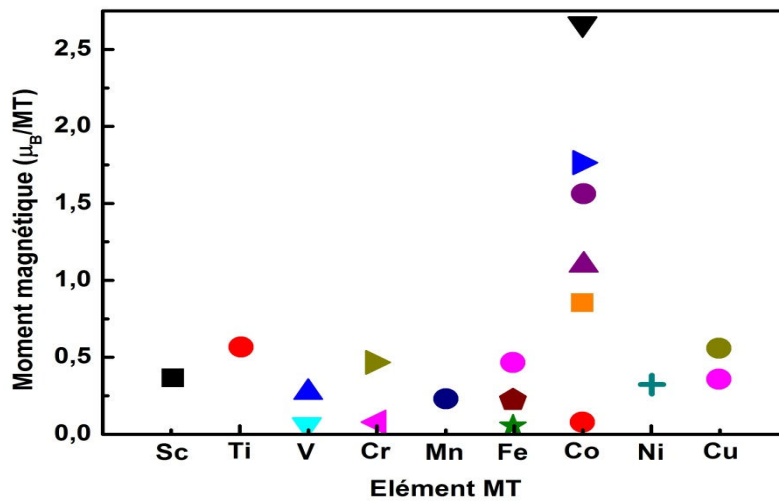


Figure I.8: Moments magnétiques pour le ZnO dopé avec différents métaux de transition à température ambiante [70].

I. 2.5.3.2 ZnO dopé au cobalt

Le ZnO dopé au Cobalt est un des systèmes les plus étudiés parmi les DMS à base de ZnO dans la littérature, non seulement en raison de la solubilité élevée du Co dans les films ZnO, mais aussi à cause de son moment magnétique élevé à température ambiante. Les rapports disponibles sur la croissance et l'étude des couches minces de ZnO dopé au cobalt montrent que les résultats concernant le comportement magnétique ainsi que le mécanisme responsable des interactions magnétiques sont contradictoires.

Les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration de couches minces de ZnO dopées au cobalt sont: la méthode de sol gel [71-72], la déposition chimique en phase vapeur [73], l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [74], l'ablation laser pulsée (PLD) [75,76] et la pulvérisation cathodique [77,78]. Les observations et les résultats des films ZnCoO élaborés par ces différentes méthodes sont très variés et parfois contradictoires. Il y a tout d'abord les chercheurs, qui n'observent pas de signal ferromagnétique dans leurs couches minces [76,79,80,81,82]. Ensuite, parmi ceux qui en obtiennent, il y a les partisans du ferromagnétisme intrinsèque [83,73,74,84,77] et ceux qui attribuent le ferromagnétisme observé à une origine extrinsèque comme la présence des phases secondaires [81,85,86] c'est à-dire de clusters de Co ferromagnétiques ou d'impuretés magnétiques provenant du bâti de dépôt de couches minces [71].

Kaspar *et al.* [76] ont synthétisé des films minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ avec $x = 0.04$ et $x = 0.10$ par PLD sur des substrats de saphir. Les films montrent une bonne qualité cristalline. La spectrométrie d'absorption des rayons X confirme la substitution de Zn^{2+} par Co^{2+} dans le ZnO sans formation de phases secondaires ou de précipités. Des films très résistifs ont été obtenus par dépôt à haute pression d'oxygène. La résistivité peut être diminuée de plusieurs ordres de grandeurs par dépôt dans des conditions suivantes: faible teneur en oxygène ou sous vide, l'addition d'aluminium en tant que dopant de type n et/ou finalement par un traitement de recuit sous vide. Généralement, l'addition de Co donne des films plus résistifs en comparaison avec les films de ZnO pur déposés dans les mêmes conditions. Les aimantations à saturation à température ambiante des films ($0.001 \mu_B/Co$ - $0.060 \mu_B/Co$) sont très faibles, ce qui indique que le ferromagnétisme à température ambiante n'a pas été activé par l'introduction de porteurs de type n dans $Zn_{1-x}Co_xO$. Dans leurs travaux, il s'avère que les petites valeurs des moments ferromagnétiques observés sont proches de la limite de sensibilité du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et sont trop faibles pour attribuer ce faible ferromagnétisme définitivement aux films de ZnCoO.

Les signaux magnétiques absolus de ces échantillons montrent que les moments de saturation absolus sont inférieurs à $5 \mu_{emu}$. Ils peuvent facilement se produire à partir de sources extrinsèques telle que la contamination du substrat (comme le montre le moment non nul de ZnO pur déposé sur un substrat de saphir). L'absence de ferromagnétisme indique que les électrons itinérants de la bande de conduction ne sont pas suffisants pour induire le ferromagnétisme dans ZnCoO, même lorsque la concentration de porteurs est une fraction significative de la concentration des dopants magnétiques.

Ney *et al.* [82] ont déposé par PLD des films de $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ sur des substrats de saphir à une pression d'oxygène de 1.33×10^{-2} Pa et une température de substrat d'environ 823 K. Des mesures d'aimantation à basse température ont montré que ni le ferromagnétisme, ni la température de blocage n'ont été observé et cela jusqu'à 5 K. L'étude comparative des propriétés magnétiques par Dichroïsme Magnétique Circulaire des Rayons X: XMCD et magnétométrie classique (SQUID) montrent systématiquement un comportement purement paramagnétique pour

les dopants de Co isolés avec un moment magnétique de $4.8 \mu_B$. Cependant, l'aimantation totale réduite d'environ 30% démontre que les paires de configuration Co-O-Co sont couplées de manière antiferromagnétique. Les auteurs ne trouvent aucun signe d'interactions ferromagnétiques intrinsèques pour les dopants de Co isolés ou les paires des Co.

Kim et *al.* [81] ont élaboré des couches minces $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.25$) par PLD sur des substrats de saphir en utilisant différentes conditions d'élaboration afin d'étudier les influences de ces paramètres sur les propriétés des films. La température de substrat (T_s) a été variée entre 573 K et 973 K et la pression d' O_2 (PO_2) entre 1.33×10^{-4} et 13.33 Pa. Lorsque T_{substrat} est relativement faible (< 873 K), des films homogènes avec une structure de ZnO wurtzite sont élaborés en montrant un comportement paramagnétique. Tandis que des films non homogènes de la phase wurtzite de ZnO mélangée avec la phase rocksalt de CoO et des phases hexagonales de Co se forment lorsque T_s est relativement élevée et PO_2 est assez faible. La présence des clusters de Co mène au ferromagnétisme à température ambiante. L'aimantation en fonction de la température des films homogène montre un comportement de verre de spin à des températures inférieures à 100 K et un comportement de Curie-Weiss à des températures supérieures à 100 K avec des grandes valeurs négatives de la température de Curie-Weiss, indiquant un fort couplage d'échange antiferromagnétique entre les ions de Co.

Parmi les méthodes citées précédemment, la pulvérisation cathodique magnétron est particulièrement intéressante pour l'élaboration des films de ZnO dopé au cobalt en raison du bon contrôle de la composition et la production de films uniformes et de bonne qualité cristalline même avec des substrats à haute température. En plus, c'est une technique qui respecte l'environnement.

Des films minces $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.05$ et 0.1) ont été synthétisés par pulvérisation cathodique radiofréquence en condition réactive sur des substrats Al_2O_3 [79]. Ils ont utilisé une cible sous forme de multicouche. La température de substrat est 753 K. Les mesures d'aimantation réalisées à différentes températures indiquent un comportement paramagnétique pour les films élaborés

dans des conditions riches en oxygène alors que les films élaborés dans des conditions pauvres en oxygène sont ferromagnétiques.

Barla *et al* [87] ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des couches minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.1$ et 0.25) préparés par co-pulvérisation cathodique. Ces films montrent du ferromagnétisme avec une température de Curie supérieure à la température ambiante dans les mesures d'aimantation en utilisant le SQUID. A des températures inférieures à 50 K, une composante paramagnétique claire apparaît, qui domine aux plus basses températures. Les résultats de la spectrométrie d'absorption des rayons X indiquent que les atomes de Co sont dans un état divalent en coordination tétraédrique et ils substituent ainsi le Zn dans la structure wurtzite de ZnO. Cependant, le signal du XMCD du Co révèle que le sous-réseau de Co est paramagnétique à toutes les températures jusqu'à 2 K à la surface et dans le volume des films. Le moment magnétique de Co à température ambiante est considérablement plus petit que celui déduit de mesures d'aimantation par SQUID, ce qui suggère que les électrons 3d Co ne sont pas directement l'origine du ferromagnétisme observé. Ceci suggère que le sous-réseau des anions (les ions oxygène) pourrait être responsable du moment ferromagnétique observé dans $Zn_{1-x}Co_xO$ (par exemple, par la présence de lacunes ou interstitiels).

Cependant, Yang *et al.* [78] ont élaboré des films de ZnO dopé au Co par pulvérisation cathodique sur des substrats de Si(001) avec des concentrations de Co variant entre 0.01 et 0.15. Ces films présentent une phase ferromagnétique à température ambiante. Les auteurs ont déduit que le ferromagnétisme est intrinsèque et résulte de la substitution du Zn^{2+} par du Co^{2+} dans la configuration tétraédrique

Dans ce travail, nous cherchons les propriétés optiques, structurales et microstructurales de films minces du semiconducteur oxyde ternaire $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}M_{0.05}O$ ($M=Al, Cu, Cd$ et Na). Les films sont préparés par pulvérisation pyrolytique à ultrasons sur des substrats en verre. De plus, la technique de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS) et la spectroscopie optique UV-VIS ont été utilisées pour la caractérisation.

Conclusion

L'intérêt pour ces matériaux (DMS) est stimulé par leurs applications dans l'électronique de spin. En effet, le ZnO dopé au cobalt semble être un candidat prometteur à cause de la solubilité élevée du Co dans les films ZnO et son moment magnétique élevé à température ambiante. Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur l'oxyde de zinc a été élaborée. Une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques a été développée. Quelques domaines d'applications de l'oxyde de zinc ont été exposés.

CHAPITRE II
TECHNIQUES
D'ELABORATION DES
COUCHES MINCES ET
MECANISME DE CROISSANCE

Introduction

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter: isolants, semiconducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,...

Dans ce chapitre nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces.

II.1 Notion de couche mince :

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est

déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction [1].

II .2 Méthodes générales de dépôt de couches minces

II.2.1 Etapes à suivre pour déposer une couche mince

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure II.1:

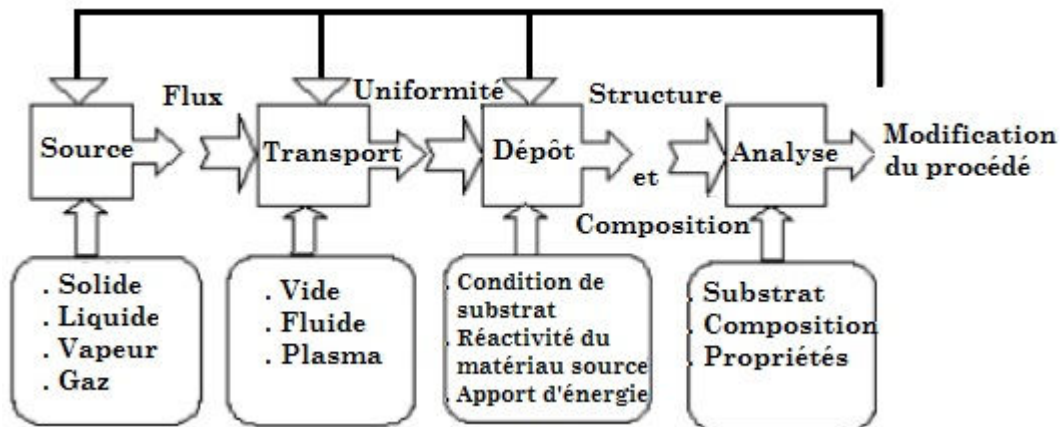


Figure II.1:Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [2].

La source

La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition). La source solide peut être occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures

modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur CVD (Chemical vapor deposition).

Le transport

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. Dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée.

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées.

Plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide.

Le dépôt

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs

source, transport et aussi par les principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont: l'état de surface "rugosité, niveau décontamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface "coefficient de collage", l'énergie déposée sur la surface et la "température de substrat".

L'analyse

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné[2].

II.2.2 Méthodes de dépôt de couches minces

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces présentée sur le schéma de la figure suivante:

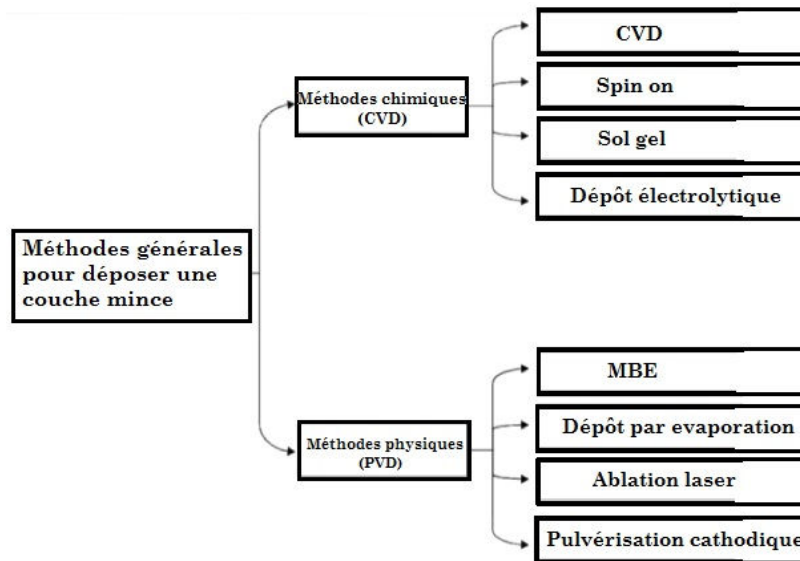


Figure II-2: Méthodes générale de dépôt de couches mince.

II.2.2.1 Les méthodes physiques

II.2.2.1.1 La pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible qui est introduite dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de

la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) ; le bombardement de la cible se fait à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode (c'est une électrode qui est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres). Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge autoentretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure II.3, c'est une diode plane qui possède une cathode de diamètre variant entre 10 et 30 cm tandis que la distance cathode anode se situe entre 5 et 10 cm.

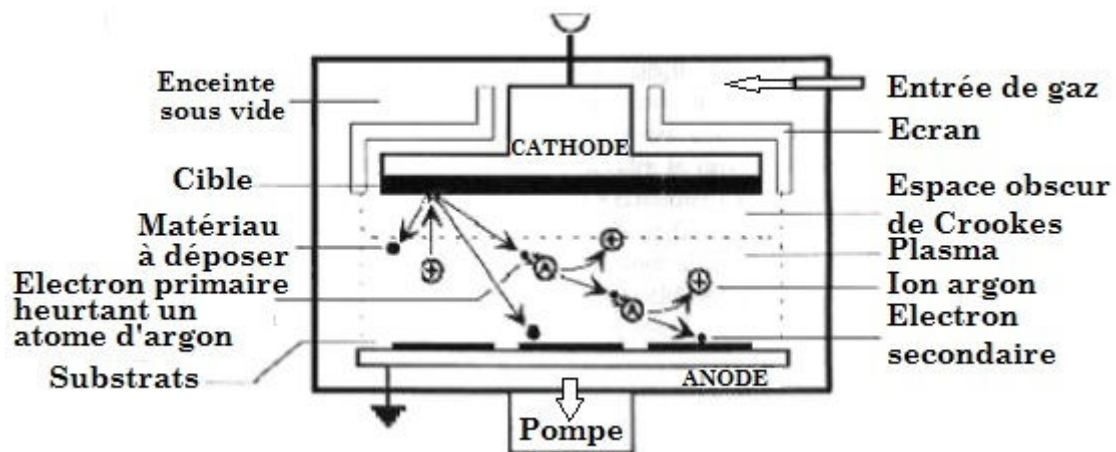


Figure II.3: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [1].

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la configuration géométrique on distingue les modes suivants:

- 1- Le procédé D.C (pulvérisation cathodique diode) ou la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est appliqué exclusivement pour la préparation des couches minces.
- 2- le procédé radiofréquence R.F (pulvérisation cathodique radio fréquence), pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser

rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiaux.

- 3- le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0.1 mTorr).
- 4- Le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales [3].

Une grande partie du potentiel électrique appliqué entre l'anode et la cathode est consommée dans l'espace obscur de Crookes au voisinage de la cathode. L'épaisseur de celui-ci varie de 1 à 4cm selon la pression et la densité de courant. Par conséquent, Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 102 Pa, un champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes. C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établi entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- Des électrons, qui sont attirés par l'anode.
- Des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs (généralement des ions d'argon Ar+) contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative [4].

Lorsqu'un ion heurte la cible soit il est réfléchi (probablement il repart neutre), soit il peut causer l'éjection d'un électron, ce phénomène est connu sous le nom d'émission secondaire. Cette émission fournit le plasma en électrons énergétiques qui ionisent plus efficacement le gaz. L'électron secondaire émis

acquiert souvent l'énergie de l'ion qui l'a produit. Comme il peut y avoir une série de collisions avec le réseau de la cible qui s'achèvera par une éjection d'atome qui sera recueillies sur le substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elle forment une couche mince [5].

II.2.2.1.2 Dépôt par évaporation :

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite. Dans leurs trajets les atomes peuvent rencontrer soit une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit un atome ou une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome évaporé. Il est donc indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle, par ailleurs la réduction de la pression réduite aussi la température d'évaporation elle est reliée à la pression par la relation suivante:

$$\ln P_s = a - (b/T_s). \quad (\text{II.1})$$

Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci.

On utilise les faibles pressions pour les raisons suivantes:

- Eviter la contamination des films obtenus.
- Réduire la trajectoire d'évaporation en minimisant les chocs avec les molécules résiduelles.

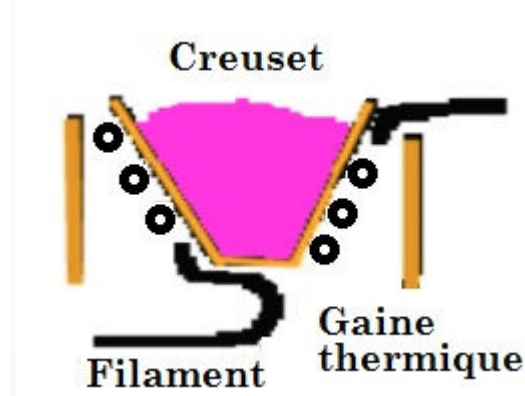


Figure II.4: Creuset d'évaporation thermique.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé (comme de la figure II.4) par effet joule, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, tungstène, molybdène, et parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense ainsi jusqu'à 2 kW de puissance sur un volume inférieur au mm³. Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle

Une troisième technique plus récente use d'un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à

vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte[1].

II.2.2.1.3 L'Épitaxie par Jets Moléculaires

La technique MBE (Molecular Beam Epitaxiel) est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/S) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), à savoir 10^{-10} Torr classiquement. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de 106 m à 10^{-10} Torr), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. En outre, étant donné les faibles pressions (on devrait alors plutôt dire flux converti en pression), la théorie cinétique des gaz est tout à fait appropriée pour calculer les flux. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter diffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de

caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts.

Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [3].

L'épitaxie en phase liquide qui est une variante de la MBE, dans cette méthode, le substrat est plongé dans un bain de composition adéquate à une température voisine de la température de fusion du matériau déposé. Belt et al [6] ont obtenu des films supraconducteurs d'YBaCuO et de BiSrCaCuO par cette méthode [7].

II.2.2.1.4 Ablation laser :

Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes. L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE: dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0.17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [3].

II.2.2.2.1 Méthodes chimiques

II.2.2.2.2 Etalement par centrifugation (spin on)

Cette méthode consiste à déposer une petite quantité de solution diluée du mélange de sels des éléments constitutifs du matériau, par exemple : une solution

d'acétate des métaux, sur un substrat en rotation, l'étalement se fait alors par centrifugation, le film est ensuite recuit après séchage [7].

II.2.2.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats.

La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé: soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

- la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition); c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.

- l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).

- l'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones - le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.

- également l'utilisation de composés inorganiques.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD:

- a- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.

- b- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

La technique CVD permet le dépôt de métaux, borures, oxydes, nitrures, siliciures. Cette technique utilisée également pour l'obtention de films minces de matériaux : conducteurs, semiconducteurs ou magnétiques. Le choix des matériaux à déposer est immense, les dépôts multicouches sont possibles, La qualité des dépôts obtenus est bonne, la pièce revêtue peut être de géométrie variable ou complexe. Cependant, elle nécessite des températures élevées (1000

°C) qui peuvent déformer les pièces. Par le CVD assisté par un plasma, par cette méthode les molécules du gaz précurseur sont fragmentées en appliquant une décharge électrique ce qui par conséquent réduit la température de substrat qui ne dépasse pas 500°C. Cependant ce procédé reste onéreux [8].

II.2.2.2.4 Dépôt Electrolytique

Les films doivent être développés sur une cathode en métal, et la grande variété de bains électrolytiques qui sont décrits dans les textes sont visés en donnant un dépôt avec la bonne adhérence, taille appropriée de cristallite pour le but envisagé, et uniformité. Un autre but du bain est pour empêcher les réactions secondaires, mais, néanmoins, cette dernière limite habituellement le taux de la croissance qui peut être obtenue. le type de croissance peut changer du cristal simple ou des agrégats cristallins, le mécanisme de la croissance sont toujours à l'étude.

Le dépôt est régi par la première et la deuxième loi d'électrolyses :

A / le poids de matériel déposé est proportionnel à la quantité de l'électricité passée.

B/ le poids de matériel déposé par la même quantité de l'électricité est en rapport d'équivalent chimique. L'équation qui présente cette loi et donnée par :

$$W = EIT \alpha \quad (II.2)$$

où: W est le poids déposé/cm², E est l'équivalent électrochimique dans g/C, I est la densité de courant, T est le temps et α l'efficacité courante.

Ce dernier facteur peut varier dans une large limite finie mais, pour les réactions qui sont acceptables pour la croissance, est prévu pour être entre 1 et 0.5. Les équivalents électrochimiques changent plus de deux ordres de grandeur, exemples : l'or (2.04×10^{-3} g/C) et aluminium (0.09×10^{-3} g/C).

Les taux de croissance obtenus peuvent être très grands, par exemple, 1 μ de l'argent sera produit dans 1 sec pour une densité de courant de 1 A/cm² (supposant $\alpha=1$), (ce sera équivalent au taux de croissance de 10 A°/sec à une densité de 1mA/cm²). L'appareil requis pour la croissance de ces films est extrêmement simple à réaliser [9].

II.2.2.2.4 Méthode sol-gel

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution- gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [10].

II.2.2.5 Méthode de spray pyrolyse

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince. Nous revenons en détail sur cette méthode dans le chapitre III vu que nous l'avons utilisé dans notre travail.

II.3 Mécanisme de croissance des couches minces

II.3.1 Introduction

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes:

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat

- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

II.3.2 La nucléation :

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces, ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure II.5.

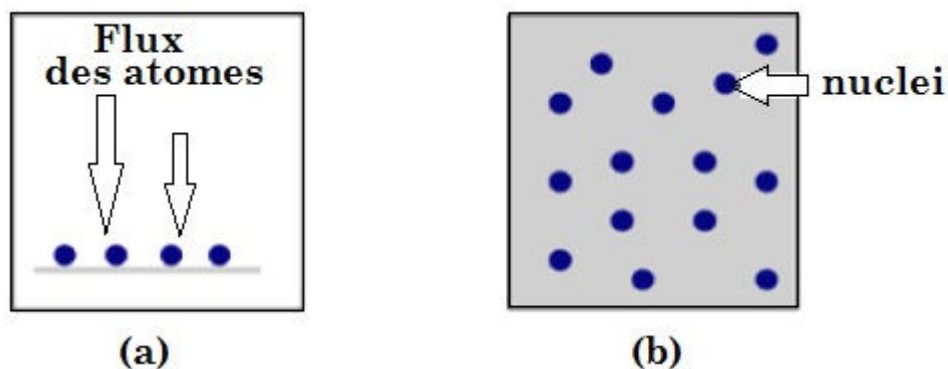


Figure II.5: Schéma de la nucléation des couches minces.

(a): l'arrivée des atomes sur un substrat.

(b): la morphologie du substrat.

II.3.3 La Coalescence

Les noyaux croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces noyaux aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure II.6 représente la phase de la coalescence.

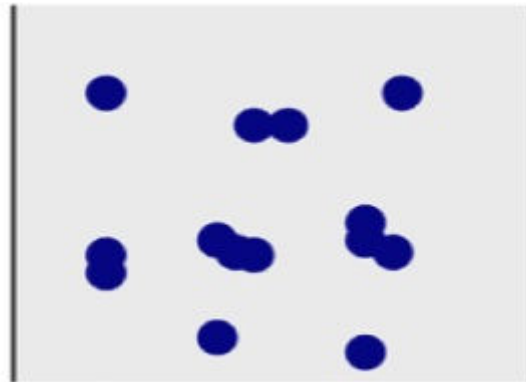


Figure II.6: La phase de la coalescence.

II.3.4 La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper (figure II.7). Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous[11].

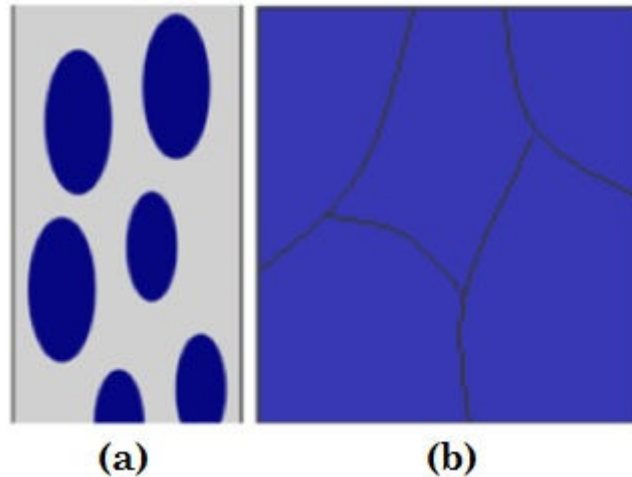


Figure II.7: La croissance des couches minces(a): étape après coalescence(b): la croissance.

II.3.5 Energie de surface, modes de croissance

trois types de croissance de couches minces peuvent être distingués [12, 13] :

- ❖ **Volmer-Weber** : il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat : les adatoms se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes. Cependant, la mobilité des atomes implique donc une migration non suffisante pour qu'ils rejoignent le bord de marche d'un îlot. Le fait que les atomes arrivant ne s'écartent pas trop du point d'incidence implique qu'ils restent sur la même couche où ils ont frappé la surface. Ceci cause la formation d'une nouvelle couche avant que la précédente ne soit pas complète. Ainsi, plusieurs couches croîtront en même temps. Ce mode de croissance est appelé Volmer-Weber (3D ou multicouches) (fig. II.8). Dans ce mode de croissance le front devient rugueux au bout d'un temps de dépôt très court:

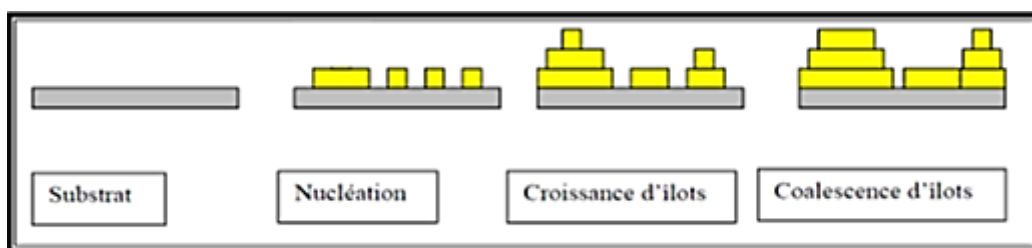


Figure II.8 : Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber [12].

- ❖ **Franck-Van den Meer** : contrairement au mode de croissance précédent, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître (îles). Cependant, une forte mobilité des atomes en surface, équivaut à une large diffusion et par conséquent ils peuvent aller plus loin pour s'incorporer au bord

de marches d'un îlot ou d'une terrasse. Il est alors possible dans ce cas d'avoir une croissance complète d'une couche avant qu'une nouvelle commence être formée. Ce processus est répété le long de la croissance et on a donc une croissance dite Franck-Van den Meer (2D ou couche par couche) (fig II.9)

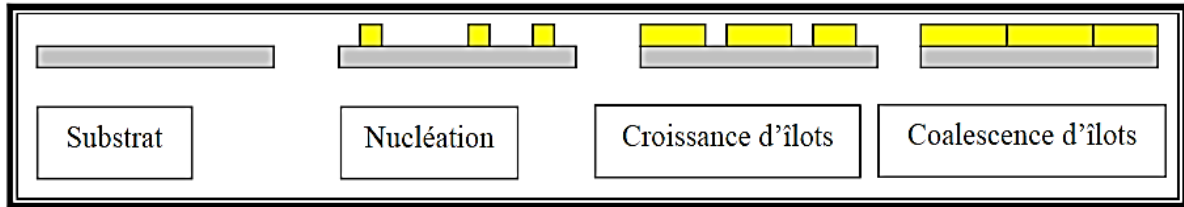


Figure II.9 : Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer [12].

- ❖ **Stranski-Krastanov :** l'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Meer) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (surface continue type Volmer-Weber). Ce mode est illustré dans la figure II. :10

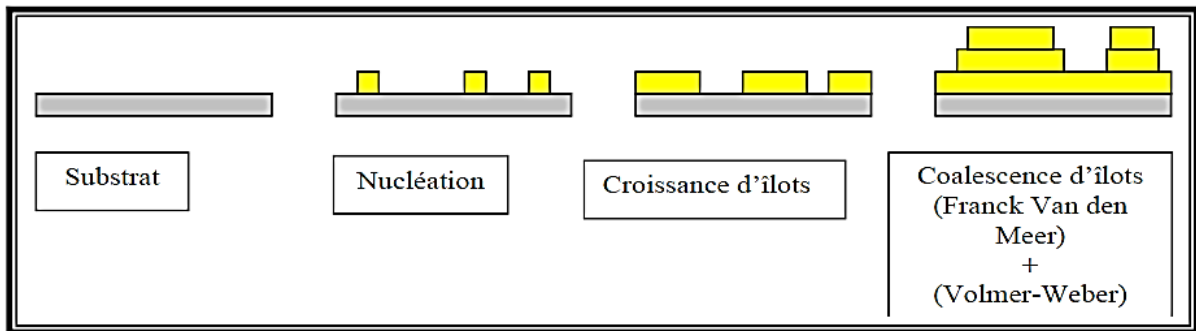


Figure II.10 : Mode de croissance Stranski-Krastanov [13].

La croissance de la couche mince se fait donc, par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Effectivement, après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotropique s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci

signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [14,15]. Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible de l'ordre de 20\AA , les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat et que ce dernier soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales / monocristallines.

Conclusion

Parmi les méthodes chimiques, nous noterons que les méthodes d'électrolyse donnent également de très beaux résultats. Dans la pratique, on a besoin d'obtenir des dépôts avec des interfaces les plus planes possibles. Il existe pour cela différentes méthodes. Mais ce ne sont pas les techniques les plus simples qui sont les meilleurs pour l'étude des mécanismes de croissance des métaux en films minces. Les mécanismes de croissance sont nombreux, complexes et souvent imbriqués, ce qui rend difficile la compréhension des phénomènes. Cependant, l'étude de la croissance des matériaux a bénéficié du savoir-faire important acquis dans la croissance des semi-conducteurs. Il reste encore de nombreux points d'interrogation comme les mécanismes menant à la relaxation des contraintes qui vont souvent de pair avec un changement de mode de croissance.

CHAPITRE III

ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES DE ZNO, $\text{ZN}_{(1-x)}\text{CO}_x\text{O}$, $\text{ZN}_{0.90}\text{CO}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}$

Introduction

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail. Nous détaillons dans une première étape le dispositif de dépôt des couches minces monté au laboratoire de structures, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI²A) de l'Université Abbes Laghrour, Khenchela. Nous évoquerons ensuite les techniques de caractérisation des couches minces.

III.1 Élaboration des couches minces de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO

[x=1%,3%,5%,9%,14%,18%,22%] et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M=Al,Cu,Cd et Na)

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Diverses techniques ont été employées pour leur élaboration en couche mince, parmi lesquelles: la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur, la pulvérisation pneumatique, l'évaporation sous vide, et l'évaporation réactive activée. Les résultats obtenus varient beaucoup d'une technique à l'autre, d'un auteur à l'autre, suivant aussi l'application visée.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques structurales, morphologiques, et optiques des couches minces de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO [x=1%,3%,5%,9%,14%,18% et 22%] et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M=Al,Cu,Cd et Na) élaborées par procédé pyrosol. Celle-ci est une technique de dépôt de couches minces par pulvérisation chimique réactive, telle que la pulvérisation pneumatique, l'aérosol étant toutefois produit par pulvérisation ultrasonore. L'avantage de cette méthode est de permettre un meilleur contrôle de la taille et de la répartition des gouttelettes, ce qui joue notamment sur l'homogénéité du dépôt, donc sur la qualité des couches. D'autre part, la technique de pulvérisation pyrolytique ou pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau, tire ses avantages de sa simplicité, de la facilité de sa mise en œuvre sans vide et avec des moyens locaux, de son très faible coût et aussi de sa grande flexibilité par rapport aux autres méthodes de dépôt utilisant, par exemple, des plasmas. Cependant, les propriétés

physiques et chimiques des couches minces, ainsi préparées, dépendent des paramètres de dépôt tels que la température du substrat, le type et la concentration des précurseurs, le débit de la solution, la géométrie du dispositif, etc.

III.1.1 Préparation de couches

III.1.1.1 Etude de la solution à pulvériser

Le procédé pyrosol étant une technique de dépôt intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique (dite “spray”) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le choix des produits à utiliser est primordial, puisqu’il contribue pour une grande part à fixer les conditions de la réaction chimique (qui déterminent elles mêmes le processus réactionnel suivi pendant la pyrolyse). Nous avons donc été amené à explorer diverses possibilités, en vue de l’obtention d’une solution nous permettant, d’abord, d’élaborer des couches minces de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO [x=1%,3%,5%,9%,14%,18% et 22%] et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M=Al,Cu,Cd et Na).

Dans ce but, nous avons essayé l’acetate de zinc dihydrate [Zn(CH₃COO)₂.2H₂O]. En tant que solvant, nous avons essayé l’éthanol absolu, divers mélanges éthanol-eau, et le méthanol. Parmi tous ceux-ci, seul l’acetate de zinc dihydrate dilué dans du méthanol, éthanol et l’eau, avec des proportions bien déterminés, nous a permis d’obtenir des couches minces de bonne qualité[1]. Dans d’autres cas (solvant: éthanol-eau), on obtient aussi des couches minces adhérentes. Ce n’est qu’après divers essais que nous sommes enfin arrivés à l’obtention de couches minces, en utilisant le mélange de solutions suivantes:

Pour le ZnO non dopé:

- 2.0494 g de l’acetate de zinc [Zn(CH₃COO)₂.2H₂O] (pureté 99.9%),
- 20ml de méthanol (CH₃OH) (pureté 99.5%),
- 30 ml d’éthanol (C₂H₅OH) (pureté99.5%),
- 50 ml d’eau distillée (résistivité=18.2MΩcm).

Série de films de ZnO dopés cobalt{Zn_{1-x}Co_xO [x=1%,3%,5%,9%,14%,18% et 22%]}

30ml de méthanol (CH₃OH) (pureté 99.5%), 20 ml d'éthanol (C₂H₅OH) (pureté99.5%).

50 ml d'eau distillée (résistivité=18.2MΩcm), avec les différentes concentrations de cobalt.

●-**Pour la couche Zn_{0.99}Co_{0.01}O**

-2.17 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),

-0.023g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O).

●**Pour la couche Zn_{0.97}Co_{0.03}O**

-2.12 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),

-0.07g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O).

●**Pour la couche Zn_{0.95}Co_{0.05}O**

-2.07 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),

-0.118g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O).

●**Pour la couche Zn_{0.91}Co_{0.09}O**

-1.98 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),

-0.21 g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O).

●**Pour la couche Zn_{0.86}Co_{0.14}O**

-1.86 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),

-0.33 g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O).

●**Pour la couche Zn_{0.82}Co_{0.18}O**

-1.76 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),

-0.42 g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O).

●**Pour la couche Zn_{0.78}Co_{0.22}O**

-1.67 g d'acétate de zin [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),

-0.52 g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O).

Série de films de ZnO codopés { Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M=Al,Cu,Cd et Na)}

30ml de méthanol (CH₃OH) (pureté 99.5%), 20 ml d'éthanol (C₂H₅OH) (pureté99.5%).

50 ml d'eau distillée (résistivité=18.2MΩcm), avec les différentes concentrations de codopants.

●**Pour la couche Zn_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O**

-2.006 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),

- 0.118 g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O),
- 0.07g de nitrate d'aluminiumhexahydraté(Al(NO₃)₃·6H₂O) (Al, %at).

●**Pour la couche Zn_{0.90}Co_{0.05}Cu_{0.05}O**

- 1.9917g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),
- 0.118g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O),
- 0.0852g d'acétate de cuivre (Cu(CH₃COO)₂·2H₂O) (Cu, % at).

●**Pour la couche Zn_{0.90}Co_{0.05}Cd_{0.05}O**

- 1.9436 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),
- 0.118 g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O),
- 0.1333 g d'acétate de cadmium (Cd(CH₃COOH)₂·2H₂O) (Cd, %at).

●**Pour la couche Zn_{0.90}Co_{0.05}Na_{0.05}O**

- 2.047 g d'acétate de zinc [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (pureté 99.9%),
- 0.118g de chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂·6H₂O),
- 0.029 g de chlorure de sodium(NaCl) (Na,%at).

Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (Quelques gouttes de l'acide acétique (CH₃COOH) par exemple)

III.1.1.2 Conditions expérimentales de dépôt

III.1.1.2.1 Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des substrats de verre de microscope coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. (Dimensions, la longueur × largeur × épaisseur: 30mm × 12mm × 1.2mm), Ce choix de verre est dû à deux raisons :

Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence. Après le dépôt, l'échantillon (substrat +couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt supérieur à 300°C jusqu'à la température ambiante (~20 °C) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les

coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé et pour des raisons économiques

III.1.1.2.2 Préparation des substrats

Avant l'opération du dépôt il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité (épaisseur constant) de la couche déposée sur le substrat. Il est nécessaire, de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Les substrats subissent un nettoyage de décontamination des surfaces (graisses, poussières, etc.) selon les étapes suivantes:

- rinçage à l'eau distillée,
- rinçage à l'acétone pendant 10mn,
- rinçage à l'eau distillée,
- lavage au méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat,
- nettoyage dans un bain d'eau distillée à l'ultrason,
- Enfin séchage.

III.1.2 Spray ultrasonique

III.1.2 .1 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [2]. L'expérience peut être réalisée à l'air [3], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, 50 Torr [4].

La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

III.1.2 .2 Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) de l'Université de Khenchela. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure III.1.

Les principaux éléments du montage sont :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons,
2. transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation,
3. un porte substrat+ chauffage par effet joule + Régulateur de température,
4. bloc de mesure de la température,
5. chambre à compte-gouttes,
6. rampe à molette qui régule le débit,
7. flacon porte solution.

Le système de pulvérisation à ultrasons utilisés dans le présent travail se compose d'un atomiseur à ultrasons commerciales VCX 134 AT et un porte substrat, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 500 °C. La fréquence de vibration ultrasonique est de 40 kHz et la puissance utilisée est de 130 W. La taille médiane de la goutte à 40 kHz est de 45 microns. La distance entre le bec de pulvérisation et le substrat est égale à 5 cm et pendant le dépôt, la solution s'est tenue à un débit constant de 0.1 ml/min[1]. Nos équipements peuvent être divisés en trois parties reliées entre elles. Une bouteille contenant la solution d'acétate de zinc, d'un système de perfusion (une chambre à compte-gouttes et une rampe à molette qui régule le débit), et enfin un atomiseur à ultrasons (alimentation électrique, transducteurs piézo-électrique et sonde d'atomisation (bec)), situé à 0.5 mètre sous le niveau de la bouteille. La chambre compte-gouttes permet d'amorcer la perfusion, de piéger les bulles d'air et filtrer les particules du soluté. Sa transparence offre un contrôle visuel du débit par comptage des gouttes. Le système de réglage du

débit, matérialisé par une rampe à molette est situé sur la tubulure, entre la chambre compte-gouttes et la sonde d'atomisation. Le débit de la perfusion est assuré par écrasement progressif voire complet de la lumière de la tubulure.

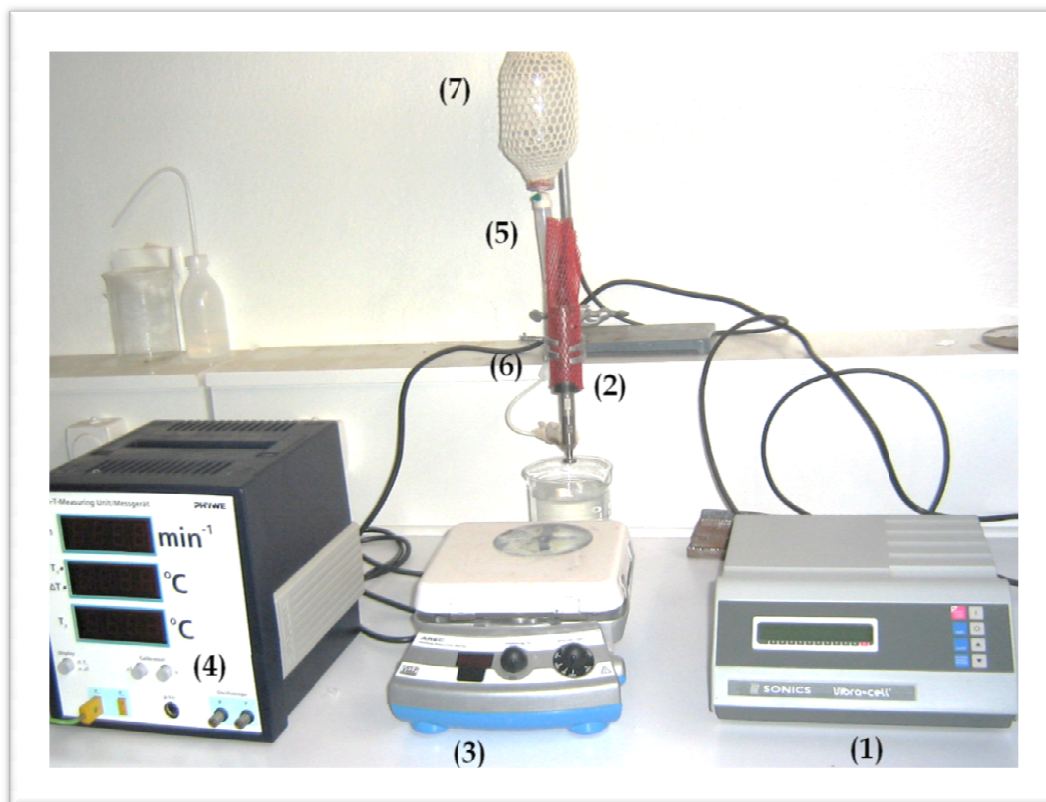


Figure III.1: Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique à ultrasons (USP).

La solution d'acétate de zinc est dispensée vers la sonde par effet de la gravité. Pour conserver le débit de pulvérisation, la hauteur du liquide a été maintenue constante en ajoutant des quantités de la solution, à tout moment, au cours du dépôt. La solution de départ traverse la sonde, et s'étale comme une fine couche sur la surface de l'atomiseur. Les oscillations à l'extrémité désintègrent le liquide en microgouttelettes, puis les éjecter pour former un nuage dense de petites gouttelettes de la solution de départ. Parce que la vitesse des gouttelettes produites est très faible, la sonde est montée avec la pointe vers le bas en direction du substrat, et les perturbations de l'air réduites au minimum. La décomposition thermique commence après l'impact des gouttelettes, réparties en

une structure en forme de disque, sur la surface du substrat chauffé. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la goutte, ainsi que la température du substrat.

La Figure III.2 montre des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP à la température du substrat de 400 °C. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le temps de dépôt est de 30 et 10 min.

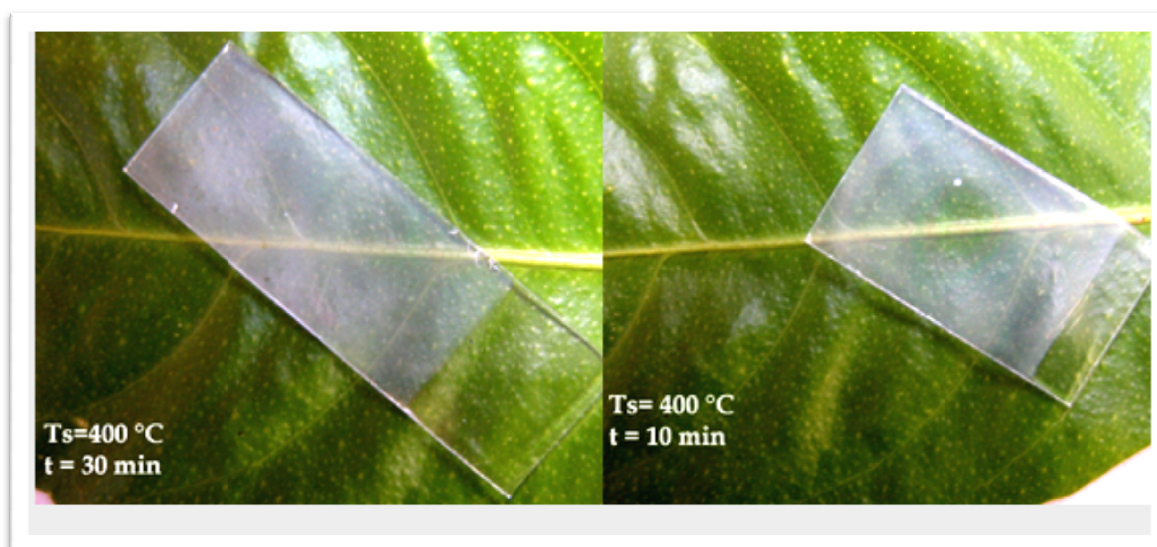


Figure III.2: Photos montrant des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP.



Figure III.3: Photos montrant des couches minces de Zn_{1-x}Co_xO déposées sur substrat de verre par la technique USP.

L'USP est en effet une technique complexe. Elle fait appel à des notions de chimie, de génie chimique et de science des matériaux. L'objectif pour le scientifique est de réussir à comprendre les effets des différents paramètres du procédé sur le matériau obtenu. La caractérisation du matériau et l'étude de la réaction de dépôt, permettant l'élucidation des mécanismes intervenant lors son élaboration, sont les moyens qui doivent lui permettre de proposer des solutions pour optimiser les propriétés du matériau recherché et son procédé d'élaboration.

III.2 Techniques de caractérisations

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations, nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M=Al,Cu,Cd et Na).

III.2.1 Méthodes de caractérisations morphologique et structurale

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique et structurale des micro- et nanomatériaux. Parmi ces méthodes, nous allons faire une brève description de celles que nous avons utilisées.

III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux de références répertoriés dans les bases de données (dans ce travail nous avons utilisé le fichier JCPDS) ou dans la littérature permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase.

Les structures cristallines sont caractérisées par diffraction X (DRX) obtenue à partir d'un diffractomètre Rigaku Ultima IV. Ce système est constitué d'un goniomètre θ - 2θ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes, un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le

détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2θ . La radiation X utilisée est la raie Cu K α ayant une longueur d'onde de 1.541 Å. Un traitement des diagrammes est effectué après la mesure : retrait du bruit de fond, soustraction de l'influence de la raie Cu α 2 pouvant entraîner des dédoublements des pics.

III.2.1.1.1 Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X

L'affinement des spectres de diffraction des rayons X a été fait à l'aide du programme PDXL (Integrated X-ray powder diffraction software) basé sur la méthode Rietveld (Rietveld, 1969). Cette dernière constitue une procédure efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristallisée de l'échantillon ou des phases présentes est connue au moins approximativement. L'affinement Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales et les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon. Plus précisément, le programme d'affinement minimise, par un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés, la fonction suivante appelée résidu :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

où w_i désigne le poids associé à l'intensité y_i mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme donné par :

$$w_i = 1/y_i$$

L'intensité calculée au point i , y_{ci} , est la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point.

La validation de la qualité de l'affinement du profil peut se faire par le suivi des facteurs de reliabilité à savoir, les facteurs de profil, R_p , de profil pondéré, R_{wp} et attendu, R_{exp} , qui permettent de voir l'accord entre les spectres expérimentaux et calculés (Hill et Fisher, 1990). Les quantités les plus utilisées sont les facteurs de profil R_p et de profil pondéré R_{wp} , définis par les expressions :

$$R_p = \sum_i |y_i - y_{ci}| / \sum_i y_i \quad \text{et} \quad R_{wp}^2 = \sum_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum_i w_i y_i^2$$

La qualité de l'affinement Rietveld des spectres de rayon X peut être vérifiée aussi par le «goodness of fit», χ , donné par la relation :

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$$

avec

$$R_{exp} = \left(N - P / \sum_i w_i y_i^2 \right)^{1/2},$$

où N et P sont, respectivement, les nombres de points mesurés et de paramètres affinés.

Le tracé $(y_i - y_{ci})$ en fonction de 2θ qui représente la différence entre le spectre expérimental, y_i , et calculé, y_{ci} , est l'un des moyens les plus efficace pour détecter les erreurs systématiques de l'affinement.

Le choix des paramètres structuraux et microstructuraux (paramètres de mailles a , b et c , taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$) est lié à leurs effets sur le profil des pics de diffraction. En effet, l'élargissement total du pic de Bragg, β , est inversement proportionnel à la taille des cristallites donnée par la formule de Scherrer :

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta}$$

où L représente la taille apparente des domaines de diffraction. En volume, cette taille est une

dimension moyenne ($L = \langle L \rangle_V$) mesurée dans la direction du vecteur de diffusion ;

λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et θ est la position angulaire du pic de Bragg considéré.

Dans un matériau, les déformations peuvent produire des effets sur les spectres de diffraction. Les microcontraintes ont plusieurs origines dont la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement, etc.), la dilatation ou la contraction thermique et les fluctuations locales de composition. L'effet des microcontraintes se traduit par une distribution des distances inter-réticulaires autour de la valeur normale d_0 sans la présence des contraintes. Cette

distribution entraîne un élargissement du profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine donné par l'expression :

$$\beta_f = 4\sigma \tan \theta$$

ou $\sigma = \Delta d/d$ est un paramètre de déformation qui tient compte de la variation de la distance inter-réticulaire, d , pour quantifier la distorsion du réseau cristallin. La valeur de σ dépend du

modèle choisi pour décrire le champ de microcontraintes. Dans l'hypothèse où le modèle de distribution de déformation considéré est une gaussienne définie par une déformation moyenne $\sigma_{rms} = \langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (*rms : root mean square*), l'élargissement β_f est donné par la relation :

$$\beta_f = 2(\pi)^{1/2} \langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \tan \theta$$

Les effets de la taille et des microdéformations provoquent, généralement, un élargissement symétrique du profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine. L'asymétrie observée dans le profil de diffraction est habituellement due à des effets instrumentaux ou à des gradients importants de composition ou de contrainte. Pour cette raison, il est nécessaire de corriger l'erreur due à l'instrument par l'utilisation d'un étalon exempt de défauts comme le silicium.

III.2.1.2 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscopie électronique à balayage (MEB)(Quanta TM 250 FEG-SEM de la compagnie FEI).L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron-matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons

secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface. Les couches analysées étant fines et non conductrices.

III.2.1.3 Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS)

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié. Le microscope électronique à balayage est équipé d'un analyseur EDS. Les conditions d'utilisation sont en général une tension d'accélération de 5-20KeV pour 1.6 nA de courant de sonde à deux grossissements $\times 10000$ et $\times 20000$, avec une distance de travail fixée à 10 mm. Le logiciel de Genèse est utilisé pour le traitement et l'analyse de spectres EDS

III.2.2 Caractérisation optique

Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que : les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.

III.2.2.1 La spectrométrie UV/visible

UV/visible a été utilisée pour les dépôts de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO, Zn_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}O et pour les substrats. Les spectres de transmission optique UV/visible ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A) de l'Université Khenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre UV-vis dans la gamme spectrale 190-1100 nm et au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université Mentouri de Constantine (gamme spectrale 190-2500 nm).

III.2.2.2. Calculs optiques

La détermination des amplitudes et des intensités des faisceaux de la lumière réfléchi ou bien transmise par des couches minces, nécessite l'établissement des équations de Maxwell et d'appliquer les conditions aux limites appropriées [5].

Les équations de propagation des ondes entrant normalement un milieu absorbant peuvent être exprimé sous une forme similaire au milieu transparent, en remplaçant l'indice de réfraction réel (n) par une quantité complexe "indice de réfraction complexe" ($n-ik$), dont n est le rapport de la vitesse de l'onde dans le vide a celle de l'onde dans le milieu et k représente l'énergie d'absorption dans ce milieu. La discussion suivante est limiter au calcul de l'épaisseur de la couche et les constantes optiques en utilisant des données de transmission normale, la seule étude expérimentale qui était disponible pour nous.

III.2.2.2.1 Equations de Maxwell

Dans un milieu isotrope, les lois électromagnétiques sont représentées par les expressions suivantes :

$$\vec{\text{div}}\vec{D} = \varepsilon \vec{\text{div}}\vec{E} = \rho$$

$$\vec{\text{div}}\vec{B} = \mu \vec{\text{div}}\vec{H} = 0$$

$$\vec{\text{rot}}\vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

$$\vec{\text{rot}}\vec{H} = \tau \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

\vec{E} et \vec{H} décrivent le champ électromagnétique,

\vec{B} et \vec{D} définissent l'action de ce champ dans le milieu,

τ : Conductivité du milieu,

ε : Constante diélectrique du milieu,

μ : Permittivité magnétique du milieu.

Dans un milieu non magnétique pour lequel la densité de charges ρ est nulle, les équations de Maxwell deviennent:

$$\text{div} \vec{E} = 0$$

$$\text{div} \vec{H} = 0$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

$$\text{rot} \vec{H} = \tau \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$\text{rot} \text{rot} \vec{E} = -\mu_0 \text{rot} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial (\text{rot} \vec{H})}{\partial t} = -\mu_0 \left(\tau \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right).$$

En utilisant la relation $\text{rot} \text{rot} \vec{E} = \text{grad} \text{div} \vec{E} - \nabla^2 \vec{E}$, on obtient les équations différentielles suivantes:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \left(\tau \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) \quad (1)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = \mu_0 \left(\tau \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \right) \quad (2)$$

La solution de l'équation (III.1) pour la composante E_x du champ électrique est de la forme:

$$E_x = E_0 \exp \left[\pm i \omega \left(t - \frac{n^* z}{c} \right) \right] \quad \text{où} \quad n^{*2} = c^2 \left(\varepsilon \mu_0 \pm i \frac{\tau \mu_0}{\omega} \right)$$

L'expression de E_x représente une onde qui se propage dans la direction z avec une constante de propagation n^* qui est une quantité complexe en général.

III.2.2.2.2. Réflexion et transmission de la lumière

III.2.2.2.2.1 Lois de Descartes, Coefficients de Fresnel

Dans ce qui suit, on utilisera les notations suivantes:

- $E_{np}^{i,r}$ représente l'amplitude du vecteur champ électrique de l'onde qui se propage dans le n^e milieu parallèlement au plan d'incidence.

- $E_{ns}^{i,r}$ représente l'amplitude du vecteur champ électrique de l'onde qui se propage dans le n^e milieu perpendiculairement au plan d'incidence.

- Les signes i et r désignent respectivement les amplitudes incidentes et réfléchies.
- Les mêmes notations sont utilisées pour le vecteur champ magnétique H .

III.2.2.2.2 Réflexion et transmission à la surface d'un milieu transparent

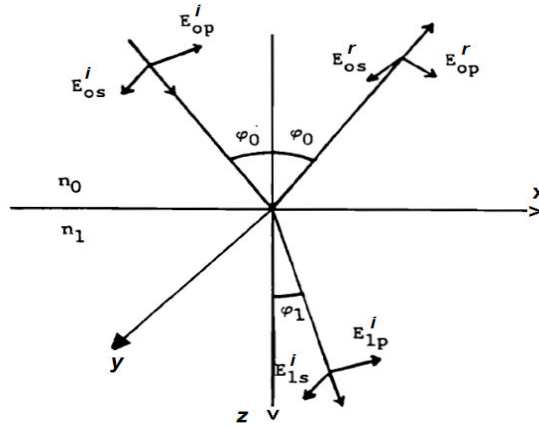


Figure III.4: Représentation schématique des amplitudes des vecteurs champ électrique.

On considère une onde plane monochromatique tombant à la surface d'un milieu transparent. Le plan d'incidence est défini par xoz et le point d'incidence est défini par $z=0$ pris comme origine du plan d'incidence.

Soit E_{op}^i et E_{os}^i les amplitudes du vecteur champ électrique tombant à la surface du milieu et E_{op}^r et E_{os}^r les amplitudes réfléchies. Les amplitudes transmises sont définies par E_{1p}^i et E_{1s}^i .

Les facteurs de phase associés aux amplitudes incidentes, réfléchies et transmises sont respectivement donnés par les expressions suivantes:

$$\exp\left(i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin(\varphi_0)}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos(\varphi_0)}{\lambda}\right)\right)$$

$$\exp\left(i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin(\varphi_0)}{\lambda} + \frac{2\pi n_0 z \cos(\varphi_0)}{\lambda}\right)\right)$$

$$\exp\left(i\left(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin(\varphi_1)}{\lambda} - \frac{2\pi n_1 z \cos(\varphi_1)}{\lambda}\right)\right)$$

φ_0 et φ_1 sont respectivement les angles d'incidence et de transmission. A la surface du milieu, $z=0$, les expressions ci-dessus deviennent :

$$\begin{aligned} & \exp\left(i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin(\varphi_0)}{\lambda}\right)\right) \\ & \exp\left(i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin(\varphi_0)}{\lambda}\right)\right) \\ & \exp\left(i\left(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin(\varphi_1)}{\lambda}\right)\right) \end{aligned}$$

A la surface du milieu où $z=0$ (origine des coordonnées) les composantes des champs électrique et magnétique dans les directions x et y sont données par :

$$\begin{aligned} E_{ox} &= (E_{op}^i + E_{op}^r) \cos(\varphi_0), & E_{oy} &= (E_{os}^i + E_{os}^r) \\ H_{ox} &= n_0 (-E_{os}^i + E_{os}^r) \cos(\varphi_0), & H_{oy} &= n_0 (E_{op}^i - E_{op}^r) \end{aligned}$$

Pour le milieu d'indice n_0
et

$$\begin{aligned} E_{1x} &= E_{1p}^i \cos(\varphi_1), & E_{1y} &= E_{1s}^i \\ H_{1x} &= -n_1 E_{1s}^i \cos(\varphi_1), & H_{1y} &= n_1 E_{1p}^i \end{aligned}$$

Pour le milieu d'indice n_1 .

L'application des conditions aux limites amène à égaliser les quantités définies pour le milieu d'indice n_0 à leurs correspondantes définies pour le milieu d'indice n_1 .

On obtient ainsi les amplitudes réfléchies et transmises en fonction des amplitudes incidentes, soit:

$$\begin{aligned} \frac{E_{op}^r}{E_{op}^i} &= \frac{n_0 \cos(\varphi_1) - n_1 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_1) + n_1 \cos(\varphi_0)} = r_{1p} \\ \frac{E_{1p}^i}{E_{op}^i} &= \frac{2n_0 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_1) + n_1 \cos(\varphi_0)} = t_{1p} \\ \frac{E_{os}^r}{E_{os}^i} &= \frac{n_0 \cos(\varphi_0) - n_1 \cos(\varphi_1)}{n_0 \cos(\varphi_0) + n_1 \cos(\varphi_1)} = r_{1s} \\ \frac{E_{1s}^i}{E_{os}^i} &= \frac{2n_0 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_0) + n_1 \cos(\varphi_1)} = t_{1s} \end{aligned}$$

A partir de ces expressions, on montre que:

$$t_{1p} = 1 + r_{1p} \quad \text{et} \quad t_{1s} = 1 + r_{1s} .$$

r_{1p} et r_{1s} sont les coefficients de Fresnel de réflexion.

t_{1p} et t_{1s} sont les coefficients de Fresnel de transmission.

Les coefficients de réflexion et de transmission (rapport des énergies et non plus des amplitudes des champs) s'expriment en fonction des coefficients de Fresnel par :

$$R_p = \left(\frac{E_{op}^r}{E_{op}^i} \right)^2 = r_{1p}^2 ; \quad R_s = \left(\frac{E_{os}^r}{E_{os}^i} \right)^2 = r_{1s}^2$$

$$T_p = \frac{n_1}{n_0} \left(\frac{E_{1p}^i}{E_{op}^i} \right)^2 = \frac{n_1}{n_0} t_{1p}^2 ; \quad T_s = \frac{n_1}{n_0} \left(\frac{E_{1s}^i}{E_{os}^i} \right)^2 = \frac{n_1}{n_0} t_{1s}^2 .$$

En incidence normale,

$$R = R_p = R_s = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad \text{et} \quad T = T_p = T_s = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)^2} .$$

III.2.2.2.3. Réflexion et transmission de la lumière par une couche

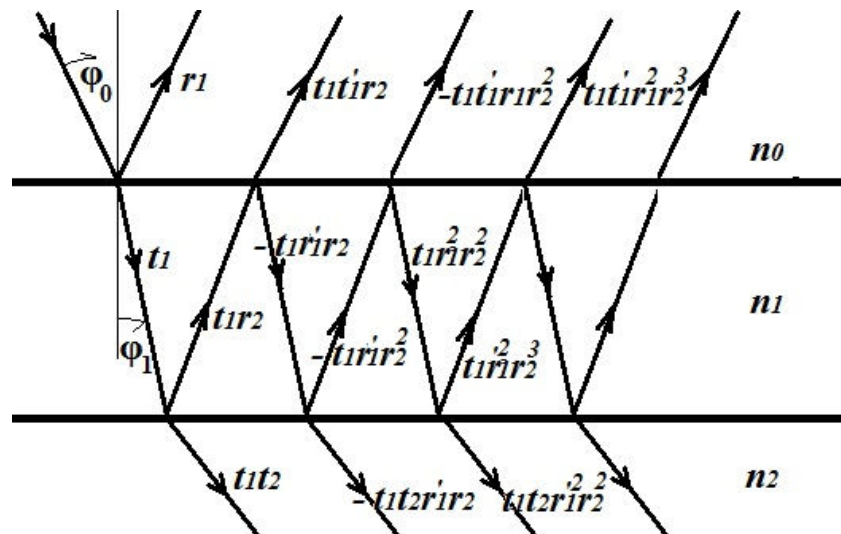


Figure III.5: Représentation du chemin optique.

III.2.2.2.3.1 Méthode de sommation

Les amplitudes des faisceaux réfléchis successivement dans le milieu n_0 sont donnés par :

$$r_1, t_1 t_1' r_2, -t_1 t_1' r_1 r_2^2, t_1 t_1' r_1^2 r_2^3, \dots$$

et celles des faisceaux transmis successivement par:

$$t_1 t_2, -t_1 t_2 r_1' r_2, t_1 t_2 r_1'^2 r_2^2, \dots$$

On désigne par δ_1 , le changement de phase d'un faisceau qui traverse la couche.

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos(\varphi_1)$$

L'amplitude totale réfléchie est donnée par :

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots$$

$$R = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}}$$

A partir de la définition des coefficients de Fresnel, on a:

$$t_1 t_1' = 1 - r_1^2$$

Ce qui donne :

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}}$$

L'amplitude totale transmise est donnée par:

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1' r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1'^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} + \dots$$

$$T = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}}$$

Les coefficients de réflexion et de transmission sont donnés par les expressions :

$$R = RR^* = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2}$$

$$T = TT^* = \frac{n_2}{n_0} \times \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2}$$

En incidence normale,

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}; \quad t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1}$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}; \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}$$

R et T s'écrivent alors

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)}$$

$$T = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)}$$

III.2.2.2.3.2 Méthode utilisant les amplitudes :

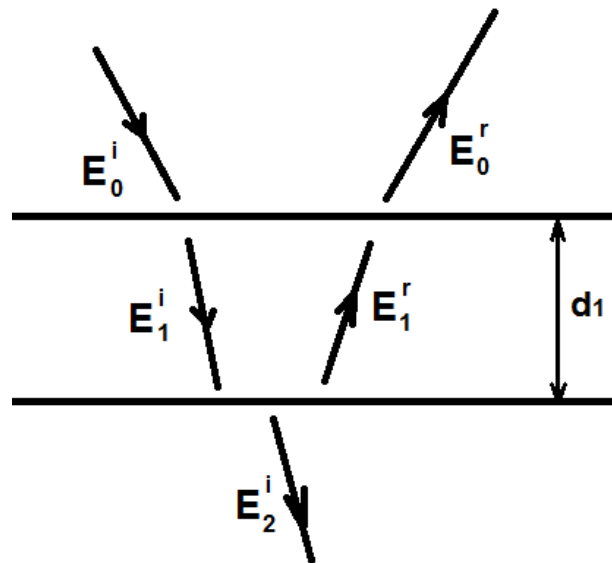


Figure III.6: Représentation des amplitudes du vecteur champ électrique.

On considère une onde incidente sur une couche d'indice n_1 d'épaisseur d_1 comprise entre deux milieux d'indices n_0 et n_2 . Les amplitudes incidente et réfléchie du vecteur champ électrique à la surface de la couche sont désignées par E_0^i et E_0^r .

A l'intérieur de la couche, les amplitudes transmise et réfléchie sont désignées par E_1^i et E_1^r .

Dans le milieu d'indice n_2 l'amplitude transmise est désignée par E_2^i .

Le plan d'incidence est défini par xoz et le point d'indice par $z=0$ à l'interface n_0/n_1 . L'axe z est perpendiculaire au plan de la couche.

On désigne par x_m la quantité $2\pi n_m \cos(\varphi_m) / \lambda$ relative à chaque milieu.

Les composantes de \vec{E} et \vec{H} suivant les directions x et y sont données par les expressions ci-dessous dans chaque milieu.

$$\begin{aligned} E_{ox} &= (E_{op}^i e^{-ix_0z} + E_{op}^r e^{ix_0z}) \cos(\varphi_0) \\ E_{oy} &= (E_{os}^i e^{-ix_0z} + E_{os}^r e^{ix_0z}) \\ H_{ox} &= (-E_{os}^i e^{-ix_0z} + E_{os}^r e^{ix_0z}) n_0 \cos(\varphi_0) \\ H_{oy} &= (E_{op}^i e^{-ix_0z} - E_{op}^r e^{ix_0z}) n_0 \end{aligned}$$

pour le milieu d'indice n_0 .

Pour le milieu (la couche) d'indice n_1 , on a :

$$\begin{aligned} E_{1x} &= (E_{1p}^i e^{-ix_1z} + E_{1p}^r e^{ix_1z}) \cos(\varphi_1) \\ E_{1y} &= (E_{1s}^i e^{-ix_1z} + E_{1s}^r e^{ix_1z}) \\ H_{1x} &= (-E_{1s}^i e^{-ix_1z} + E_{1s}^r e^{ix_1z}) n_1 \cos(\varphi_1) \\ H_{1y} &= (E_{1p}^i e^{-ix_1z} - E_{1p}^r e^{ix_1z}) n_1 \end{aligned}$$

Et enfin pour le milieu d'indice n_2 , les expressions sont les suivantes :

$$\begin{aligned} E_{2x} &= E_{2p}^i e^{-ix_2z} \cos(\varphi_2) \\ E_{2y} &= E_{2s}^i e^{-ix_2z} \\ H_{2x} &= -E_{2s}^i e^{-ix_2z} n_2 \cos(\varphi_2) \\ H_{2y} &= E_{2p}^i e^{-ix_2z} n_2 \end{aligned}$$

Aux interfaces n_0/n_1 et n_1/n_2 , $z = 0$ et $z = d_1$

En appliquant les conditions aux limites (conservation des composantes

tangentes de \vec{E} et \vec{H}), il vient :

$$\begin{aligned}(E_{op}^i + E_{op}^r) \cos(\varphi_0) &= (E_{1p}^i + E_{1p}^r) \cos(\varphi_1) \\ (E_{op}^i - E_{op}^r) n_0 &= (E_{1p}^i - E_{1p}^r) n_1 \\ (E_{os}^i + E_{os}^r) &= (E_{1s}^i + E_{1s}^r) \\ (-E_{os}^i + E_{os}^r) n_0 \cos(\varphi_0) &= (-E_{1s}^i + E_{1s}^r) n_1 \cos(\varphi_1)\end{aligned}$$

Pour l'interface n_0/n_1 .

Et

$$\begin{aligned}(E_{1p}^i e^{-ix_1 d_1} + E_{1p}^r e^{ix_1 d_1}) \cos(\varphi_1) &= E_{2p}^i e^{-ix_2 d_1} \cos(\varphi_2) \\ (E_{1p}^i e^{-ix_1 d_1} - E_{1p}^r e^{ix_1 d_1}) n_1 &= E_{2p}^i e^{-ix_2 d_1} n_2 \\ (E_{1s}^i e^{-ix_1 d_1} + E_{1s}^r e^{ix_1 d_1}) &= E_{2s}^i e^{-ix_2 d_1} \\ (-E_{1s}^i e^{-ix_1 d_1} + E_{1s}^r e^{ix_1 d_1}) n_1 \cos(\varphi_1) &= -E_{2s}^i e^{-ix_2 d_1} n_2 \cos(\varphi_2)\end{aligned}$$

Pour l'interface n_1/n_2 .

En incidence normale, $\cos(\varphi_0) = \cos(\varphi_1) = \cos(\varphi_2) = 1$.

Les expressions précédentes deviennent :

$$\begin{aligned}(E_{op}^i + E_{op}^r) &= (E_{1p}^i + E_{1p}^r) \\ (E_{op}^i - E_{op}^r) n_0 &= (E_{1p}^i - E_{1p}^r) n_1 \\ (E_{os}^i + E_{os}^r) &= (E_{1s}^i + E_{1s}^r) \\ (-E_{os}^i + E_{os}^r) n_0 &= (-E_{1s}^i + E_{1s}^r) n_1 \\ (E_{1p}^i e^{-ix_1 d_1} + E_{1p}^r e^{ix_1 d_1}) &= E_{2p}^i e^{-ix_2 d_1} \\ (E_{1p}^i e^{-ix_1 d_1} - E_{1p}^r e^{ix_1 d_1}) n_1 &= E_{2p}^i e^{-ix_2 d_1} n_2 \\ (E_{1s}^i e^{-ix_1 d_1} + E_{1s}^r e^{ix_1 d_1}) &= E_{2s}^i e^{-ix_2 d_1} \\ (-E_{1s}^i e^{-ix_1 d_1} + E_{1s}^r e^{ix_1 d_1}) n_1 &= -E_{2s}^i e^{-ix_2 d_1} n_2\end{aligned}$$

Ces expressions dans le plan parallèle (p) sont identiques à celles dans le plan perpendiculaire (s) au plan d'incidence. On peut donc supprimer les indices (s) et (p).

Les expressions ci-dessus deviennent alors:

$$\begin{aligned}E_o^i + E_o^r &= E_1^i + E_1^r \\ E_o^i - E_o^r &= \frac{n_1}{n_0} (E_1^i - E_1^r)\end{aligned}$$

D'où l'on tire:

$$E_0^i = \frac{1}{t_1} E_1^i + \frac{r_1}{t_1} E_1^r$$

$$E_0^r = \frac{r_1}{t_1} E_1^i + \frac{1}{t_1} E_1^r$$

Pour l'interface n_0/n_1 .

Pour l'interface n_1/n_2 , on a :

$$(E_1^i e^{-ix_1 d_1} + E_1^r e^{ix_1 d_1}) = E_2^i e^{-ix_2 d_1}$$

$$(E_1^i e^{-ix_1 d_1} - E_1^r e^{ix_1 d_1}) = \frac{n_2}{n_1} E_2^i e^{-ix_2 d_1}$$

D'où

$$E_1^i e^{-ix_1 d_1} = \frac{1}{t_2} E_2^i e^{-ix_2 d_1}$$

$$E_1^r e^{+ix_1 d_1} = \frac{r_2}{t_2} E_2^i e^{-ix_2 d_1}$$

En considérant les expressions

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}}, \quad T = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}}, \quad \text{avec} \quad \delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos(\varphi_1),$$

On désigne par δ_1 , le changement de phase d'un faisceau qui traverse la couche.

On peut écrire que :

$$E_0^r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} E_0^i$$

$$E_2^i e^{-ix_2 d_1} = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} E_0^i$$

III.2.2.2.3.3 Réflexion à la surface d'un milieu absorbant

A partir des expressions définies dans le cas de milieu transparent, on remplace n par $N = n - ik$ (quantité complexe) tenir compte de l'absorption du milieu.

La loi de Descartes donne $\sin(\varphi_1) = \frac{n_0 \sin(\varphi_0)}{n_1 - ik_1}$.

φ_1 est donc une quantité complexe qui ne représente plus l'angle de réfraction sauf dans le seul cas où $\varphi_1 = \varphi_0 = 0$ (incidence normale). Pour $\varphi_1 = \varphi_0 = 0$, les coefficients de réflexion de Fresnel deviennent

$$r_{1p} = r_{1s} = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1}.$$

Les coefficients de réflexion deviennent alors:

$$R = R_p = R_s = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}.$$

III.2.2.2.4 Modèle pour la détermination de l'épaisseur, l'indice de réfraction et l'irrégularité de l'épaisseur

Plusieurs méthodes ont été proposées dans les dernières décennies pour déterminer les paramètres optiques des couches minces à partir des données de transmission [6,7], au lieu d'utiliser les données de transmission et de réflexion. Cela est due à la simplicité de la calibration du spectrophotomètre, qui donne des résultats expérimentaux précis. L'une des méthodes simples a été introduite par Swanepoel [6], qui utilise l'enveloppe de transmission pour résoudre l'équation analytiquement, pour l'épaisseur et l'indice de réfraction.

Cependant, l'inclusion de la variation de l'épaisseur dans sa formule [8] nécessite une solution numérique pour chaque point des donné. Une autre méthode intéressante proposer par Cisneros [9,10] pour une couche homogène en incluant les effets du substrat et résoudre une équation numérique pour les paramètres optiques. Ici on représente une approche simple pour la détermination de l'épaisseur, l'irrégularité de l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour les couches minces semiconducteurs.

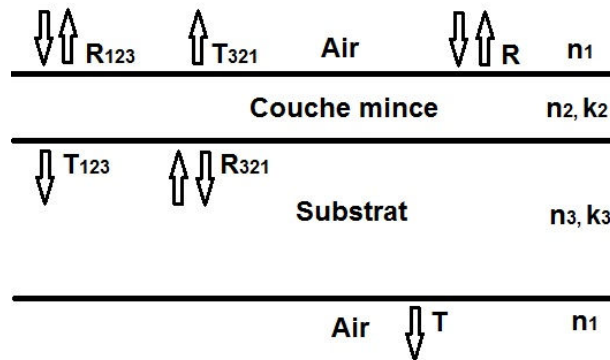


Figure III.7: Paramètres optiques et les directions de la transmittance et la réflectance.

III.2.2.2.5 Contexte théorique :

L'expression de la transmittance, incluant la réflexion de la seconde interface du substrat et l'effet du substrat fini, qui est valable pour le milieu transparent ainsi qu'un substrat faiblement absorbant [9] est :

$$T = \frac{(1-\rho)T_{123}U}{1-\rho R_{321}U^2}, \quad (III.1)$$

$$R_{321} = r_{321}r_{321}^*, \quad (III.2)$$

$$T_{123} = \left(\frac{n_3}{n_1}\right)t_{123}t_{123}^*, \quad (III.3)$$

où r_{321} et t_{123} sont les amplitudes du champ électrique des ondes réfléchies et transmises dans les directions 321 et 123 respectivement (illustrée dans la fig.

III.7 Ces paramètres sont donnés par :

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}\exp(i\psi/2)}{1+r_{12}r_{23}\exp(i\psi)}, \quad (III.4)$$

$$r_{321} = \frac{r_{32}+r_{21}\exp(i\psi)}{1+r_{32}r_{21}\exp(i\psi)}, \quad (III.5)$$

ici r_{ij} et t_{ij} sont des coefficients de Fresnel des ondes réfléchies et transmises dans des régions différentes [5-9] et ils sont exprimés comme :

$$r_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j}, \quad t_{ij} = \frac{2N_i}{N_i + N_j}. \quad (III.6)$$

L'indice de réfraction complexe est : $N_i = n_i + ik_i$,

où n_i est la partie réelle et k_i est la partie imaginaire (le coefficient d'extinction) de l'indice de réfraction complexe de l'air (n_1, k_1), la couche (n_2, k_2) et le substrat (n_3, k_3). Ψ est la différence de phase de l'onde entre deux interfaces.

$$\psi = \frac{4\pi N_2 d}{\lambda} = \frac{4\pi n_2 d}{\lambda} + i \frac{4\pi k_2 d}{\lambda} = \phi + i\alpha d,$$

où d est l'épaisseur de la couche, λ est la longueur d'onde, α est le coefficient d'absorption et ϕ est l'angle de phase.

Le coefficient modifié de Fresnel des ondes réfléchies et transmises à la surface du film rugueux [11], interfaces (1-2), où la hauteur (r.m.s) de l'irrégularité de surface $\sigma \ll \lambda$, sont :

$$r'_{12} = r_{12} \exp\left(-2n_1^2 \left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right) = \eta r_{12}, \quad (III.7)$$

$$r'_{21} = r_{21} \exp\left(-2n_2^2 \left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right) = \beta r_{21}, \quad (III.8)$$

$$t'_{12} = t_{12} \exp\left(-\frac{(n_1 - n_2)^2}{2} \times \left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right) = \gamma t_{12}, \quad (III.9).$$

La substitution des équations (III.4)-(III.11) dans l'équation (III.3) et de procéder à des calculs prudents et longs entrainera a une expression de la transmittance, sous la forme suivante :

$$T = \frac{A_1 \exp(\alpha d)}{B_1 \exp(2\alpha d) + C_1 \exp(\alpha d) + D_1} \times \frac{B_2 \exp(2\alpha d) + C_2 \exp(\alpha d) + D_2}{B_2 \exp(2\alpha d) + C_3 \exp(\alpha d) + D_3}, \quad (III.10)$$

où

$$A_1 = \gamma^2 [16n_1 n_3 (1 - \rho) (n_2^2 + k_2^2) U], \quad B_1 = st - \rho s v U^2, \quad B_2 = st,$$

$$C_1 = \beta \{ [2(4n_3 k_2^2 - ZY) \cos \phi + 4k_2 (n_3 Y + Z) \sin \phi] - \rho U^2 [4K_2 (Z - n_3 Y) \sin \phi - 2(ZY + 4n_3 k_2^2) \cos \phi] \}$$

$$C_2 = \beta \{ [2(4n_3 k_2^2 - ZY) \cos \phi + 4k_2 (n_3 Y + Z) \sin \phi] \},$$

$$C_3 = \eta \{ [2(4n_3 k_2^2 - ZY) \cos \phi + 4k_2 (n_3 Y + Z) \sin \phi] \},$$

$$D_1 = \beta^2 (uv - \rho t u U^2), \quad D_2 = \beta^2 uv, \quad u = (n_1 - n_2)^2 + k_2^2, \quad v = (n_2 - n_3)^2 + k_2^2,$$

$$s = (n_1 + n_2)^2 + k_2^2, \quad t = (n_2 + n_3)^2 + k_2^2, \quad Y = n_2^2 - n_1^2 + k_2^2, \quad Z = n_2^2 - n_3^2 + k_2^2,$$

$$\rho = \frac{(n_1 - n_3)^2 + k_3^2}{(n_1 + n_3)^2 + k_3^2}, \quad n_3 = n_1 \left(\frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \right),$$

$$U^{-1} = \frac{(1 - \rho)^2}{2T_s} + \left(\frac{(1 - \rho)^4}{4T_s} + \rho^2 \right)^{1/2}, \quad U = \exp(-\alpha_s d_s),$$

où T_s est la transmittance du substrat et, pour un substrat transparent $U=1$ et $k_3=0$.

III.2.2.2.5.1 Résolution de : d , σ , n et α

Dans la région transparente les spectres de transmission maximale et minimale se produisent à [6-12] $\phi = m\pi$, où $m = 1, 2, \dots$

$$4\pi nd / \lambda_m = m\pi. \quad (III.11)$$

Pour $n_2 > n_3$, m est pair a la transmission maximale et impair a la transmission minimale. L'eq. (III.13) peut être écrite comme:

$$n_2(m, \lambda) = \frac{m\lambda}{4d}, \quad (III.12)$$

On peut calculer l'ordre des franges d'interférences m on supposant que l'indice de réfraction varie lentement avec la longueur d'onde [9,10] dans cette région de telle sorte

$$(m-1)\lambda_{m-1} \approx m\lambda_m \approx (m+1)\lambda_{m+1} \rightarrow m \cong \frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_m} \cong \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}. \quad (III.13)$$

En utilisant les conditions de m est pair dans le max et impaire dans le min, sa sera facile de trouver la valeur de m . Dans certain cas, dont les quels il n'est pas facile de déterminer la valeur de m , par exemple, dans les couches épaisses, on peut utiliser le modèle de la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde [6,8,13] de la façon suivante :

$$n = n_0 + \frac{g}{\lambda^2}, \quad (III.14)$$

où n_0 et g sont des constantes, et l'eq. (III.12) peut être écrite de la façon suivante :

$$4dn_m = m\lambda_m, \quad 4dn_{m+1} = (m+1)\lambda_{m+1}, \quad 4dn_{m-1} = (m-1)\lambda_{m-1}. \quad (III.15)$$

Substituant l'eq. (III.16) dans l'eq. (III.17) et la solution pour m donne

$$m \cong \frac{\lambda_{m-1}^3 \lambda_{m+1}^2 + \lambda_{m-1}^3 \lambda_{m+1}^3 - \lambda_{m-1}^3 \lambda_m^2 - \lambda_{m+1}^3 \lambda_m^2}{(\lambda_{m+1} - \lambda_m)(\lambda_{m-1}^3 \lambda_{m+1} - \lambda_{m-1}^2 \lambda_{m+1}^2 + \lambda_{m-1}^3 \lambda_{m+1} - \lambda_{m-1}^2 \lambda_{m+1} \lambda_m - \lambda_{m-1}^2 \lambda_m^2 + \lambda_{m+1}^2 \lambda_m^2)}. \quad (III.16)$$

Ensuite m pourrait être énuméré pour tous le spectre où les franges d'interférences apparaissent. Connaissant la valeur de m , l'indice de réfraction de la couche (n_2) dans l'eq. (III.12) est remplacé par :

$$n_2(m, \lambda) = \frac{m\lambda_m}{4d}. \quad (III.17)$$

La substitution de l'éq. (III,19) dans l'éq. (III,12) et l'ajustement de $k_2=0$ donne deux équations T_M (pour m pair $\rightarrow \cos(\phi)=1$) et T_m (pour m impaire $\rightarrow \cos(\phi)=-1$). Nous avons résolu ces deux équations en minimisant Δ , où :

$$\Delta = (T_m - T_{me})^2 + (T_M - T_{Me})^2. \quad (III.18)$$

T_{Me} et T_{me} sont les données de la transmittance expérimentale dans le max et le min respectivement. La solution de l'éq (III.20) pour une min et un max consécutif donne la valeur de " d " et " σ ". Ensuite, l'indice de réfraction peut être calculé à partir de l'éq (III.19) pour tous les maximums et les minimums. Cette équation est validée pour les films absorbants où la valeur de m pourrait être nettement définie [9]. Le fittage des valeurs de l'indice de réfraction des modèles connus donne les valeurs de l'indice de réfraction pour le spectre entier. Connaissant les valeurs de d , σ et n_2 , l'éq. (III.12) pourrait être résolue pour k_2 , par minimisation Δ_1

$$\Delta_1 = (T(k) - T_e)^2. \quad (III.19)$$

Ici $T(k)$ est la formule de transmittance (III.12) et T_e est la valeur expérimentale de la transmittance.

III.2.2.2.5.2 Équation de Sellmeier

En optique, l'équation de Sellmeier est une relation empirique entre l'indice de réfraction n et la longueur d'onde λ pour un milieu transparent donné. La forme habituelle de cette équation pour les verres est:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3}$$

où $B_{1,2,3}$ et $C_{1,2,3}$ sont les coefficients de Sellmeier déterminés expérimentalement. Ces coefficients sont généralement déterminés pour λ mesuré en nanomètre. λ est la longueur d'onde dans le vide et non pas celle dans le milieu d'intérêt, qui est $\lambda/n(\lambda)$.

Cette équation est utilisée pour déterminer la dispersion de la lumière dans un milieu réfringent. Une différente forme de l'équation est parfois utilisée pour certains types de matériaux, par exemple les cristaux.

Cette équation a été trouvée en 1871 par W. Sellmeier, et était un développement du travail de Augustin Cauchy sur l'équation de Cauchy pour modéliser la dispersion.

Les coefficients de Sellmeier pour plusieurs verres optiques communs peuvent être trouvés dans le catalogue de Schott. Dans sa forme la plus générale, l'équation de Sellmeier est:

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i}$$

où chaque terme de la somme représente une résonance d'absorption de force B_i à la longueur d'onde $\sqrt{C_i}$. Par exemple, les coefficients pour le BK7 ci-dessous correspondent à deux résonance d'absorption dans l'ultraviolet, est une dans l'infrarouge. Près de chaque pic d'absorption, l'équation donne la valeur non-physique de $n = \pm \infty$, et un modèle de dispersion plus précis, tel que le modèle de dispersion d'Helmoltz, est requis pour décrire adéquatement ces régions.

Aux longues longueurs d'ondes loin des pics d'absorption, la valeur de n tend vers :

$$n \approx \sqrt{1 + \sum_i B_i} \approx \sqrt{\varepsilon_r}$$

où ε_r est la constante diélectrique relative du milieu.

L'équation de Sellmeier peut également prendre la forme :

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2}$$

où le coefficient A est une approximation de la contribution de l'absorption des courtes longueurs d'ondes (par exemple, ultraviolet) à l'indice de réfraction dans les longueurs d'ondes plus grandes.

L'indice de réfraction peut être donné pour un certain nombre de longueurs d'onde, ou décrit par une équation couvrant la gamme de longueurs d'onde d'intérêt. Bien qu'il existe un certain nombre d'expressions pour la longueur d'onde et l'indice de réfraction, le plus couramment utilisés est la formule de dispersion de Cauchy, ou

$$n = a + b\lambda^{-2} + c\lambda^{-4}$$

où a , b , et c sont des constantes provenant d'un meilleur ajustement des données sur cette expression, et les variations de la formule de dispersion de Sellmeier, qui est souvent simplifiées à l'expression

$$n^2 = A_0 + A_1\lambda^2 + A_2\lambda^{-2} + A_3\lambda^4 + A_4\lambda^{-6} + A_5\lambda^8$$

où les six constantes A_n sont tabulées. La formule de dispersion de Cauchy est précise à $\approx 10^{-4}$, tandis que la formule modifiée de dispersion de Sellmeier est précise à $\approx 3 \times 10^{-6}$. La validité de cette dernière expression peut être étendue plus loin dans l'ultraviolet par l'ajout d'un terme de λ^{-10} et dans l'infrarouge par l'ajout d'un terme de λ^4 .

Dans notre étude la formule de dispersion de Sellmeier utilisée est la suivante:

$$n^2 = 1 + A_1\lambda^2 + A_2\lambda^4 + A_3\lambda^{-2} + A_4\lambda^{-4} + A_5\lambda^{-6} + A_6\lambda^{-8} + A_7\lambda^{-10} + \frac{(F^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - G^2}.$$

III.2.2.2.5.3 Discussions et commentaires

1- La formule inclue la majorité des paramètres de la couche et du substrat qui affectent le spectre de transmission, ces paramètres sont donnés sous une forme simplifiée.

2- Les valeurs de l'ordre des franges d'interférence m pour les couches minces d'épaisseur moins de 2000 nm, pourrait être tout simplement déterminées en utilisant la relation (III.15) par l'approximation des valeurs obtenues à l'entier pair le plus proche pour les maximums et l'entier impair pour les minimums. Pour les couches épaisses où les franges d'interférences sont proches, la relation (III.18) pourrait être utilisée.

3- L'épaisseur, l'irrégularité d'épaisseur, et l'indice de réfraction des films (qui ont une bonne précision) pourrait être calculés par une solution simple d'une équation numérique.

4- Les valeurs calculées du coefficient d'absorption de la couche dans la région d'absorption, où les franges d'interférence n'existent plus, dépendent de la sélection du model pour l'indice de réfraction tandis que dans la région transparente il est calculé par l'utilisation des valeurs de l'indice de réfraction calculées dans cette région.

5- La simulation d'un model théorique testé prouve qu'il n'ya pas d'erreur significatif due à l'approximation utilisée en considérant $k=0$ dans la région transparente m et exactement entier pair pour les longueurs d'onde en dessous de 1000 nm (mais pas dans les faibles longueurs d'onde où l'absorption est très élevée).

III.2.2.2.6 Méthodes approximatives

Dans l'eq. (III.12) la formule de la transmittance inclue la majorité des paramètres qui pourraient affecter la transmission de la lumière à partir d'une couche mince sur un substrat partiellement transparent (ie, l'absorption de la lumière par la couche et le substrat, l'irrégularité de la surface de la couche , la réflexion du coté arrière du substrat, etc...) dans le cas d'une surface lisse l'irrégularité de l'épaisseur est ignorée ($\sigma \approx 0$), l'eq. (III.12) devient :

$$T = \frac{A \exp(\alpha d)}{B \exp(2\alpha d) + C \exp(\alpha d) + D}, \quad (III.23)$$

où

$$A = 16n_1n_3(1-\rho)(n_2^2 + k_2^2)U, \quad B = st - \rho s v U^2,$$

$$C = \left\{ \left[2(4n_3k_2^2 - ZY)\cos\phi + 4k_2(n_3Y + Z)\sin\phi \right] - \rho U^2 \left[4K_2(Z - n_3Y)\sin\phi - 2(ZY + 4n_3k_2^2)\cos\phi \right] \right\}$$

$$D = uv - \rho tu U^2, \quad u = (n_1 - n_2)^2 + k_2^2, \quad v = (n_2 - n_3)^2 + k_2^2,$$

$$s = (n_1 + n_2)^2 + k_2^2, \quad t = (n_2 + n_3)^2 + k_2^2, \quad Y = n_2^2 - n_1^2 + k_2^2, \quad Z = n_2^2 - n_3^2 + k_2^2,$$

$$\rho = \frac{(n_1 - n_3)^2 + k_3^2}{(n_1 + n_3)^2 + k_3^2}, \quad n_3 = n_1 \left(\frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \right),$$

$$U^{-1} = \frac{(1-\rho)^2}{2T_s} + \left(\frac{(1-\rho)^4}{4T_s} + \rho^2 \right)^{1/2}, \quad U = \exp(-\alpha_s d_s).$$

L'équation ci-dessus a été calculée par Cisneros [8] et utilisée dans sa méthode pour trouver la solution numérique des constantes optiques. Dans le cas des substrats transparents (i, e $k_2=0$, $U=1$) l'eq. (III 21) pourrait être écrite (après le réarrangement des termes) comme :

$$T = \frac{\dot{A}x}{\dot{B} - \dot{C} + \dot{D}x^2}, \quad (III.24)$$

où

$$\begin{aligned} \dot{A} &= 16n_s (n^2 + k^2), & \dot{B} &= [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+n_s^2) + k^2], \\ \dot{C} &= [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)]2\cos(\varphi) - k[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin(\varphi) \\ \dot{D} &= [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-n_s^2) + k^2], \\ \varphi &= 4\pi nd / \lambda, & x &= \exp(-\alpha d), & \alpha &= 4\pi k / \lambda. \end{aligned}$$

Ici n , d , k sont l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche. Et n_s est l'indice de réfraction du substrat. Pour $k^2 \ll n^2$, qui est le cas des films semiconducteurs étudiés, l'eq. (III.22) devient :

$$T = \frac{\ddot{A}x}{\ddot{B} - \ddot{C} + \ddot{D}x^2}, \quad (III.25)$$

où

$$\begin{aligned} \ddot{A} &= 16n^2n_s, & \ddot{B} &= (n+1)^3(n+n_s^2), & \ddot{C} &= 2(n^2 - 1)(n^2 - n_s^2)\cos(\varphi), \\ \ddot{D} &= (n-1)^3(n-n_s^2), & \varphi &= 4\pi nd / \lambda, & x &= \exp(-\alpha d), & \alpha &= 4\pi k / \lambda. \end{aligned}$$

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisé pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, microstructurales et optiques des films élaborés.

PARTIE II :

Discussion des résultats obtenus

CHAPITRE IV
DEPOTS DES FILMS DE ZNO,
 $\text{ZN}_{(1-x)} \text{CO}_x\text{O}$

Introduction

Dans ce chapitre, des couches minces de ZnO dopés cobalt ont été déposées par la technique de spray ultrasonique, à partir d'une solution d'acétate de Zinc avec une concentration de 0.1 mol/l, sur des substrats en verre.

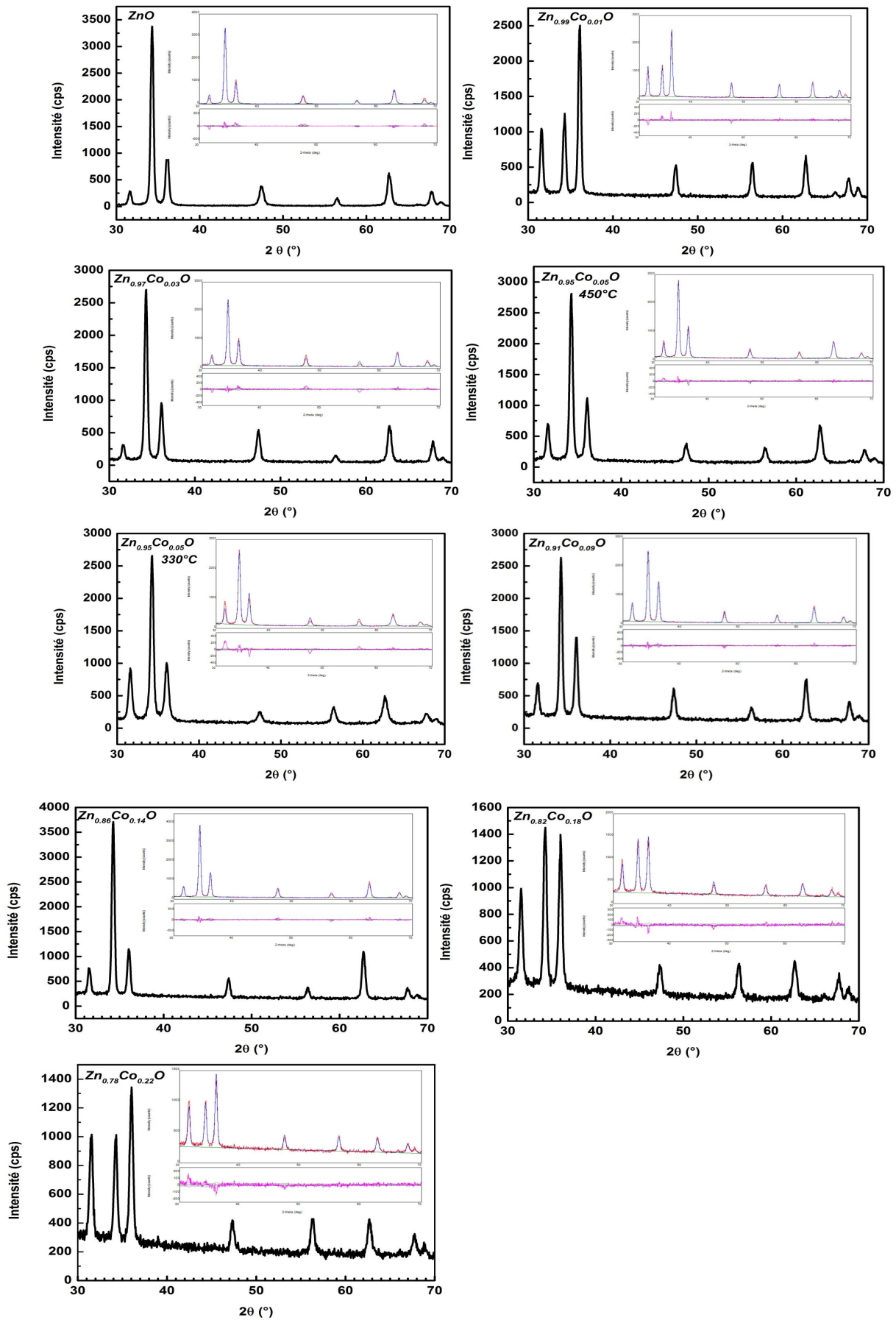
L'objectif visé dans ce travail consiste à étudier l'effet du taux du dopage par le cobalt sur les propriétés structurales et optiques des films de ZnO:Co.

IV.1 Série de films de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO [x=1%, 3%, 5%, 9%, 14%, 18% et 22%]

IV.1.1 Structure et analyse de la microstructure

IV.1.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

La température du substrat dans cette partie est fixée à 450 °C. La concentration du cobalt dans les films étudiés varie entre 0 et 22 %at. Nous rapportons sur la figure IV.1 les spectres DRX relatifs à une série de couches ZnO non dopé et dopées cobalt (CZO) déposées sur des substrats de verre. Il est clair de constater que dans tous les spectres, quatre pics de diffraction sont enregistrés pour des angles 2θ égaux à 31, 34, 36 et 47 ° correspondant respectivement aux plans cristallographiques d'indices (hkl) : (100), (002), (101) et (102) de la structure hexagonale würtzite du ZnO (JCPDS 00-036-1451) [1]. Cette structure est confirmée par la présence de l'orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique (c) dans la plupart des échantillons. Des résultats similaires aux notre, où les films sont orientés avec le paramètre (c) perpendiculaire au plan du substrat, ont été observés par d'autres équipes de recherche sur des systèmes analogues [2,3].



Chapitre IV Dépôts de films minces de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO

Figure IV. 1: Courbe d'affinement Rietveld des spectres de diffraction DRX de composition Zn_{1-x}Co_xO, avec (a) ZnO; (b) Zn_{0.99}Co_{0.01}O; (c) Zn_{0.97}Co_{0.03}O; (d) Zn_{0.95}Co_{0.05}O (T_s=330°C); (e) Zn_{0.95}Co_{0.05}O (T_s=450°C); (f) Zn_{0.91}Co_{0.09}O; (g) Zn_{0.86}Co_{0.14}O; (h) Zn_{0.82}Co_{0.18}O; (i) Zn_{0.78}Co_{0.22}O. La ligne bleu représente le modèle calculé; ligne rouge : données expérimentales; ligne orange (vers le bas): la différence entre les données expérimentales et le modèle calculé.

Les analyses qualitatives et quantitatives de la phase ont été réalisées en utilisant le logiciel PDXL (Integrated X-ray powder diffraction software). Les deux paramètres de maille (*a* et *c*) ainsi que des paramètres relatives à la microstructure (taille des cristallites et Microcontraintes) obtenus par un fit des spectres expérimentaux sont reportés dans le tableau IV.1.

Composition T _s = 450°C	Taille des cristallites (nm)	Microcontraintes (%)	Paramètres de maille (Å)	Affinements				
				Rwp(%)	Rp (%)	Re(%)	S	X ²
ZnO	25	0.266	3.2542 (5) 5.2129 (7)	16.87	11.84	8.93	1.71	2.92
Zn _{0.99} Co _{0.01} O	21	0.096	3.2577 (3) 5.2124 (6)	9.21	7.37	7.55	1.21	1.48
Zn _{0.97} Co _{0.03} O	35	0.230	3.2594 (8) 5.2172 (10)	8.23	6.28	5.40	1.52	2.32
Zn _{0.95} Co _{0.05} O T _s = 330°C	30	0.538	3.2569 (8) 5.2174 (12)	14.05	10.44	7.55	1.86	3.45
Zn _{0.95} Co _{0.05} O T _s = 450°C	23	0.289	3.2572 (4) 5.2162 (7)	9.58	7.41	7.63	1.25	1.57
Zn _{0.91} Co _{0.09} O	22	0.131	3.2613 (4) 5.2172 (6)	8.55	6.64	6.76	1.26	1.59
Zn _{0.86} Co _{0.14} O	25	0.143	3.2605 (4) 5.2148 (6)	8.94	6.99	6.15	1.45	2.11
Zn _{0.82} Co _{0.18} O	18	0.147	3.2689 (7) 5.2230 (11)	8.40	6.72	6.18	1.36	1.85
Zn _{0.78} Co _{0.22} O	18	0.142	3.2644 (7) 5.2167 (13)	8.02	6.55	6.12	1.31	1.71

Tableau IV.1: Paramètres d'affinement Rietveld des spectres de diffraction DRX.

Les affinements de Rietveld confirment la formation d'une unique phase pure de l'oxyde de zinc de structure hexagonale würtzite (groupe d'espace P63mc) pour toutes les compositions élaborées. Les valeurs des paramètres de maille du film mince ZnO non dopé sont inférieures à celles antérieurement rapportées dans la littérature; $a = 3.2542 \text{ \AA}$ et $c = 5.2129 \text{ \AA}$ comparées à $a = 3.2328 \text{ \AA}$ et $c = 5.1952 \text{ \AA}$ pour le film mince ZnO de 357 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de verre par pulvérisation pyrolytique (spray pyrolysis) à partir de l'acétate de zinc déshydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [4]. Cette différence pourrait être causée par la faible qualité du spectre de diffraction des rayons X. En outre, il est important de mentionner que l'enregistrement d'un diffractogramme DRX des couches minces en mode de poudre est sensible à l'épaisseur du film, peut entraîner une certaine tendance de la position des pics, conduisant ainsi à des valeurs erronées du paramètre de maille. Dans notre cas, les mesures ont été réalisées en utilisant le mode rasant convenable pour les films minces, où la position de l'échantillon est optimisée avant l'enregistrement du spectre.

Cas du dopage au cobalt

Les valeurs des paramètres de l'ajustement pour les couches Zn_{1-x}Co_xO (R_{wp} (%) le facteur du profil pondéré; R_p (%) le facteur du profil; R_{exp} (%) le facteur de fiabilité (reliability); $S = R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}}$ et $\chi^2 = S^2$ bon ajustement) indiquent un bon ajustement; voir Figure IV.1.

A l'aide des valeurs d'affinement Rietveld des spectres de diffraction des rayons X (DRX) représentés sur la figure IV.2 on a estimé les valeurs de la taille des cristallites, qui représente une variation de la taille de cristallite et le paramètre de maille en fonction du pourcentage de cobalt des films CZO. On remarque que les paramètres de maille augmentent pour atteindre ($a = 3.2689 \text{ \AA}$ et $c = 5.2230 \text{ \AA}$) pour un taux de dopage de (18 %at). L'évolution des paramètres de maille avec la teneur en Co, est plus complexe que prévu. Quatre facteurs doivent être pris en considération, que leurs effets se produisent simultanément:

- 1- Selon la loi de Vegard, il est prévu que les paramètres de maille seraient légèrement diminuer avec l'augmentation de teneur en Co puisque le rayon ionique du Co (0.58 \AA) est plus petite que celui du Zn (0.60 \AA);

2- selon l'effet de taille dans les nanomatériaux, il est attendu qu'avec la diminution de la taille des cristallites, la contraction du réseau est prévue [5];

3- Un grand désaccord de maille (mismatch) entre le substrat (verre) et le film mince déposé (ZnO) induit un certain stress dans ZnO et peut provoquer une certaine distorsion du réseau, les paramètres de maille ainsi peuvent varier en conséquence [6];

4- L'effet de la température de dépôt (450°C) sur la stoechiométrie, ce qui signifie qu'il y'a possibilité de création de lacunes O et / ou Zn, ainsi que O peut occuper des sites interstitiels [7]. Cela peut induire des changements d'anisotropie dans les paramètres de maille.

Le rayon ionique du Co²⁺ étant légèrement plus faible que celui du Zn²⁺, la loi de Végard prévoit une diminution des paramètres de maille, ce qui dans notre cas, ne s'applique pas. Cela indique que Zn²⁺ en coordination tétraédrique (0.60 Å) ne sont pas remplacés par Co²⁺ (0.58 Å) en coordination tétraédrique mais par Co divalent octaédrique dont le rayon ionique est entre 0.65 Å (bas spin) et 0.745 Å (haut spin) [8]. Pour Zn_{0.99}Co_{0.01}O couches minces, l'insertion de Co entraîne un élargissement de la maille dans le plan ($a=b= 3.2577$ Å) et une réduction de la maille hors du plan ($c=5.2124$ Å) le long de l'axe de croissance c . La taille moyenne des cristallites, donnée dans le tableau IV.1, diminue avec l'insertion de Co, ce qui suit la diminution du rayon ionique du Co²⁺ par rapport à celui de Zn²⁺. Une partie du Co semble donc bien insérée en position substitutionnelle du Zn. Par contre pour Zn_{0.97}Co_{0.03}O (T_S=450°C) et Zn_{0.95}Co_{0.05}O (T_S=330°C) cette tendance ne s'applique pas et pour Zn_{0.86}Co_{0.14}O même taille des cristallites que ZnO a été constatée.

IV.1.1.2 Observations morphologiques des films

Morphologie des films d'oxyde de zinc pur (ZnO)

Les figures (IV .1 et IV .2) montrent les observations à haute résolution obtenus au MEB à deux grossissements $\times 10000$ et $\times 20000$. La microstructure de ZnO caractérisée par la présence de nano-pétales émergents perpendiculairement à la surface du film .

Morphologie des films minces d'oxyde de zinc dopé Zn_{1-x}Co_xO [x=1%, 3%, 5%, 9%, 14%, 18% et 22%]

Les figures (IV. 1 et IV .2) montrent les images MEB obtenus à haute résolution en utilisant deux grossissements $\times 10000$ et $\times 20000$. Pour étudier l'effet du dopage en cobalt, les images MEB ont été comparés à ceux observés sur ZnO pur (figures IV.3a et IV. 4a). Cependant, contrairement aux données de diffraction des rayons X, la taille et la longueur des nano-pétales augmente avec le dopage du Co et atteint une longueur $1\mu\text{m}$ à 14%at (Zn_{0.86}Co_{0.14}O).

De plus une bonne concentration de nanoparticules ayant une morphologie sphériques de taille comprise entre 30 et 60 nm sont observée essentiellement pour des pourcentages de dopage allant de 3 à 14%. Les micrographies de haute résolution (figures IV.2c-f) révèlent que ces nano-grains uniformes sont des nanotubes (ou nanofil) qui cristallisent principalement dans la direction perpendiculaire de la surface du film.

Un petit nombre de nanotubes peuvent être observés également horizontalement à la surface du film. Nous notons également la présence de nanotiges dans ZnO (figures IV.2a). Certaines phases hexagonale (nanopétals / nanotiges) peut être observée, ce qui montre la présence de la structure cristalline de type wurtzite ZnO, ce qui en parfait accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

Une dégradation des propriétés cristallines est mise en évidence à un niveau plus élevé de dopage de 18% et 22%, ce qui signifie que les nanostructures changent de larges nanopétals à des nano-grains fins de taille réduite inférieures à 100 nm.

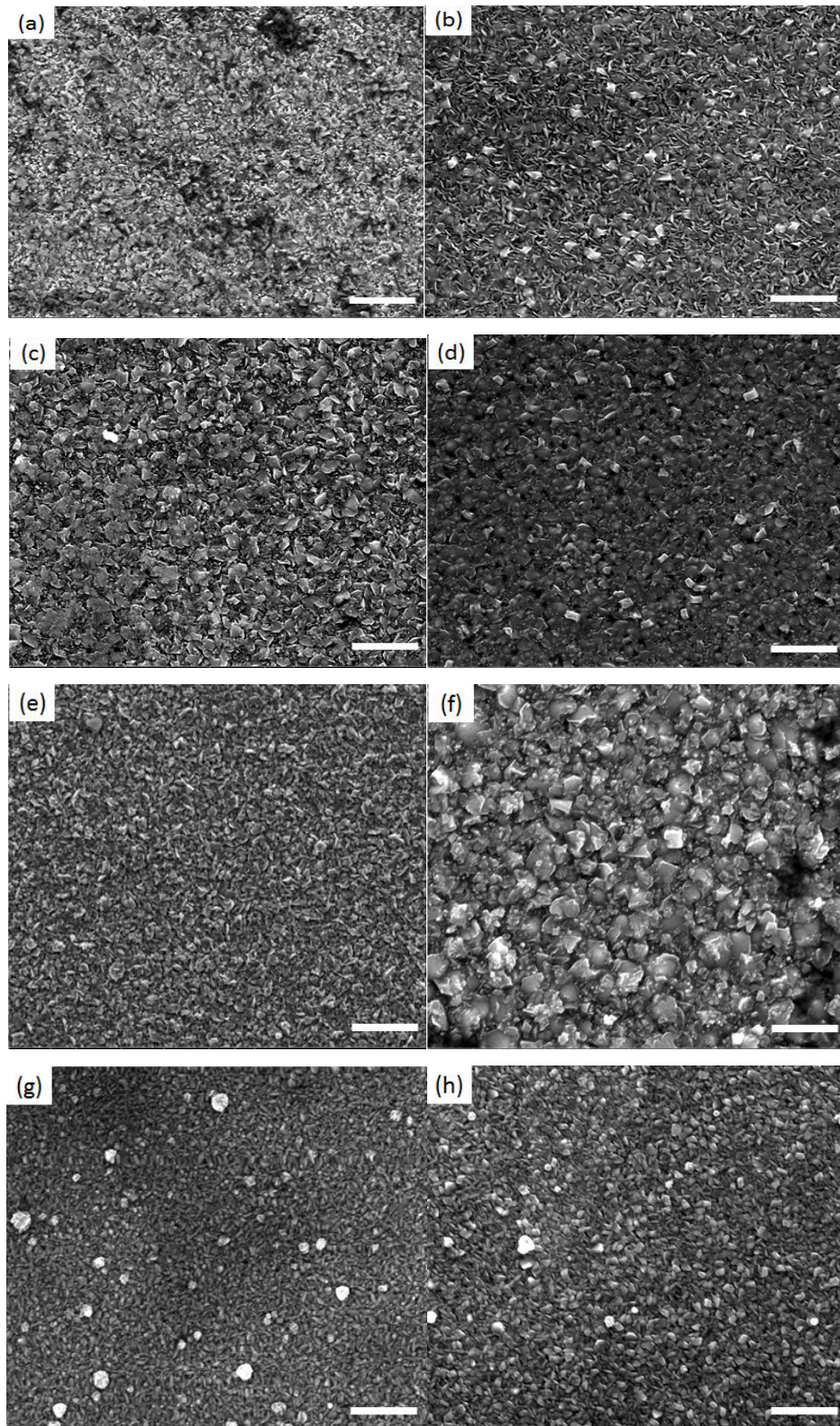


Figure IV.2: Image MEB à haute résolution obtenues dans les films (a) ZnO film pur et (b-g) Co-dopé Zn_{1-x}Co_xO. Les images b, c, d, e, f, g et h correspondent au taux de Co 1%, 3%, 5%, 9%, 14%, 18% et 22%, respectivement (grossissements $\times 10000$).

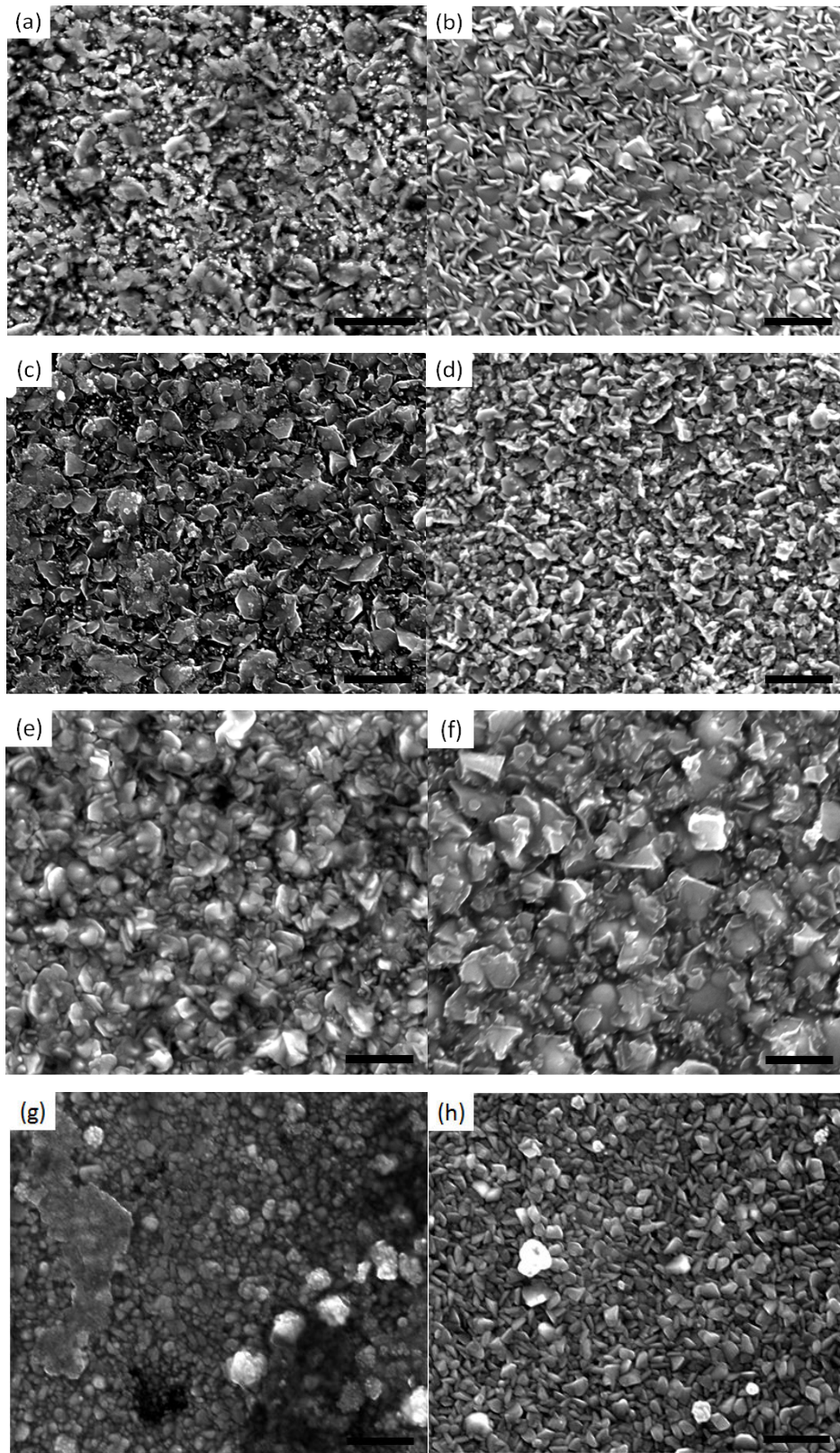


Figure IV.3: Image MEB à haute résolution obtenues dans les films (a) ZnO film pur et (b-g) Co-dopé Zn_{1-x}Co_xO. Les images b, c, d, e, f, g et h correspondent au taux de Co 1%, 3%, 5%, 9%, 14%, 18% and 22%, respectivement (grossissements $\times 20000$).

IV.1.1 .2 Analyse EDS

Pour un semiconducteur à large bande interdite avec une impureté magnétique, pour avoir des applications de semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), l'impureté doit être uniformément distribuée pour réaliser le ferromagnétisme inhérent dans le système. Quand les ions Co²⁺ sont substitués dans les sites Zn²⁺, ils ne contribuent pas à la densité de charge. Cependant, l'ion Co²⁺ a sept électrons dans l'état 3d. Le nombre impair d'électrons dans la couche la plus éloignée (la sous-couche 3d) produit des moments magnétiques avec le couplage spin-orbite. Lorsqu'un atome comporte plusieurs électrons, son moment magnétique \vec{M} est associé au moment cinétique total \vec{J} , qui est la somme du moment magnétique orbital $-g_L\mu_B\vec{L}$ et du moment magnétique de spin $-g_S\mu_B\vec{S}$:

$$\vec{M} = -g\mu_B\vec{J} \quad \text{et} \quad \mu_{\text{eff}} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)},$$

où le facteur de Landé g s'exprime en fonction des nombres quantiques principaux (S , L , J). μ_{eff} est le moment magnétique effectif par atome. Du facteur de Landé dépendra la valeur de l'aimantation à saturation du matériau ($M_s = g'\mu_B V / N$).

Pour un atome, le facteur de Landé intervient dans le calcul des niveaux d'énergie atomiques en champ magnétique faible. Si l'on s'intéresse au moment cinétique électronique J somme du spin électronique S et du moment cinétique orbital L , le facteur de Landé vaut :

$$g_J = g_L \frac{J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} + g_S \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

soit approximativement

$$g_J \approx 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

avec $g_L \approx 1$; $g_S \approx 2$.

Le calcul du spin S ne fait intervenir que les électrons de valence.

Dans une première approximation, les moments magnétiques portés par les atomes de métal de transition insérés dans ZnO sont des purs moment de spin, nombre entiers de μ_B , $\mu_B = q\hbar/2m_e$ le magnéton de Bohr (q étant la charge de l'électron, m_e la masse de l'électron et \hbar la constante de Planck réduite).

Ainsi on peut calculer la valeur théorique du moment magnétique porté par chaque atome de métal de transition en fonction de sa structure électronique.

Dans le cas du Co(II) moment magnétique orbital \vec{L} est gelé et donc considéré comme nul pour les électrons 3d, car l'interaction spin-orbite devient négligeable devant le champ cristallin des ions voisins, car contrairement aux électrons 4f dans le cas des terres rares, qui sont sur des niveaux profonds, ils ne sont pas écrantés par les électrons de couches externes.

Co²⁺: structure électronique [Ar] 3d⁷



Cette configuration correspond à 3 électrons non appariés, à un moment magnétique de spin $\vec{S} = 3/2$ et ainsi à un moment $\mu_{eff} = 3\mu_B/atome$ de Co. Dans le Tableau IV.2., les résultats théoriques et expérimentaux sont récapitulés.

3d ⁿ	Métal de transition	Etat fondamental	S	L	J	g	μ_{eff} $g\sqrt{J(J+1)}$	μ_{eff} $g\sqrt{S(S+1)}$	μ_{eff}^{exp}
1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	² D _{3/2}	1/2	2	3/2	4/5	1.55	1.73	1.7
2	Ti ²⁺ , V ³⁺	³ F ₂	1	3	2	2/3	1.63	2.83	2.8
3	V ²⁺ , Cr ³⁺	⁴ F _{3/2}	3/2	3	3/2	2/5	0.78	3.87	3.8
4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	⁵ D ₀	2	2	0	/	/	4.90	4.9
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	⁶ S _{5/2}	5/2	0	5/2	2	5.92	5.92	5.9
6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	⁵ D ₄	2	2	4	3/2	6.71	4.90	5.4
7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	⁴ F _{9/2}	3/2	3	9/2	4/3	6.63	3.87	4.8
8	Ni ²⁺	³ F ₄	1	3	4	5/4	5.59	2.83	3.2
9	Cu ²⁺	² D _{5/2}	1/2	2	5/2	6/5	3.55	1.73	1.9

Tableau IV.2: Valeurs de moments magnétiques (μ_{eff}) expérimentaux et théoriques en fonction du métal de transition. Ions 3d, μ_{eff} est en unité $\mu_B/atome$ [9].

Il semble que le magnétisme de la série 3d est dû au moment de spin, avec peu ou pas de contribution orbital. S est le bon nombre quantique pour la série 3d. Une exception semble être Co²⁺, où une contribution orbitale augmente μ_{eff} nettement au-dessus de la valeur de spin uniquement.

Le moment magnétique du cobalt massif vaut 1.85 μ_B (μ_B : magnéton de Bohr)[10]. Quand la distance entre des ions de Co est suffisamment proche, le ferromagnétisme inhérent peut être incité par une interaction d'échange directe entre les dipôles magnétiques des ions de Co. Comme il existe un couplage spin-orbite, il existe également un couplage spin-spin nommé interaction d'échange

d'Heisenberg. L'interaction responsable de l'alignement des spins est généralement appelée interaction d'échange.

Le couplage entre les spins de deux électrons appartenant à des atomes voisins (i et j) possède une énergie de la forme $-J_{ex}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$ (J_{ex} : mesure de l'espacement des excitations de spin). Cette énergie résulte des interactions interélectroniques de Coulomb et du principe d'exclusion de Pauli des spins \vec{S}_i et \vec{S}_j . Le signe de l'intégrale d'échange J_{ex} (en J) définit l'orientation des spins \vec{S}_i et \vec{S}_j :

– ordre antiferromagnétique pour $J_{ex} < 0$: les spins sont orientés dans des directions opposées.

– ordre ferromagnétique pour $J_{ex} > 0$: les spins sont orientés dans la même direction.

Le lien entre l'intégrale d'échange J_{ex} et la constante d'échange de Landau A (en J/m) s'écrit :

$$A = \frac{\mu_0 M_s^2}{2} \left(\frac{2J_{ex} S(S+1)}{\mu_0 M_s^2} \right)^{2/3}.$$

L'intégrale d'échange du cobalt pur vaut $J_{ex} = 2.2 \times 10^{-21}$ J (~ 14 meV) [11]. μ_0 (perméabilité magnétique du vide) = $4\pi \times 10^{-7}$ T.m/A. La valeur du spin S pour le cobalt et les alliages à base de cobalt vaut $3/2$ et l'aimantation à saturation du cobalt $M_s = 1.42 \times 10^6$ A/m [12]. Le couplage d'échange est une interaction à courte portée car la valeur de la constante d'échange dépend du recouvrement des orbitales atomiques. La portée sur laquelle cette énergie couple les moments magnétiques voisins est définie par la longueur d'échange : $\delta_{ex} = \sqrt{2A / \mu_0 M_s^2}$, soit ≈ 1.8 nm pour les couches minces à base cobalt.

Pour des ions de Co uniformément distribués, la distance moyenne entre les ions de Co qui ont été substitués dans des sites Zn de ZnO peut être évaluée via un calcul simple

$$\Delta V / \Delta N \approx 4\pi R^2 (dR/dN), \quad N = (\Delta N / \Delta V) \times (4/3)\pi R^3,$$

où R est le rayon moyen d'une sphère atomique et N est le nombre d'atomes dans la sphère. Pour les atomes de zinc dans la structure wurtzite de ZnO, $\Delta N / \Delta V \approx 42.1 \text{ nm}^{-3}$.

La figure (IV.4) représente le nombre d'atomes de zinc dans une sphère de rayon R. Dans le film Zn_{0.97}Co_{0.03}O, 3% des sites de zinc sont occupés par des ions cobalt. Par conséquent, le 33ème site de zinc à partir de l'atome sondé est occupé par du cobalt. La distance moyenne calculée entre les ions cobalt est estimée à environ 0.574 nm (0.585 nm, la composition chimique est estimée à partir de mesures EDS-X), ce qui signifie que l'ion Co le plus proche à un ion Co sondé est situé dans la maille suivante. Dans le film Zn_{0.95}Co_{0.05}O, la distance moyenne de paires Co-Co est d'environ 0.484 nm (0.493 nm, la composition chimique est estimée à partir de mesures EDS-X). Dans le film Zn_{0.91}Co_{0.09}O, la distance moyenne de paires Co-Co est d'environ 0.398 nm (0.434 nm, la composition chimique est estimée à partir de mesures EDS-X). Un calcul théorique montre que l'interaction d'échange entre les ions magnétiques n'a pas disparu en moins de multiple de 1.5 d'une constante de réseau [13]. Le calcul montre que 3% de dopage est la quantité minimale pour le ferromagnétisme inhérent dans ZnCoO à être induit par l'interaction d'échange entre les ions magnétiques sans la médiation de charge. Cette étude démontre que les propriétés ferromagnétiques du ZnCoO avec des concentrations de Co à plus de 3% peuvent être inhérente puisque les ions Co occupent de manière uniforme les sites de zinc.

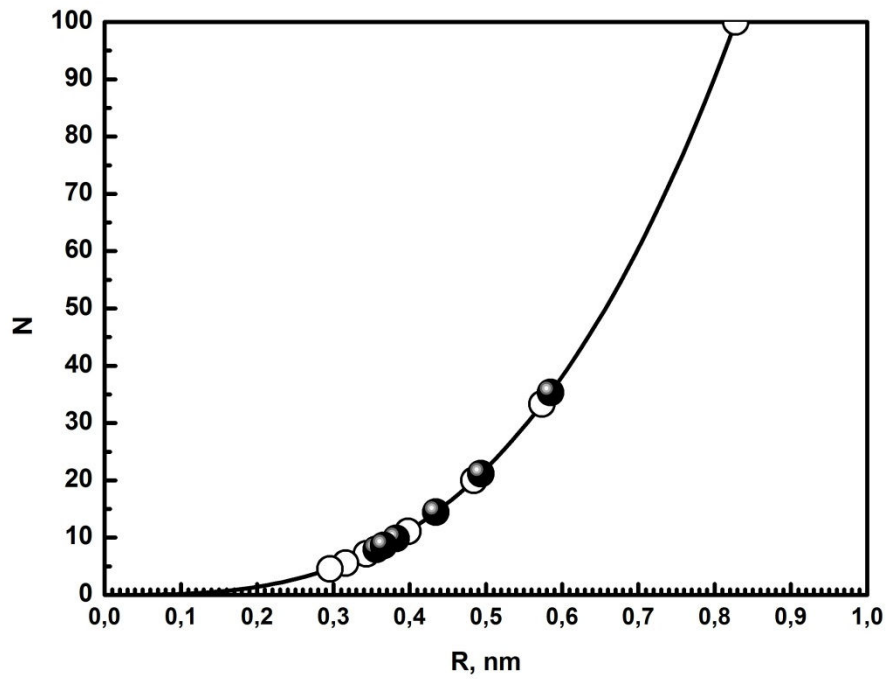
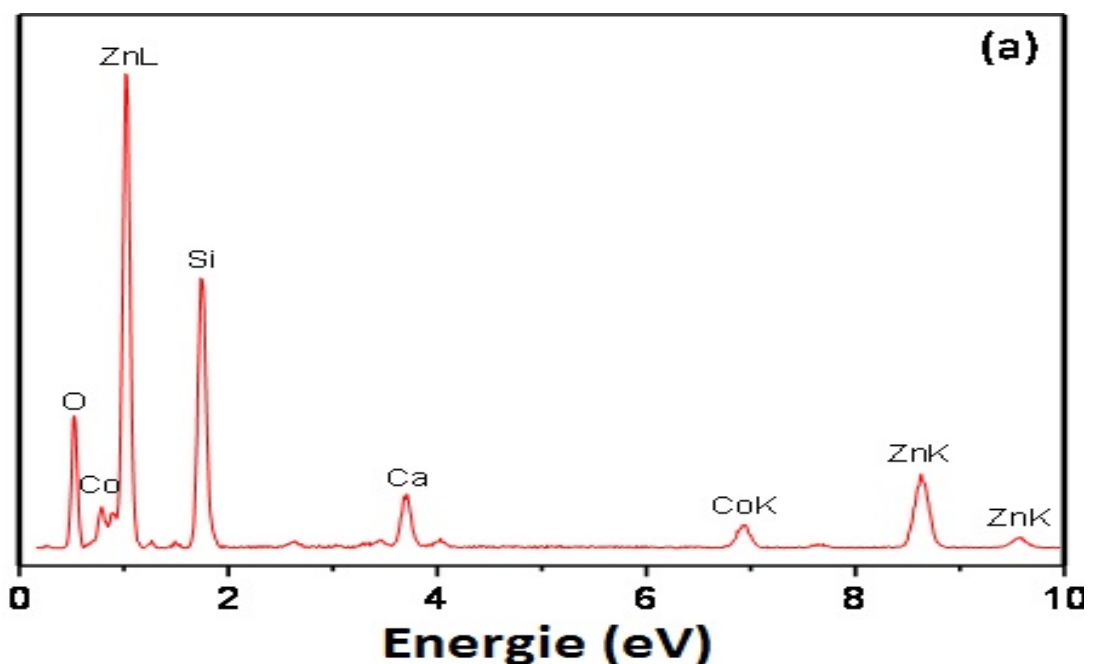


Figure IV.4: Le nombre d'atomes de zinc dans une sphère d'un rayon R de ZnO de type wurtzite. Le cercle ouvert représente le nombre total d'atomes de zinc (le cercle fermé représente le nombre total d'atomes de zinc estimé à partir de mesures EDS-X) et la ligne en trait plein représente le calcul décrit dans le texte.

La figure IV.5a montre un exemple de spectre obtenu par EDS ZnO:Co (18% at). Le spectre EDS révèle les différents constituants des échantillons principalement O, Zn, Co, mais révèle aussi le Si et le Ca qui proviennent du substrat de verre.



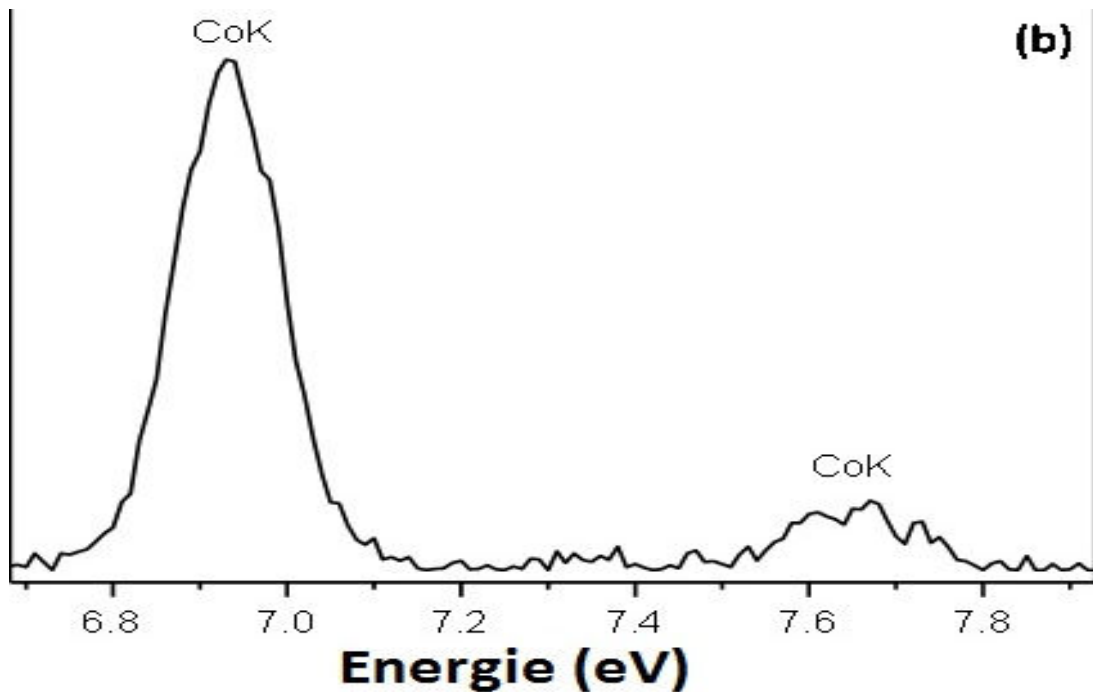


Figure IV.5: Exemple de spectres EDS des films Zn_{0.82}Co_{0.18}O montrant les niveaux L et K du Zn et Co (a) et les pic EDS du niveau K du Co (b).

L'intensité du pic à la fois Si et Ca varie d'un échantillon à l'autre et jusqu'à disparaître vers un pourcentage de dopage de 14 %at. Cette variation est attribuée à différentes épaisseurs de films ZnO:Co.

Après avoir enlevé le signal du bruit de fond (continuum Bremsstrahlung), les spectres EDAX sont analysés à l'aide du logiciel Genesis, en ne considérant que les pics associés aux éléments Zn, O et Co.

Les résultats de la composition des films d'oxydes sont résumés dans le tableau 1. Etant donné la grande variation de la teneur en Zn qui est attribuée à la variation de l'épaisseur des films et en raison à la fois le film et le verre qui contient de l'oxygène, la stœchiométrie des films est mesurée à partir du Co et du Zn . En définissant "R" comme le rapport des signaux EDS de Zn et Co et en supposant que la stœchiométrie des films est de la forme Zn_{1-x}Co_xO, la teneur en Co atomique x peut être obtenu comme suit: $x = R/(1+R)$.

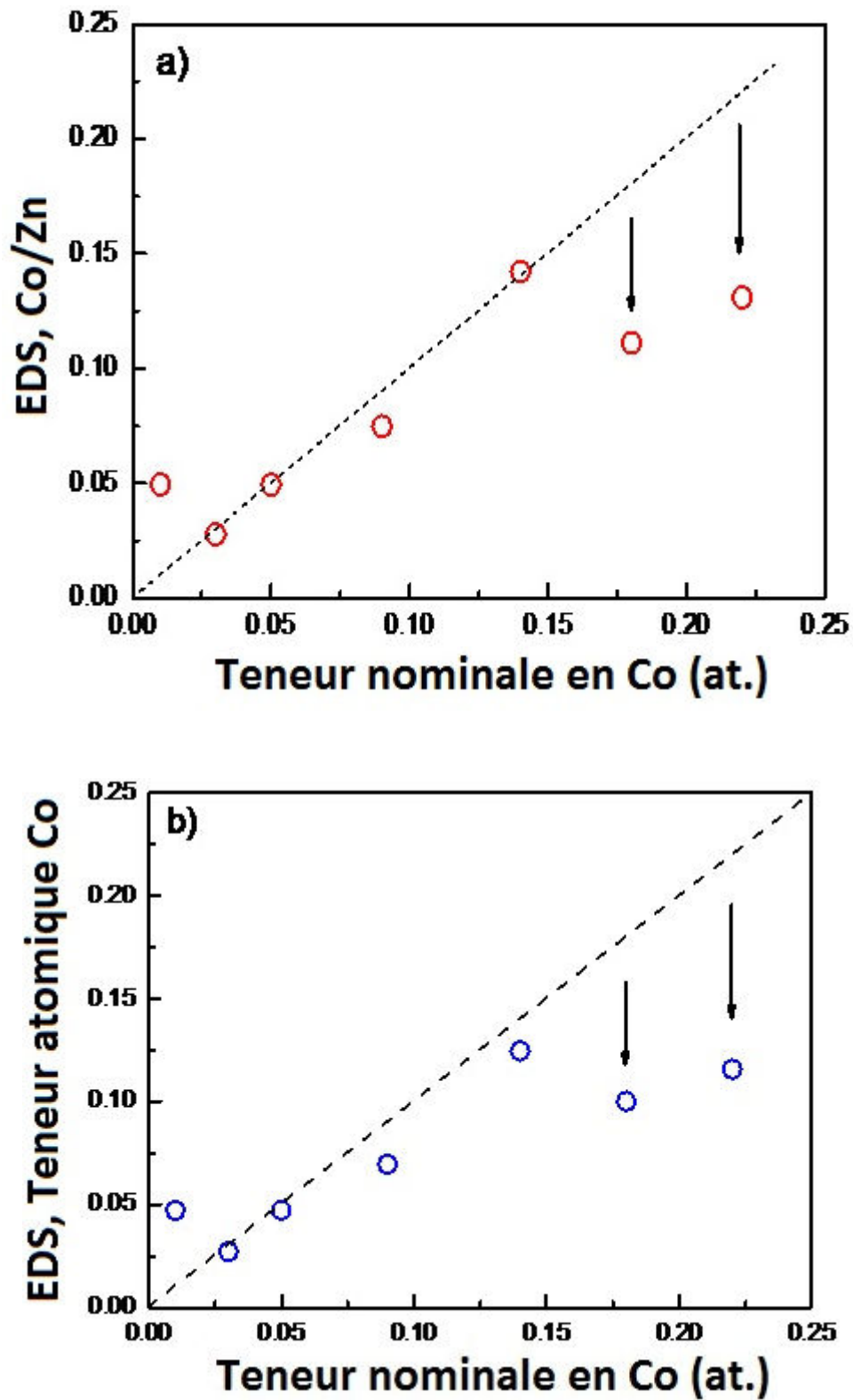


Figure IV. 6: (a) Le rapport atomique Co/Zn, (b) le taux de Co calculé (à partir de l'analyse EDS) est tracé en fonction du taux de dopage en Co.

Les figures (IV. 6a et IV. 6b) montrent la variation du rapport du signal EDS de Co et de Zn ainsi que la teneur atomique calculée de Co, les deux courbes sont

en fonction du taux de dopage en Co. Le dopage avec Co a été trouvé efficace tant que la teneur en Co ne dépasse pas 14% at. Au pourcentages plus élevés en ajout de Co, le dopage n'est pas efficace et le signal EDS montre un décalage entre le contenu atomique prévue et la mesure de Co indiquant que la limite de solubilité de Co en solution solide ZnO est atteinte à environ 14 %at.

IV.1.2 Propriétés optiques

IV.1.2.1 Spectroscopie UV-visible des couches minces Zn_{1-x}Co_xO

Les mesures de spectrophotométrie ultraviolet-visible sont des mesures optiques permettant de déterminer l'énergie du gap de ZnO et éventuellement la présence de niveau intermédiaire dans la bande interdite. Cette technique rend compte également des transitions électroniques dans la gamme des énergies correspondant à l'UV et au visible d'éléments comme le cobalt.

La substitution du cobalt en site tétraédrique a été confirmée par des analyses de transmittance présentées en figure IV.7. Le spectre de transmittance révèle la présence, dans le domaine du visible, de trois bandes d'absorption situées à 569, 611 et 658 nm associées à la transition ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ et au couplage de Russell-Saunders (couplage spin-orbite) ainsi que d'une autre série placée dans le proche-IR à 1309, 1411, et 1636 nm et associée à la transition ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$. Le Tableau IV.3 résume les niveaux d'énergie de Co²⁺ dans ZnO. La présence de ces transitions confirme un environnement tétraédrique pour le cobalt, l'intensité des bandes étant par ailleurs reliée au taux de cobalt. Il est important de noter que les énergies des transitions optiques ne varient pas avec le taux de cobalt et que leurs positions correspondent à un site tétraédrique régulier (symétrie ponctuelle C_{3v} proche de Td).

Les couleurs dans les complexes sont produites par des transitions électroniques entre des niveaux dont l'écart énergétique correspond aux longueurs d'onde de la lumière visible. Cet écart dépend de facteurs tels que la géométrie de l'ion métallique et sa configuration. La prévision du nombre d'absorptions ainsi que les types et les énergies de transition nécessite l'utilisation de diagrammes des niveaux d'énergie tels que ceux établis par Tanabe et Sugano. La détermination de

la force du champ et de la nature des liaisons nécessite quant à elles le calcul des paramètres Dq et B à partir des équations des énergies des états avec

$$D = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{35}{4a^5} \quad \text{et} \quad q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{3d}$$

$$Dq = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{35Ze^2}{4a^5} \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{3d},$$

ou r coordonnée polaire de l'électron, a est la distance entre l'ion et ses premiers voisins (ligands) et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Co (II), champ tétraédrique

L'état fondamental est 4A_2 .

ν_1 (en cm^{-1}) $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ proche-IR, très faible, rarement observée,

ν_2 (en cm^{-1}) $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (F) proche-IR, absorption multiple,

ν_3 (en cm^{-1}) $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P) domaine du visible, absorption multiple.

Les énergies de ν_2 et ν_3 correspondent aux centres de gravité des bandes multiples.

IV.1.2.1.1 Calcul des paramètres du champ cristallin

Le spectre de transmittance (ou d'absorption) est corrélé par les expressions de l'énergie donné par Knöx et al. [14], qui peuvent être écrites comme suit :

$$\nu_1 = 10 Dq,$$

$$\nu_2 = 7.5 B + 15 Dq - 1/2 (225 B^2 + 100 (Dq)^2 - 180 Dq.B)^{1/2},$$

$$\nu_3 = 7.5 B + 15 Dq + 1/2 (225 B^2 + 100 (Dq)^2 - 180 Dq.B)^{1/2},$$

$$\nu_3 + \nu_2 = 15 B + 30 Dq \Rightarrow B = (\nu_2 + \nu_3)/15 - 2Dq.$$

Nous pouvons maintenant déterminer les paramètres du champ cristallin Dq et le paramètre de Racah, B :

$\nu_3 / \nu_2 = 2.30 \Rightarrow Dq/B = 0.551$ d'après le diagramme des rapports des énergies pour un terme A_2 (voir figure IV.7).

$$Dq / B = 0.551 \Rightarrow B = 743.20 \text{ cm}^{-1}, \quad Dq = 409.50 \text{ cm}^{-1}.$$

La valeur moyenne de B obtenue est 743.20 cm^{-1} , correspondant à $\sim 75\%$ de la valeur de B pour l'ion (Co) libre (989 cm^{-1} [15] ou 1120 cm^{-1} [16]). La valeur du champ cristallin est $Dq = 409.50 \text{ cm}^{-1}$.

Les valeurs théoriques du champ cristallin Dq et du paramètre de Racah, B [17], $B=760 \text{ cm}^{-1}$, $Dq=400 \text{ cm}^{-1}$, sont typiques pour Co^{2+} en coordination tétraédrique.

Nos résultats expérimentaux obtenus par l'analyse et le calcul des paramètres Dq et B à partir des spectres de transmittance sont en bon accord avec la théorie.

Les résultats sont schématisés sur un diagramme représentant l'énergie des niveaux en fonction du champ cristallin construit en coordonnées réduites E/B et Dq/B , pour une valeur de $C/B = 4.5$ (B et C paramètres de Racah).

Les paramètres de Racah ont été générés en tant que moyen pour décrire les effets de répulsion électron-électron dans les complexes métalliques. Les paramètres Racah sont A , B et C . Dans le cas des diagrammes Tanabe-Sugano chaque groupe de configuration d'électrons a une énergie qui peut être liée par la valeur de B . La valeur de A est ignorée car elle est à peu près la même pour tout centre métallique. D'autre part, il est généralement admis que le rapport C/B est constant et à peu près égale à 4 pour tous les ions des éléments de transition. B représente une approximation de la force de liaison entre le ligand et le métal.

Les diagrammes de Tanabe-Sugano, dont un exemple est donné Figure IV.8 pour les ions $3d^3$ en coordinence octaédrique (identique à celui des ions $3d^7$ en site tétraédrique), illustre l'évolution de l'énergie E d'un niveau donné avec Dq , le tout normalisé à B , et en considérant que l'énergie du niveau fondamental (ici 4A_2) est nulle. A l'aide de ces diagrammes, il est donc possible d'avoir une idée de l'énergie des transitions électroniques et, en appliquant la règle de sélection de la multiplicité de spin, d'estimer l'intensité de ces transitions.

Tableau IV.3: Niveaux d'énergie ($E(\text{eV}) = 1239.8/\lambda(\text{nm})$) de Co^{2+} dans ZnO .

Terme	Théorique [16]	Expérimentale
$^4A_2(\text{F})$	0	0
$^4T_1(\text{F})$	/	7639.4cm^{-1} ($\lambda = 1309.00$ nm, $E = 0.947$ eV)
$^4T_1(\text{F})$	6924cm^{-1} ($\lambda = 1444.30$ nm, $E = 0.858$ eV)	7084.2cm^{-1} ($\lambda = 1411.60$ nm, $E = 0.878$ eV)
$^4T_1(\text{F})$	/	6111.0cm^{-1} ($\lambda = 1636.40$ nm, $E = 0.757$ eV)
$^2A_1(\text{G})$	/	17565.0cm^{-1} ($\lambda = 569.31$ nm, $E = 2.177$ eV)
$^4T_1(\text{P})$	16475cm^{-1} ($\lambda = 606.98$ nm, $E = 2.042$ eV)	16349.0cm^{-1} ($\lambda = 611.66$ nm, $E = 2.026$ eV)
$^2E(\text{G})$	15162cm^{-1} ($\lambda = 659.54$ nm, $E = 1.879$ eV)	15182.0cm^{-1} ($\lambda = 658.66$ nm, $E = 1.882$ eV)

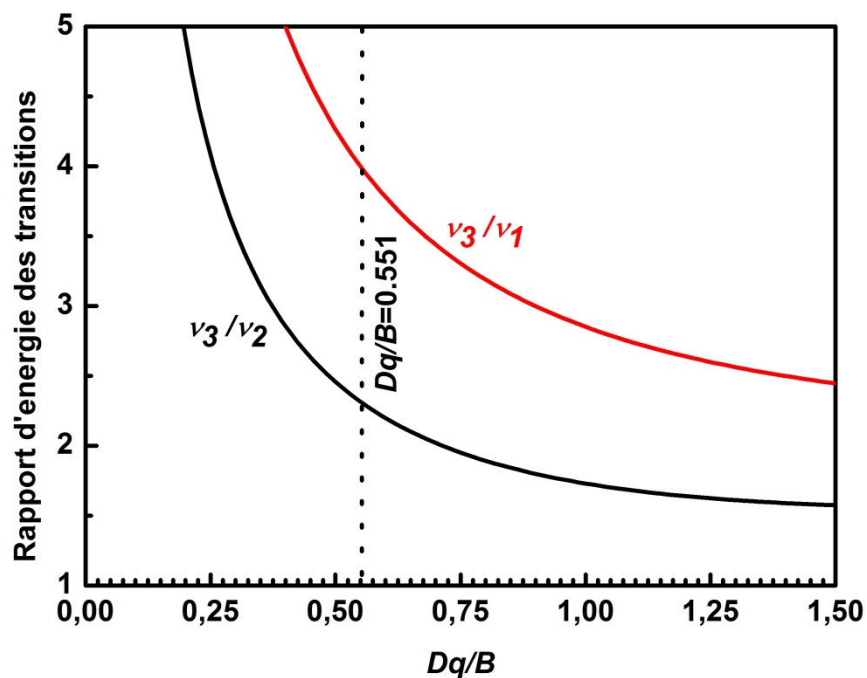


Figure IV.7 : Rapport d'énergie des transitions en fonction de Dq/B (0-1.5) pour le terme fondamental T1.

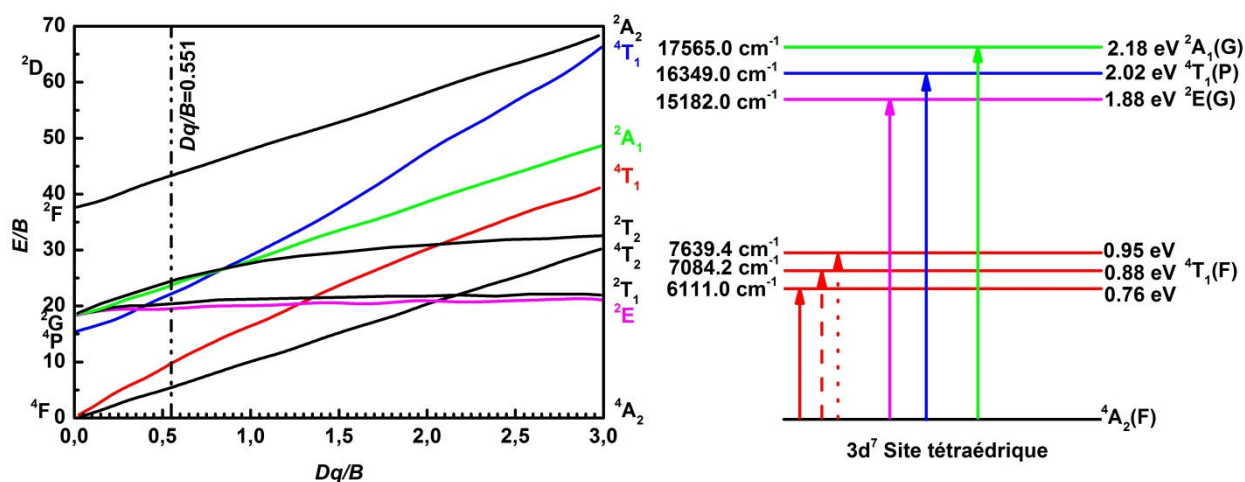


Figure IV.8: Diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion $3d^3$ en champ octaédrique (ou d'ion $3d^7$ en champ tétraédrique) avec $C/B=4.8$ (modifié d'après Lee et al., 1994 [18]).

IV.1.2.2 Traitement des spectres de transmittance UV/visible

La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle très important dans les communications optique ainsi la conception des composants optiques. Cependant il est très important de déterminer les paramètres de dispersion des couches dans la

région transparente (coefficient d'extinction $k \sim 0$). Les paramètres de dispersion ont été évalués en utilisant l'ajustement du modèle basé sur un seul oscillateur proposé par Wemple et DiDomenico [19] suivant la forme :

$$n^2 - 1 = E_d E_0 / (E_d^2 - E^2)$$

où $E = hc / \lambda$ est l'énergie du photon, E_0 l'énergie de l'oscillateur harmonique et E_d est l'énergie de dispersion. Il a été trouvé que le paramètre E_d qui est une mesure de l'intensité des transitions optiques inter bandes obéit à la relation empirique simple $E_d = \beta N_c Z_a N_e$, où N_c est le nombre de coordination du cation plus proche voisin de l'anion, Z_a est la valence chimique formelle de l'anion, N_e est le nombre effectif de la valence électronique de l'anion (usuellement $N_e = 8$) pour $\beta_i = 0.26 \pm 0.04 \text{ eV}$. Les valeurs de E_0 , E_d et β du ZnO sont listés dans le tableau IV. 4

Cristal	E_0 (eV)	E_d (eV)	M_{-1}	$M_{-3}, 10^{-2} (\text{eV})^{-2}$	n_∞	n at 598 nm	β (eV)
ZnO	6.4	17.1	2.672	6.523	1.916	1.996	0.27

Tableau IV. 4 Paramètres de dispersion de la structure ZnO Wurtzite ($N_c = 4$, $Z_a = 2$, $N_e = 8$). [19].

La dispersion de l'indice de réfraction peut être analysée par la relation :

$$n^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0 / \lambda)^2} \quad (\text{IV.1})$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, S_0 est l'intensité moyenne de l'oscillateur de la bande d'absorption avec la longueur d'onde de résonance λ_0 qui est une longueur d'onde moyenne de l'oscillateur. L'équation (IV .1) peut être transformée en :

$$n^2 - 1 = \frac{(n_\infty^2 - 1) \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{IV.2}),$$

où n et λ_0 sont l'indice de réfraction haute fréquences et la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur, respectivement.

Quand les bandes d'absorption dans le visible et les régions d'infrarouge proches coexistent (coefficient d'extinction $k \neq 0$) les données de la dispersion de l'indice de réfraction peuvent être analysées par la relation suivante :

$$n^2 - 1 - k^2 = \frac{(n_\infty^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{I V.3}).$$

Dans les cas où l'absorbance d'un système chimique révèle une bande d'absorption d'une forme simple, une transition électronique est adaptée à décrire la même bande correctement. Un profil de simple gaussienne centrée sur la transition verticale en question est encore utilisé pour reproduire la structure de cette bande d'absorption. Cela suppose une transition électronique verticale entre l'état S_i et l'état S_j, une transition électronique en longueur d'onde λ_{i→j} et intensité d'oscillateur f_{i→j}, l'expression des spectres des bandes résultant α_{i→j} est proportionnel à une fonction gaussienne tel que :

$$\alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \propto \frac{f_{i \rightarrow j}}{\xi' \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i \rightarrow j})^2}{\xi'^2}\right) \quad \xi' = \frac{\xi}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (\text{IV.4}),$$

où ζ représente la largeur à la mi-hauteur de la fonction gaussienne ou la largeur de bande. Ce paramètre est choisi empiriquement par comparaison avec l'expérience.

Dans un solide simple qui consiste en une matrice hôte et un ion impureté, le coefficient d'absorption α de la solution solide peut être considéré comme la somme α = α_h + α_i, où α_h est le coefficient d'absorption de la matrice hôte tandis que α_i est la contribution de l'ion impureté dans le coefficient d'absorption. Pour ZnO : Co, α_h est équivalent au coefficient d'absorption de ZnO non dopé. le coefficient d'extinction k est relié au coefficient d'absorption α par l'expression 4πk/λ.

Le coefficient d'extinction k dans la région transparente (λ ≥ λ_g) est :

$$k = k_0 \frac{(\exp(B\lambda_g/\lambda) - 1)}{(\exp(B) - 1)} + \frac{\lambda}{4\pi} \left[\alpha_0 + \sum_{j=1}^q \alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \right] \quad (\text{IV.5}),$$

où λ_g est la longueur d'onde de la région d'absorption (E_g(eV)=1239.8/ λ_g (nm)), i- l'état de base, j- l'état excité et q est le nombre des états excités. le coefficient d'extinction k dans la région des transitions interbandes (λ ≤ λ_g) est :

$$k = k_1 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_g}\right)^r + k_0 \quad (\text{IV.6}),$$

où k_0 , k_1 , B , λ_g , et sont les paramètres d'ajustage et r peut avoir les valeurs 1/2, 3/2, 2, et 3 dépendamment de la nature des transitions électroniques interbandes tel que les transitions permise directe, interdites indirectes, permises indirects et interdites indirectes respectivement [20,21]. Pour ZnO, la valeur de r est toujours 1/2, i.e. l'absorption fondamentale correspond à une transition permise directe.

Dans le but de calculer les constantes optiques à partir des données, on a besoin d'une formule qui relie les valeurs mesurées $T(\lambda)$ et l'épaisseur d à les composantes réelle et imaginaire de l'indice de réfraction $N=n-ik$ pour une couche absorbante sur un substrat transparent. L'approche ordinaire consiste à considérer la réflexion et la transmission de la lumière vaux trois interfaces air/couche/substrat/air de la structure multicouches et exprimer les résultats en termes de coefficients de Fresnel.

Le système est plongé dans l'air d'indice réfraction $n_0=1$.en prenant en compte les réflexions multiples aux trois interfaces, il apparait clairement, avec $k^2 \ll n^2$ que l'expression de la transmittance $T(\lambda)$ pour une incidence normale est donnée par [22-23] :

$$T = \frac{A\chi}{B - C\chi + D\chi^2} \quad (\text{IV.7}),$$

où,

$$A = 16\gamma^2 n_s (n^2 + k^2)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2] [(n+1)(n+n_s^2) + k^2]$$

$$C = 2\eta [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] \cos \varphi - 2k\eta [2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \sin \varphi$$

$$D = \eta^2 [(n-1)^2 + k^2] [(n-1)(n-n_s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi n d / \lambda$$

$$\chi = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda$$

$$\gamma = \exp\left[-\frac{1}{2}(2\pi\sigma / \lambda)^2(1-n)^2\right], \quad \eta = \exp\left[-2(2\pi\sigma / \lambda)^2\right]$$

Où σ est la racine de la moyenne des carrés de l'irrégularité de la surface.

Les paramètres n et k sont les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de la couche. Connaissant l'indice de réfraction du substrat et mettant les valeurs de n et k calculés par les équations (IV.3), (IV.5) et (IV.6) dans

l'équation (IV.7), la valeur théorique de la transmittance correspondant à $T_{\text{Théo}}$ peut être obtenue. Par application de la méthode des moindres carrées de Levenberg-Marquardt les données expérimentales de la transmittance (T_{exp}) sont complètement ajustées sur les données calculées de la transmittance ($T_{\text{théo}}$) par l'éq. (IV.7) par une combinaison du modèle de Wemple-DiDomenico, le coefficient d'absorption de la transition électronique et le modèle de Tauc-Urbach.

En minimisant la somme des carrées ($|T_{\text{expt}} - T_{\text{théo}}|$) générées par des valeurs différentes d'épaisseurs (d) et de longueurs d'onde du gap (λ_g) par la technique d'itération et en trouvant les valeurs correspondantes n et k , l'épaisseur exacte de la couche ainsi que l'énergie du bande-gap peuvent être calculées. L'indice de réfraction du verre du substrat prise de la référence [24] est :

$$n_s^2 = 1 + \frac{1.0396 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 6.0069 \times 10^3} + \frac{0.23179 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 2.0017 \times 10^4} + \frac{1.0104 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 1.0356 \times 10^8} \quad (\text{IV.8}).$$

Les spectres de transmission optique des films minces de Zn_{1-x}Co_xO déposés sur des substrats de verre ont été enregistré en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 190-1800 nm (soit en énergie : 6.525-0.688 eV) et sont présentés sur la figure IV. 9.a, IV 9.b). le spectre de la transmittance pour toutes les couches montre le caractère d'absorption du Co²⁺ dans les régions spectrales du visible et du proche infrarouge pour les longueur d'onde 565, 611, 657, 1297, 1410 et 1648 nm. les trois premiers pics sont prédominants pour les absorptions. Figure IV. 9a et IV. 9b.

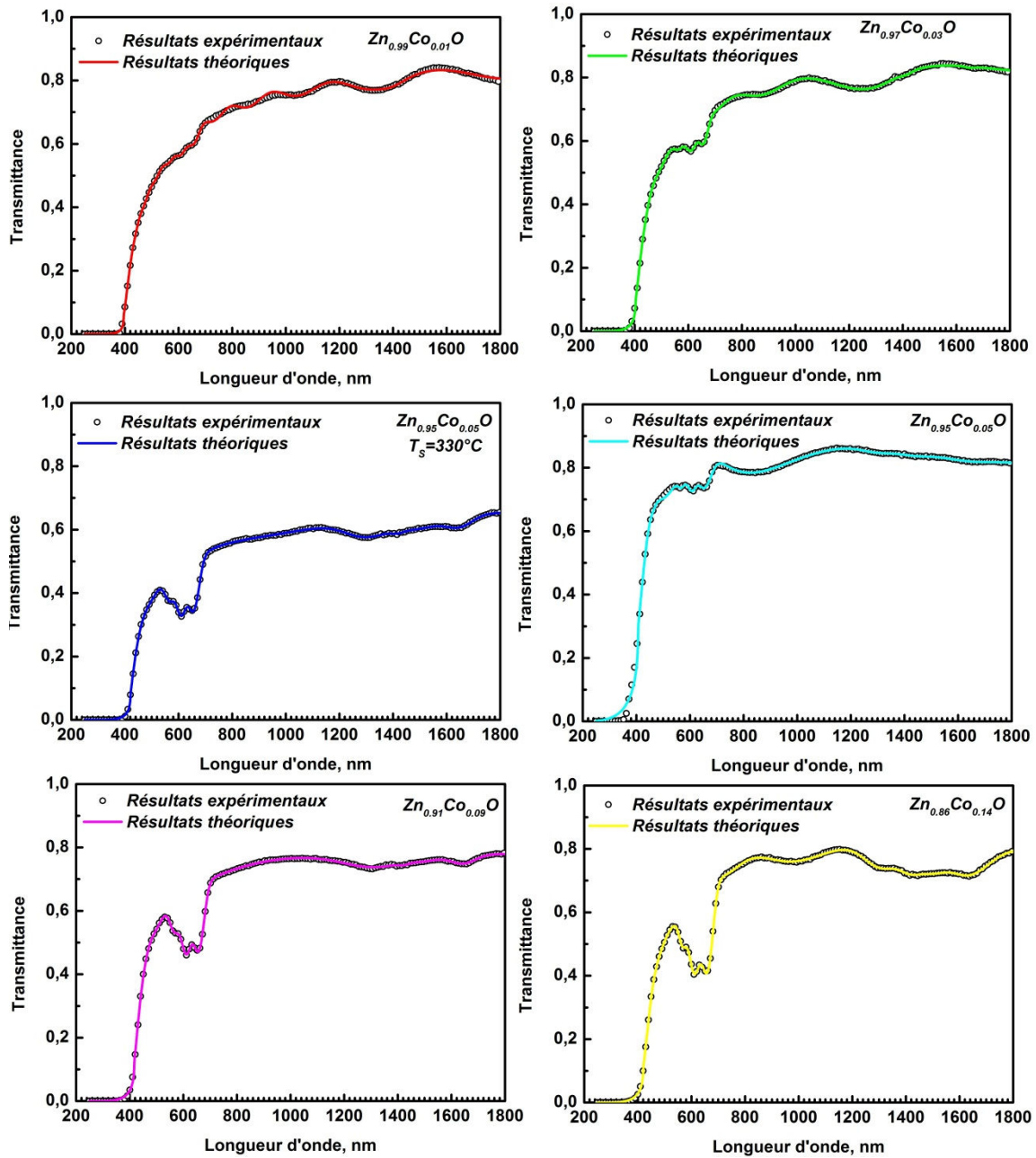


Figure IV. 9a: Spectres de transmission (expérimental et théorique) des couches minces Zn_{1-x}Co_xO (x=0.01- 0.14) déposées par la technique USP sur des substrats de verre.

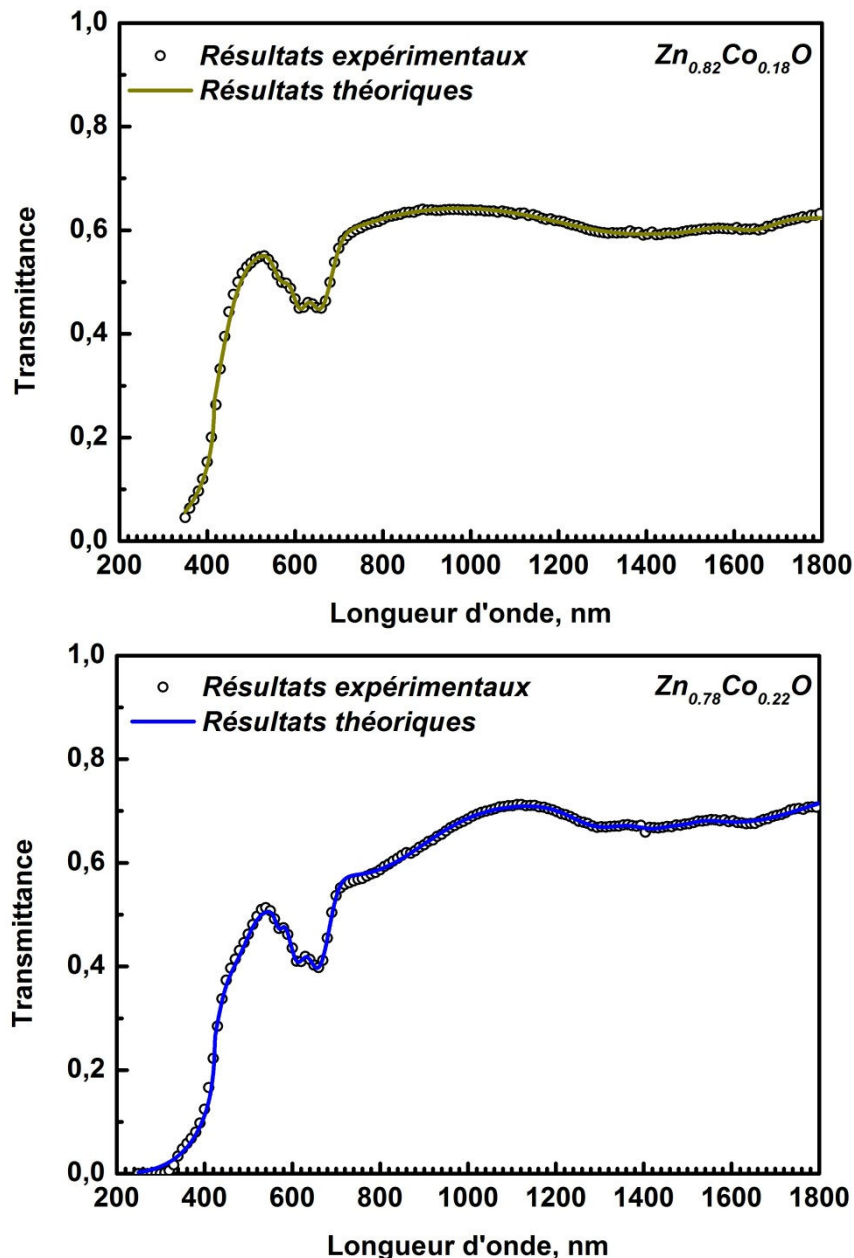


Figure IV. 9b: Spectres de transmission (expérimental et théorique) des couches minces Zn_{1-x}Co_xO ($x=0.18$ et 0.22) déposées par la technique USP sur des substrats de verre.

L'ion dopant (Co²⁺) transforme la couleur de la matrice hôte (ZnO) en couleur verte. Si la concentration de l'ion dopant est faible, l'interaction entre les ions dopants peut être négligée. C'est pour cette raison qu'ils ont été considérés comme centres absorbants isolés. La distance réelle entre deux atomes Zn dans le système étudié est environ ≈ 0.326 nm, alors que les atomes Zn dans Zn_{0.95}Co_{0.05}O sont présents dans des structures tétraédrales avec une distance Zn-O de 0.196 nm.

Pour une distribution uniforme des ions Co²⁺, la distance moyenne entre les ions Co qui ont substitué les sites Zn dans le réseau cristallin ZnO peut être estimée par [25] $N_{at} = (4/3)(Z/V_c) \pi r^3$, où r est le rayon moyen de la sphère atomique. Les paramètres structuraux pour Zn_{0.95}Co_{0.05}O sont : $a = 0.32572$ nm, $c = 0.52162$ nm ; volume de la maille unitaire (V_c) = 47.92×10^{-3} nm³ ; $Z = 2$. Pour les atomes de zinc dans la structure wurtzite du Zn_{0.95}Co_{0.05}O, Z/V_c vaut 41.73 nm⁻³. Cependant, le vingtième site du zinc à partie de l'atome sonde est occupé par le cobalt. En utilisant les calculs dessus, la distance moyenne entre les ions Co²⁺ est estimée aux environ ≈ 0.48 nm, ce qui indique que le plus proche ion Co²⁺ à l'ion sonde Co²⁺ est localisé dans la cellule unitaire suivante.

Suivant la théorie des champs du ligand [26], le scindement (éclatement) de l'orbital 3d⁷ (Co²⁺) peut résulter des termes spectroscopiques ⁴A₂ (A : non dégénéré), ⁴T₂, ⁴T₁ (T : trois fois dégénéré), et ²E (E : deux fois dégénéré). Pour Co²⁺ dans le réseau cristallin ZnO, Co²⁺ substitue quelques Zn²⁺, et adopte la coordination tétraédrale. Les niveaux 3d sont extrêmement sensibles aux atomes hôtes. Le champ cristallin intense dans ZnO conduit au éclatement des orbitales électroniques 3d des Co²⁺ et produit le niveau de base : ⁴A₂ et les états excités : ²E, ⁴T₂, et ⁴T₁, etc. Les transitions de ⁴A₂ à ⁴T₂, et ⁴T₂ à ⁴T₁ sont permise pour le spin.

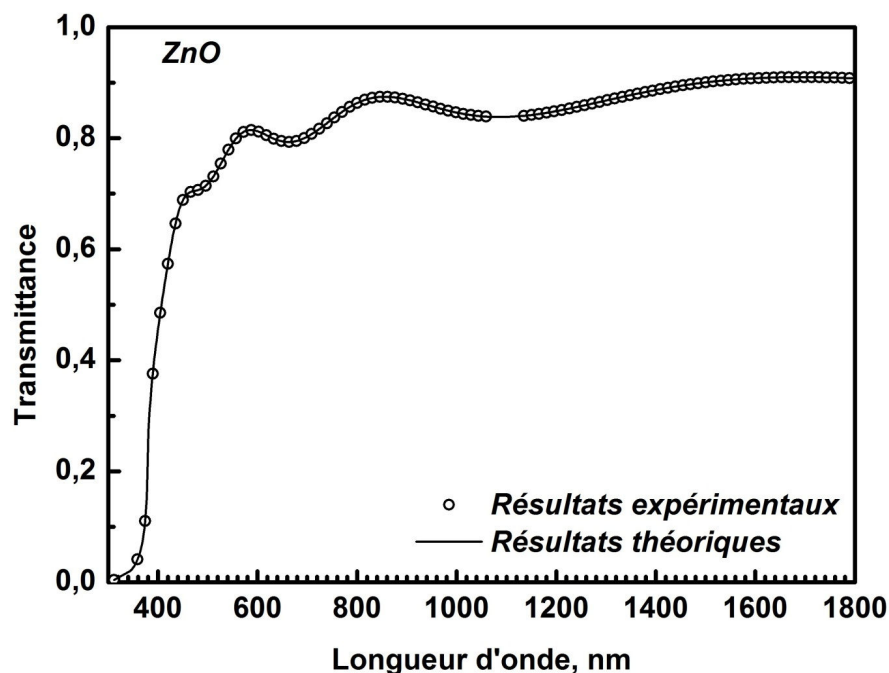


Figure IV. 10: Spectres de transmission (expérimental et théorique) des couches minces ZnO déposées par la technique USP sur substrat de verre.

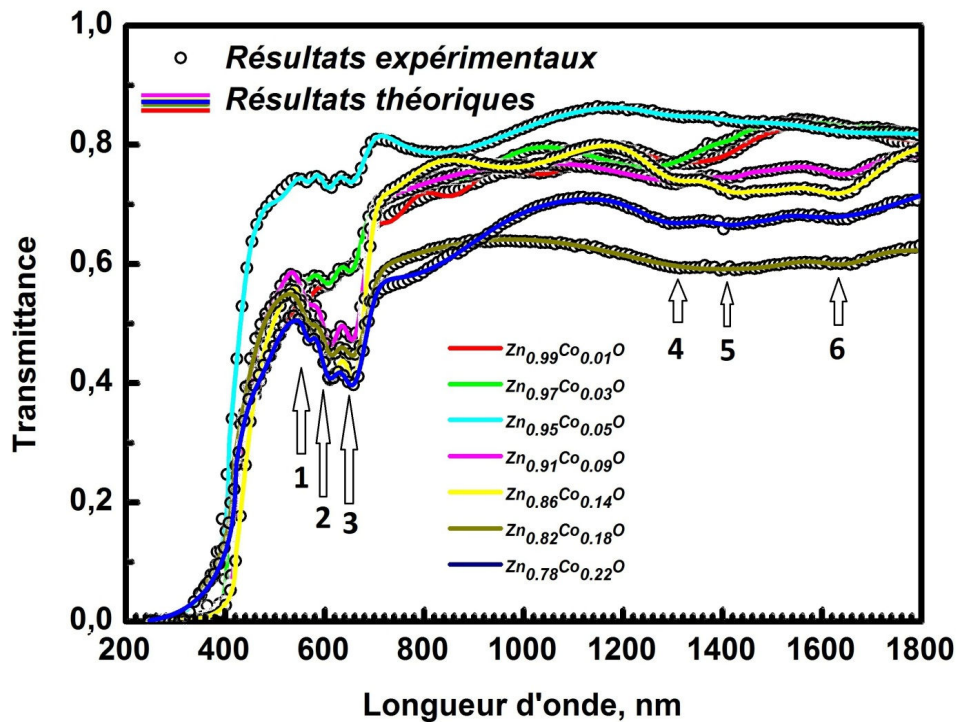


Figure IV. 11: Spectres de transmission (expérimental et théorique) des couches minces Zn_{1-x}Co_xO (x=0.01- 0.22) déposées par la technique USP sur des substrats de verre.

Les figures IV.10 et IV.11 montrent que les spectres UV/visible des couches de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO (x=0.01- 0.22). des pics d'absorption localisés à 657, 610 et 567 nm pour tout les couches peuvent être assignés à ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ et ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_1(G)$ de Co²⁺ et sont attribués aux transitions, champs cristallin, dans l'état haut spin de Co²⁺ dans la coordination tétraédrale, suggérant que les ions Co²⁺ tétraédralement coordonnés substituent les ions Zn²⁺ dans la structure hexagonale wurtzite [27]. Entre 1272 et 1647 nm une transition, champ cristallin, additionnelle a été observée, nommément ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$.

La courbe solide dans les figs. IV.10 et IV.11 correspond à la courbe ajustée en utilisant l'éq. (IV. 7) et le cercle fermé représente les données expérimentale. Les figures révèlent un bon ajustement raisonnable aux données expérimentales, ce qui implique une détermination précise des paramètres de l'éq. (IV.7). Les valeurs

Chapitre IV Dépôts de films minces de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO

de d , E_g , E_d , E_0 , rms et n_∞ extraites par ajustement des résultats expérimentaux par l'éq. (IV.7) sont listées dans le tableau IV. 5.

	Epaisseur, nm	E_g , eV	E_d , eV	E_0 , eV	n at 598 nm	n_∞	M_1	$M_{-3}, \times 10^{-2} (eV)^{-2}$	σ , nm	Porosité %
ZnO	486	3.258	11.334	6.018	1.771	1.698	1.883	5.200	38.0	17.0
Zn _{0.99} Co _{0.01} O	1382	3.133	11.318	6.199	1.749	1.681	1.825	4.749	73.4	18.6
Zn _{0.97} Co _{0.03} O	910	3.073	10.821	6.199	1.722	1.657	1.745	4.541	67.0	20.8
Zn _{0.95} Co _{0.05} O, 330°C	419	2.943	10.433	6.199	1.703	1.638	1.683	4.380	77.3	22.3
Zn _{0.95} Co _{0.05} O	343	3.045	12.372	5.820	1.854	1.768	2.125	6.274	~0.3	10.3
Zn _{0.91} Co _{0.09} O	280	2.971	09.929	6.199	1.677	1.613	1.601	4.166	58.6	24.7
Zn _{0.86} Co _{0.14} O	733	2.946	09.396	5.393	1.745	1.656	1.742	5.989	52.3	18.9
Zn _{0.82} Co _{0.18} O	250	2.983	10.242	5.390	1.801	1.703	1.900	6.540	~0.0	14.4
Zn _{0.78} Co _{0.22} O	597	2.928	09.076	5.393	1.727	1.638	1.683	5.787	~1.1	20.4

Tableau IV. 5 : Paramètres de dispersion des films obtenus par ajustement des données expérimentales à l'équation. (IV.7).

Le gap optique est estimé à 3.258 eV pour les couches ZnO pur. Cette valeur est un peu inférieure à celle du massif 3.31 eV [28] mais en bon accord avec des données citées précédemment sur les couches minces de ZnO [29]. Le tableau IV. 6 montre quelques résultats pour la comparaison [29,30].

	Taille des Cristalites, nm	Gap optique, eV	l'épaisseur, nm	Indice de réfraction
Roguai et al.	25	3.26	486	1.77
[14]	20	3.26	240	1.76
[15]	26	3.28	259	1.88
[16]	15	3.29	325	1.72

Tableau IV. 6: Résultats obtenus dans Ces films ZnO préparés par la technique de pulvérisation pyrolytique.

Par optimisation de la position du pic et la largeur à mi-hauteur des pics Gaussiens, il a été possible d'obtenir un bon ajustement de la combinaison des multi-pics. Les Gaussiennes des pics (lignes colorées), sont indiquées en bas de la figure IV. 12, alors que les lignes continues (bleu foncé et cyan) représentent la combinaison linéaire des pics multi-gaussiens avec un fond constant. Les positions des pics sont marquées. Le traitement mathématique des spectres du coefficient

d'absorption a montré que la large bande du domaine visible et du domaine proche infrarouge se compose de bandes chevauchées.

Six bandes dominantes sont caractérisées par ~2.18, ~2.02, ~1.88, ~0.96, ~0.86 et ~0.75 eV. Avec l'augmentation de la teneur en cobalt dans les couches minces de ZnO:Co, aucun déplacement significatif de la position du pic "red-shift ou bleu shift " du coefficient d'absorption n'a été observé. Les résultats de déconvolution du coefficient d'absorption de l'échantillon Zn_{0.78}Co_{0.22}O sont consignés dans le tableau IV.7.

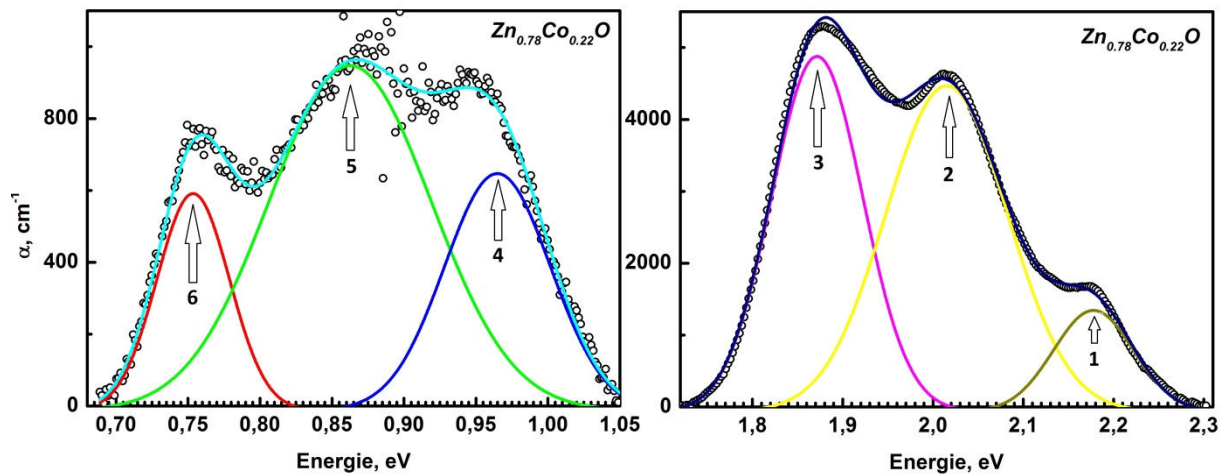


Figure IV. 12: Spectre du coefficient d'absorption (expérimental et théorique) des couches minces Zn_{0.78}Co_{0.22}O déposées par la technique USP sur substrat de verre.

Tableau IV.7: Résultats de déconvolution du coefficient d'absorption de

l'échantillon Zn_{0.78}Co_{0.22}O par la fonction $\alpha(cm^{-1}) \propto \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\left(\frac{E-E_c}{w}\right)^2\right)$.

N° Pic	E _c (eV)	w (eV)	A (eV/cm)	sigma	FWHM (eV)	Hauteur (cm ⁻¹)
1	2.17774 ±	0.08866 ±	156.38794 ±	0.04433	0.10439	1407.38652
	6.04092×10 ⁻⁴	0.00118	3.46173			
2	2.01508 ±	0.13482 ±	765.61193 ±	0.06741	0.15874	4530.94569
	3.94746×10 ⁻⁴	0.00125	6.88833			
3	1.87161 ±	0.10097 ±	625.04657 ±	0.05048	0.11888	4939.46937
	3.34026×10 ⁻⁴	4.8835×10 ⁻⁴	6.30209			
4	0.96495 ±	0.07376 ±	60.94398 ±	0.03688	0.08684	659.27169
	0.00109	0.00166	3.91289			
5	0.86261±	0.11265±	135.47616 ±	0.05633	0.13264	959.54823
	0.00123	0.00363	4.41433			
6	0.75363 ±	0.05038 ±	38.10798 ±	0.02519	0.05932	603.52364
	3.62511×10 ⁻⁴	0.00103	1.62028			

IV. 1. 2.3 Détermination du moments M₋₁ et M₋₃ de spectres optiques

L'utilisation unique de l'énergie de l'oscillateur (E₀) et de l'énergie de dispersion (E_d) obtenue à partir des spectres de transmittance -rapportés dans le tableau IV.

5. Les moments M₋₁ et M₋₃ de spectres optiques peuvent être déterminées à partir des deux équations suivantes [28]:

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (\text{IV.9})$$

$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (\text{IV.10}).$$

Les deux moments M₋₁ et M₋₃ ont été calculées à partir des données de E₀ et E_d et sont donnés dans le tableau IV. 5. On peut remarquer que les valeurs de M₋₁ et M₋₃ changent avec le taux du dopage . En comparant les résultats du tableau IV. 5 à le coefficient l'absorption dans la région spectrale du proche infrarouge, on peut conclure que M₋₃ augmente avec l'incorporation de cobalt dans le réseau hôte.

IV. 1. 2.4 Détermination de l'indice de réfraction

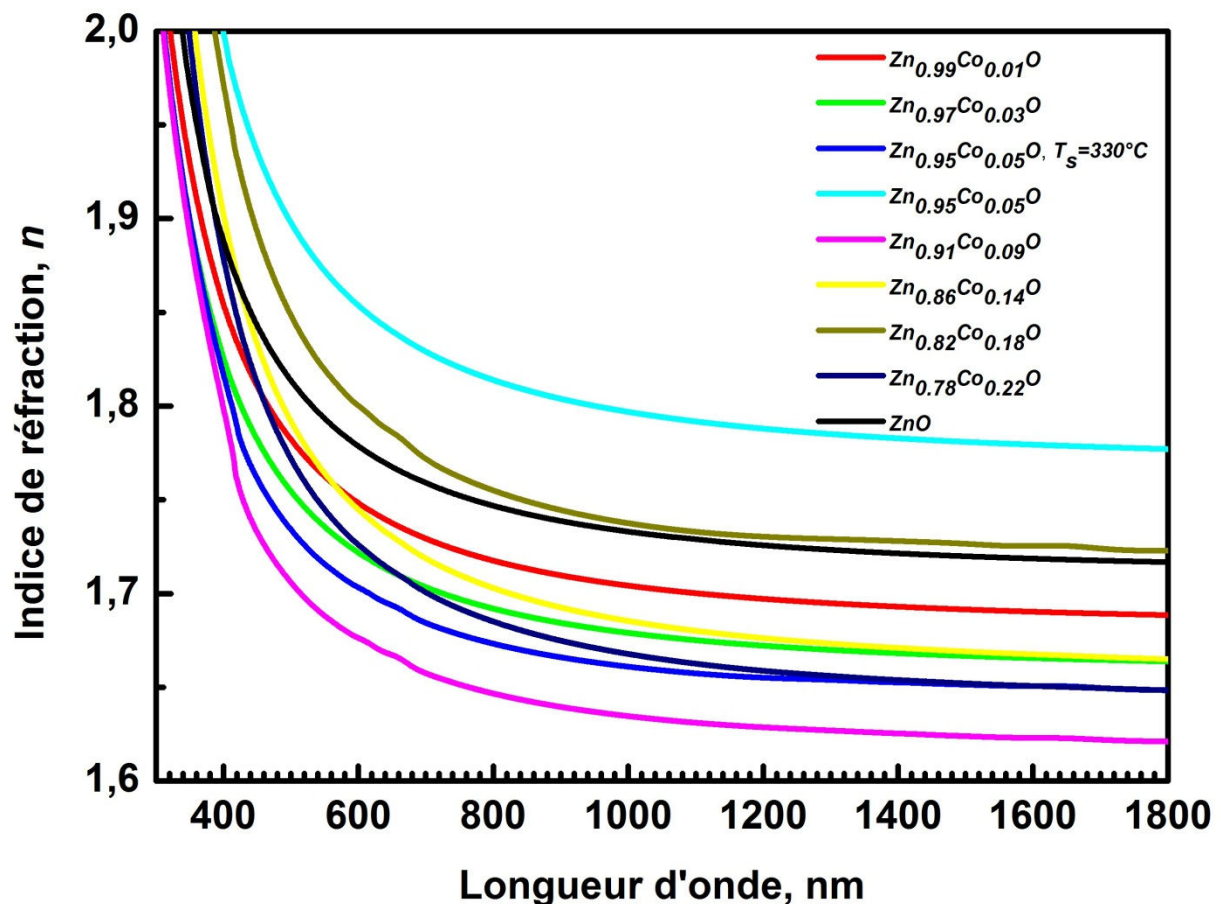


Figure IV. 13: Indice de réfraction des couches minces de ZnO et de Zn_{1-x}Co_xO ($x=0.01 - 0.22$) déposées par la technique USP sur des substrats de verre.

La variation de l'indice de réfraction du film de Zn_{1-x}Co_xO ($x=0.01 - 0.22$) en fonction de la longueur d'onde est représenté sur la Fig. IV.13, et se trouve être inférieure à celle de ZnO pure [28]. Mais dans les deux cas, la relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde présentant la même tendance. On constate que les indices de réfraction à 598 nm de couches de ZnO, et Zn_{1-x}Co_xO [$x=0.01, 0.03, 0.05 (T=330^\circ C), 0.05, 0.09, 0.14, 0.18, 0.22$] sont égaux à 1.77, 1.78, 1.72, 1.70, 1.85, 1.67, 1.74, 1.80 et 1.72 respectivement. Il faut noter que les indices de réfraction ci-dessus sont égales ou un peu supérieure à celle de ZnO préparé dans les mêmes conditions. Ceci pourrait être dû au fait que l'indice de réfraction est sensible à des défauts structurels (par exemple, des vides, des inclusions, des dopants), donc le calcul de l'indice de réfraction peut fournir une information importante concernant la microstructure du matériau. Des gaz comme CH₃COOH, H₂O, etc peuvent être produits après oxydation du précurseur Zn(CH₃

COO)₂ en ZnO. En conséquence, les pores peuvent être facilement formés en raison de la libération de ces gaz.

IV. 1. 2.5 Détermination de la porosité P

La porosité P est calculé à partir des constantes optiques en utilisant l'équation de Lorentz-Lorenz [31]:

$$P = 1 - \frac{(n_{film}^2 - 1)(n_{bulk}^2 + 2)}{(n_{film}^2 + 2)(n_{bulk}^2 - 1)} \quad (IV.11),$$

où la valeur n de film (1.771 à 598 nm) représente les indices de réfraction des films de ZnO poreux et n_{bulk} représente les indices de réfraction du ZnO pur massif qui est 1.996 à même longueur d'onde. La moyenne de la masse volumique (ρ_{film}) du film est liée à la porosité (P) et la masse volumique (ρ_{bulk}) de ZnO pur par Eq. (IV .12):

$$\rho_{film} = \rho_{bulk}(1 - P) \quad (IV.12).$$

Nous avons déterminé P = 0.1659 et $\rho_{film} = 4.68 \text{ gcm}^{-3}$ avec une densité apparente du massif = 5.61 gcm^{-3} . La concentration des cations cobalt N_{Co} pour un niveau de dopage x dans les films peut être calculée comme suit:

$$N_{Co} = \frac{N_{Av}\rho_{film}}{M} \times x \quad (IV.13).$$

où $N_{AV} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ est la constante d'Avogadro et M la masse molaire.

Avec les valeurs $\rho_{film} = 4.68 \text{ g cm}^{-3}$, et la masse molaire de ZnO, $M = 81.408 \text{ gmol}^{-1}$.

IV. 1. 2.6 Détermination du concentration d'impuretés

La force de l'oscillateur est souvent utilisé comme une méthode de calcul de la concentration d'impuretés dans un hôte à partir des valeurs connues des coefficients d'absorption. Classiquement, la force de l'oscillateur f représente le nombre d'oscillateurs dipolaires électriques qui peuvent être simulés par le champ de rayonnement (dans l'approximation dipolaire diélectrique) et a une valeur proche des transitions permises. L'absorption intégrée d'une transition optique est liée à la concentration des centres d'absorption (N), l'indice de réfraction n , et la force d'oscillateur f par la formule bien connue de Smakula [32]:

$$Nf = 8.21 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha(E) dE \quad (\text{IV.14}),$$

où n est l'indice de réfraction des transitions inter-sous-bandes, α est le coefficient d'absorption décadique en cm^{-1} et E est l'énergie en eV. Pour les bandes d'absorption de Gauss l'intégrale est:

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \alpha_{\max} W \quad (\text{IV.15}),$$

avec α_{\max} maximum d'absorption et la largeur à mi-hauteur W . Eq. (IV .14) peut être exprimée comme suit:

$$Nf = 8.74 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} W \quad (\text{IV.16}).$$

Il est difficile de quantifier l'absorption des transitions électroniques d-d (Co^{2+}) depuis la valeur globale de la transmittance pour chaque film a cause de la différence des épaisseurs. Par conséquent, le coefficient d'absorption ($\alpha \approx (1/d) \times \ln(1/T)$) a été utilisée car il est normalisé par l'épaisseur du film (d).

La connaissance des forces d'oscillateur $f_{i \rightarrow j}$ calculée de l'équation (IV .7), la valeur de l'indice de réfraction de transitions intersousbandes, c'est à dire à $\lambda_{i \rightarrow j}$ de films, α_{\max} et la largeur à mi-hauteur est trouvés par déconvolution gaussienne du coefficient d'absorption, permet de calculer à partir de la formule de Smakula la concentration d'absorption de centres N. Les valeurs obtenues de la concentration de centres absorbants (N) et la force de l'oscillateur (f) de l'empreinte digitale de d-d transitions des ions Co^{2+} situés dans les sites de symétrie de T_d sont donnés dans le tableau IV.8. La somme de la force d'oscillateur ($\sum f_{i \rightarrow j}$) de l'état fondamental A_2 (F) à tous les autres états varie de 0.086 à 0.236 pour les films étudiés. La concentration des centres d'absorption (Co^{2+}) des transitions d-d augmente de 2.468×10^{20} à $9.504 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ mais reste inférieure aux valeurs calculées.

Comme mentionné ci-dessus, les valeurs de la bande interdite optique est directement réduit de 3.258 à 2.928 eV. Cette réduction importante de la bande interdite est due au ions Co^{2+} incorporés dans les films avec l'augmentation de taux de dopage confirmé par la concentration obtenue des centres d'absorption

	1	2	3	4	5	6
Zn_{0.99}Co_{0.01}O:	d=1382 nm, $N_{Co}^{cal}=3.403 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Co}^{exp}=5.285 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=8.638 \times 10^{-3}$					
Refractive index	1.756	1.747	1.735	1.695	1.694	1.691
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	1.089	2.414	2.118	2.352	0.665	□0
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	0.572	1.108	1.165	1.248	1.192	/
Zn_{0.97}Co_{0.03}O:	d=910 nm, $N_{Co}^{cal}=9.835 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Co}^{exp}=6.706 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=2.449 \times 10^{-2}$					
Refractive index	1.731	1.720	1.709	1.670	1.668	1.665
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	1.374	7.902	5.559	9.036	0.405	0.216
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	2.378	1.355	1.621	0.337	0.399	0.616
Zn_{0.95}Co_{0.05}O (330°C):	d=419 nm, $N_{Co}^{cal}=1.784 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Co}^{exp}=6.513 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.147$					
Refractive index	1.709	1.702	1.691	1.655	1.653	1.650
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	17.865	33.900	43.960	34.910	01.690	15.580
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.743	2.186	1.411	0.311	0.666	0.196
Zn_{0.95}Co_{0.05}O:	d=343 nm, $N_{Co}^{cal}=1.867 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Co}^{exp}=2.486 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.061$					
Refractive index	1.863	1.850	1.836	1.785	1.781	1.778
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	05.390	12.615	25.775	06.890	04.600	06.525
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	0.769	1.081	0.487	0.055	0.013	0.081
Zn_{0.91}Co_{0.09}O:	d=280 nm, $N_{Co}^{cal}=2.876 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Co}^{exp}=6.549 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.217$					
Refractive index	1.684	1.675	1.665	1.626	1.625	1.623
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	27.495	53.847	59.823	59.067	01.305	16.083
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.514	2.018	1.433	0.142	1.224	0.218
Zn_{0.86}Co_{0.14}O:	d=733nm, $N_{Co}^{cal}=4.706 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Co}^{exp}=5.606 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.128$					
Refractive index	1.758	1.742	1.727	1.671	1.669	1.665
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	08.666	33.474	34.328	19.432	09.086	23.940
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.972	1.669	1.259	0.316	0.211	0.179
Zn_{0.82}Co_{0.18}O:	d=250 nm, $N_{Co}^{cal}=6.392 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Co}^{exp}=6.596 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.236$					
Refractive index	1.811	1.796	1.783	1.729	1.728	1.725
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	18.054	31.644	61.470	68.760	37.422	19.206
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	2.122	2.358	1.188	0.144	0.471	0.313
Zn_{0.78}Co_{0.22}O:	d=597nm, $N_{Co}^{cal}=7.263 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $N_{Co}^{exp}=9.504 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.113$					
Refractive index	1.737	1.722	1.709	1.656	1.654	1.650
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	02.288	14.124	30.558	15.554	07.810	43.164
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	3.872	3.108	1.185	0.236	1.050	0.053

Tableau IV .8: Concentration des centres absorbants N et la force d'oscillateur f de la transition d-d de Co²⁺ ions. 1: 567 nm (⁴A₂ (F) ²E (G)); 2: 610 nm (⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (P)); 3: 657 nm (⁴A₂ (F) → ²A₁ (G)); 4: 1297 nm (⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (F)); 5: 1 410 nm (⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (F)); 6: 1647 nm (⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (F)).

IV.1.2.7 :Variation du paramètre d'Urbach avec la teneur en cobalt

Dans la méthode de dépôt par pulvérisation pyrolytique ultrasonique, la croissance du film se fait par décomposition thermique d'un précipité au niveau du substrat ; ce dépôt résulte de la vaporisation des gouttelettes de l'aérosol. Dans cette situation, le matériau qui se forme renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure. Dans ce cas, les bords de bande du réseau cristallin

délimité par E_V et E_C peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés dans la bande interdite qui apparaissent en queues de bande aux frontières des bandes de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_C et inférieures à E_V , on retrouve les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. On définit alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{Urb}) pour caractériser ce désordre. Il est possible d'estimer le désordre existant dans les couches en étudiant les variations du coefficient d'absorption. En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation [33]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{Urb}}\right), \quad h\nu < E_g.$$

E_{Urb} ($=E_0$) mesure l'extension de la queue d'Urbach et constitue une mesure indirecte du désordre de structure et peut être évaluée en tant que largeur de l'état localisé. Srikant *et al.* [34] ont interprété l'énergie d'Urbach E_{Urb} comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieure de la largeur de la bande interdite. La figure IV.14 ($\ln\alpha$ en fonction de l'énergie) montre les régions où se produisent différents types de phénomènes d'absorption optiques : (1) absorption par les excitons, (2) absorption fondamentale (transition de la bande de valence vers la bande de conduction et queue d'Urbach) et (3) absorption d'impuretés. Le paramètre E_{Urb} est la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre, et est comparable à celle trouvée par Srikant *et al* [34], et se situe entre 77 et 100 meV pour ZnO. On peut déduire de nos mesures (figure IV. 14) des valeurs d'environ 48-374 meV pour E_{Urb} . Cette énergie vaut environ 30 meV [33] pour le ZnO monocristallin (après un recuit à l'air). Ce paramètre étant lié au désordre dans le matériau, cela indique que notre dépôt de ZnO est peu désordonné par rapport au monocristal contrairement aux Zn_{1-x}Co_xO couches minces qui sont fortement désordonnées.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs à la variation du gap optique des couches minces et aux désordres (l'énergie d'Urbach de chaque échantillon est représenté) en fonctions des teneurs en cobalt est présenté dans la figure IV.15. On constate que la bande interdite diminue avec l'augmentation de la teneur en

cobalt. Le schéma de la formation de la queue d'Urbach est présenté sur la figure figure IV.15.

La présence d'une concentration élevée d'états localisés dans les films minces est responsable de la réduction de la largeur de bande interdite optique. Par conséquent, l'addition de Co augmente la concentration d'états localisés dans les couches minces conduisant à la diminution de la largeur de bande interdite.

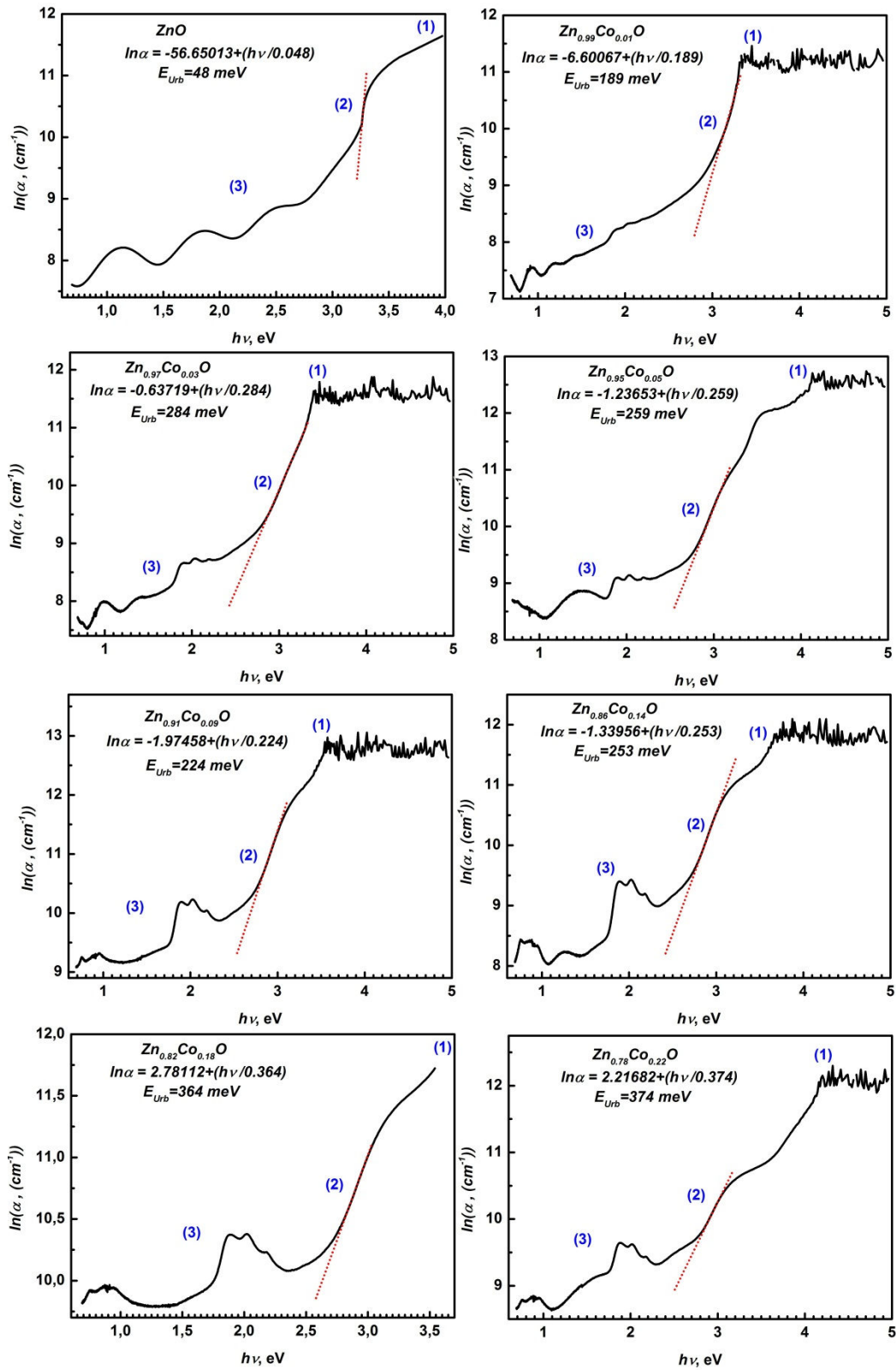


Figure IV. 14: Evolution du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la teneur en cobalt.

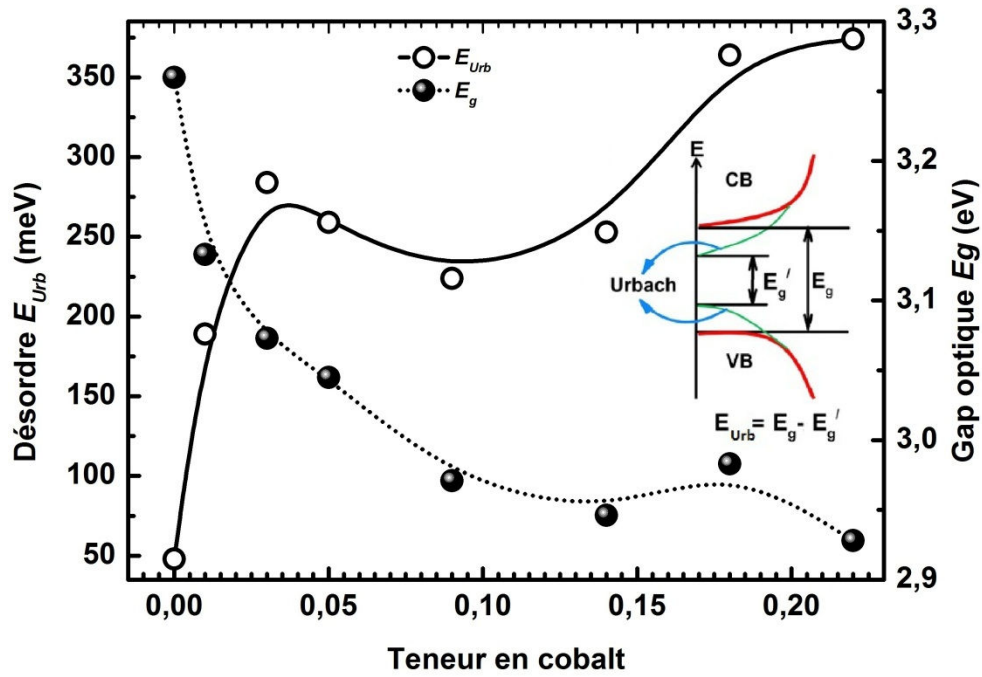


Figure IV. 15: Résultat de dopage et de la variation de la largeur de bande interdite et de l'énergie d'Urbach pour différentes teneurs de Co.

Conclusion :

Des films minces ternaires ZnCoO à différentes concentrations initiales de Cobalt allant de 1 à 22 %at ont été préparés par la technique de pulvérisation pyrolytique ultrasonique déposé sur des substrats de verre.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés non dopé et dopé en Co montre que les couches minces se cristallisent dans la structure hexagonale de type Wurtzite. Nous avons remarqué que les paramètres de maille augmentent pour atteindre ($a = 3.2689 \text{ \AA}$ et $c = 5.2230 \text{ \AA}$) pour un taux de dopage de 18 %at. L'évolution des paramètres de maille avec la teneur en Co, est plus complexe que prévu. L'analyse par DRX indique que les films minces de ZnO non dopés et dopés ont montré une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat.

La taille moyenne des cristallites diminue avec l'insertion de Co, ce qui suit la diminution du rayon ionique du Co^{2+} par rapport à celui de Zn^{2+} . Une partie du Co semble donc bien insérée en position substitutionnelle du Zn. Par contre pour $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$ ($T_S=450^\circ\text{C}$) et $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ ($T_S=330^\circ\text{C}$) cette tendance ne s'applique pas et pour $\text{Zn}_{0.86}\text{Co}_{0.14}\text{O}$ même taille des cristallites que ZnO a été constatée

Les microstructures/nanostructure de films minces non dopé et dopé $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x= 1\%, 3\%, 5\%, 9\%, 14\%, 18\%$ et 22%) sont obtenues en utilisant la microscopie électronique à balayage MEB à haute résolution. Les images des films sont caractérisés par la présence de nanopétales et nanotiges spécifiquement dans la gamme de dopage de 3-14 %at. Conformément aux analyse XRD, le dopage de Co semble altérer la taille nanopétals. L'ajout du Co au delà de (18-22 %at) cause le changement de la microstructure des films avec la réduction de la taille des grains indiquant une détérioration des propriétés cristallines des films dopés . La composition chimique et stœchiométrique des films sont caractérisée par EDS. L'analyse de spectre révèle un bon accord entre Co attendu et mesuré dans les films indiquant l'efficacité du dopage. Les résultats révèlent aussi une haute limite de solubilité de Co dans la solution solide ZnO à environ 14 %at.

Les résultats de la spectroscopie UV-vis montrent un déplacement du gap vers le rouge et une augmentation de l'intensité des pics d'absorption de Co quand la concentration de Co augmente. L'addition de Co augmente la concentration d'états

localisés dans les couches minces conduisant à la diminution de la largeur de bande interdite.

La courbe de transmittance reproduite en utilisant les paramètres d'ajustement d , n et k , est en bonne accord avec les données expérimentales de la transmission.

CHAPITRE V

**DEPOTS DES FILMS DE ZNO, $\text{ZN}_{0.95}\text{CO}_{0.05}\text{O}$
ET $\text{ZN}_{0.90}\text{CO}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}$ (M = AL , CD , CU ET NA)**

Introduction :

Dans ce chapitre, Les couches minces d'oxyde de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cd , Cu et Na) ont été déposées par la technique de pulvérisation pyrolytique ultrasonique sur des substrats en verre chauffés pendant une durée de 30 min. L'objectif visé dans ce travail consiste à étudier l'effet du taux du dopage par le cobalt et le codopage sur les propriétés structurales, microstructurales et optiques des films de ZnO:Co.

V. Série de films de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cd , Cu et Na)

V.1. Structure et analyse de la microstructure

V .1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les (figures V .1a et 1b) représentent les spectres de diffraction des rayons X des dépôts ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O, Zn_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O, Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O, Zn_{0.90}Cd_{0.05}Co_{0.05}O, Zn_{0.90}Na_{0.05}Co_{0.05}O. D'après ces spectres on peut déduire que :

- ✓ la formation d'une phase wurtzite dans l'ensemble des films (JCPDS Carte n ° 00-036 – 1451),
- ✓ l'intensité des pics de diffraction varie considérablement en fonction de la nature (de numéro atomique) de l'élément dopant et de la concentration réelle dans la couche mince déposée (qui sera discuté dans la section morphologie),
- ✓ une orientation préférentielle le long de la direction (002) dans toutes les compositions est observée , mais le degré d'orientation des grains dans cette direction dépend aussi de la nature de l'élément dopant. Ceci a été associé à la valeur de l'énergie libre de surface, qui est minimales pour le plan (002) de ZnO au cours du processus de la croissance [1].

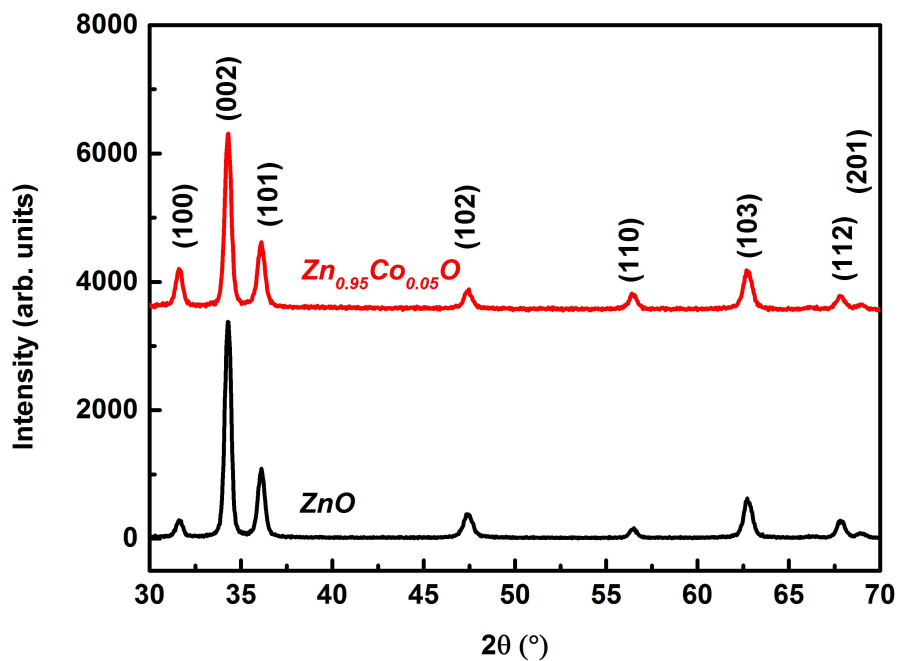


Figure V .1a: Spectres de diffraction DRX enregistré pour le films ZnO pur et ZnO dopé Co.

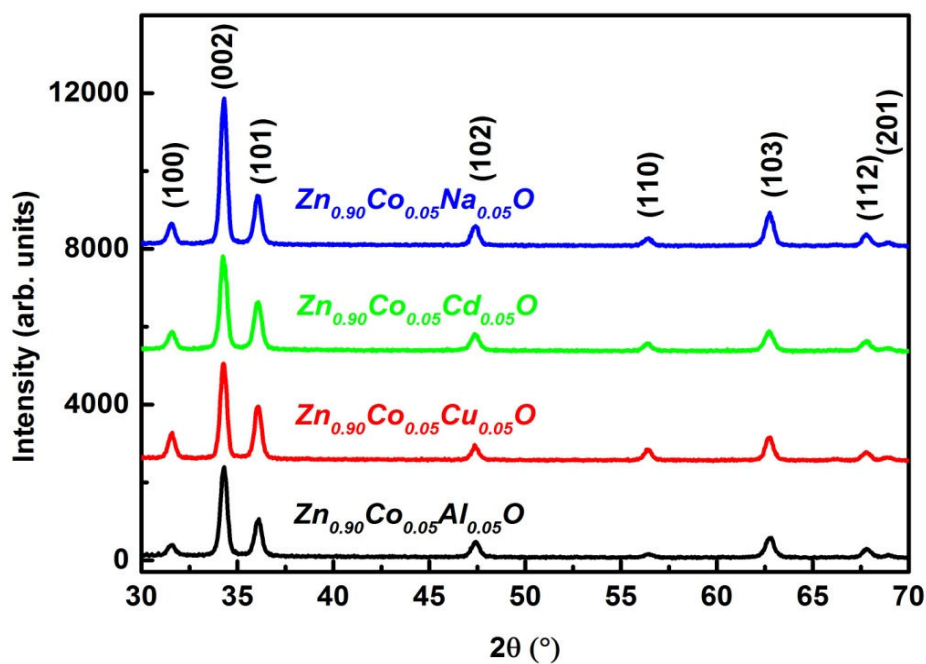


Figure V .1b: Spectres de diffraction DRX de films $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ et $Zn_{0.90}M_{0.05}O$ (M = Al, Cu, Cd et Na) films.

Chapitre V Dépôts des films minces de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cd , Cu et Na)

les Analyses qualitatives et quantitatives de la phase ont été réalisées en utilisant le programme PDXL. Les deux paramètres de maille (a et c) et les paramètres de la microstructure (taille des cristallites et microcontrainte) obtenus par ajustement des spectres sont rapportés dans le tableau V .1.

Composition	Taille des cristallites (nm)	Microcontraintes (%)	Paramètres de maille (Å)	Affinements			S	χ^2
				Rwp (%)	Rp (%)	Re (%)		
ZnO	25	0.266	3.2542 (5) 5.2129 (7)	16.87	11.84	8.93	1.71	2.92
Zn _{0.95} Co _{0.05} O	23	0.289	3.2572 (4) 5.2162 (7)	9.58	7.41	7.63	1.25	1.57
Zn _{0.90} Co _{0.05} Na _{0.05} O	23	0.163	3.2603 (4) 5.2145 (6)	10.12	7.57	7.22	1.40	1.96
Zn _{0.90} Co _{0.05} Al _{0.05} O	21	0.212	3.2571 (6) 5.2114 (9)	12.71	9.23	8.16	1.56	2.42
Zn _{0.90} Co _{0.05} Cu _{0.05} O	22	0.126	3.2592 (3) 5.2148 (5)	9.02	6.83	7.89	1.14	1.30
Zn _{0.90} Co _{0.05} Cd _{0.05} O	19	0.194	3.2601 (5) 5.2160 (8)	11.01	8.67	7.67	1.43	2.06

Tableau V .1: Paramètres de raffinement Rietveld des spectres de diffraction DRX.

Cas du dopage 5%at en cobalt Zn_{0.95}Co_{0.05}O

Les valeurs des paramètres de l'ajustement pour les couches Zn_{1-x}Co_xO (R_{wp} (%) le facteur du profil pondéré; Rp (%) le facteur du profil; R_{exp}(%) le facteur de fiabilité (reliability); S = R_{wp} / R_{exp} et $\chi^2 = S^2$ bon ajustement) indiquent un bon ajustement; voir Figure V.2.

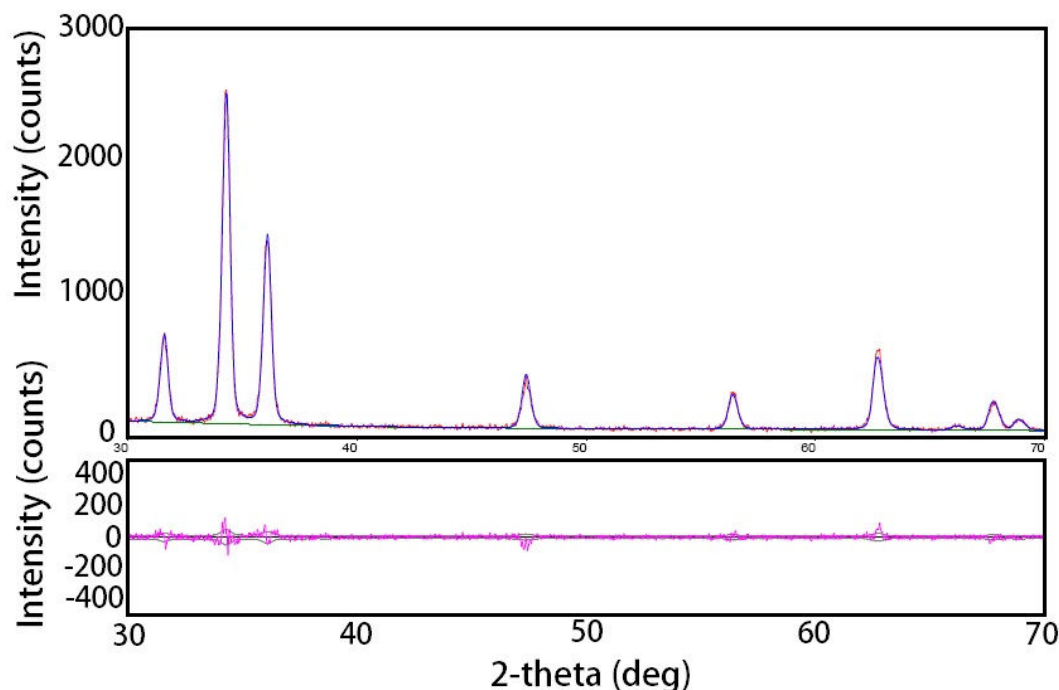


Figure V. 2: Affinement de Rietveld des spectres de diffraction DRX de la composition Zn_{0.95}Co_{0.05}O. Ligne continu bleue: modèle calculé; ligne rouge : données expérimentales; ligne orange (vers le bas): la différence entre les données expérimentales et le modèle calculé.

les paramètres de maille augmentent pour atteindre $a = 3.2572 \text{ \AA}$ et $c = 5.2162 \text{ \AA}$, ce qui est surprenant, comme le rayon ionique de Co^{2+} est plus petit que celui de Zn^{2+} (0.079 nm et 0.088 nm, respectivement). Cette différence peut être attribuée à une certaine déficience de Zn^{2+} quand il est substitué avec Co^{2+} et / ou de l'oxygène stœchiométrique (sièges vacants). Li et al. [2] ont rapporté que les paramètres maille diminuent lorsqu'on dépose les couches minces de ZnO sur un substrat de verre en utilisant la technique « magnétron sputtering » suivi d'un recuit sous vide, cette diminution est attribuée à la variation de la concentration des lacunes d'oxygène. De plus, certains auteurs ont rapporté que les contraintes survenant pendant le dépôt peut être responsable de la variation de paramètre de maille [3]. Dans notre cas, nous avons calculé des valeurs de 0.266% de ZnO pur et 0.289% pour l' Zn_{0.90}Co_{0.05}O. Les valeurs obtenues dans cette étude sont légèrement plus faible que les valeurs de la poudre ZnO synthétisé par la méthodes d'auto combustion qui permet d'avoir des paramètres $a = 3.2521 \text{ \AA}$ et $c = 5.2078 \text{ \AA}$ [4]. Les valeurs pour le ZnO co-dopé est supérieure à celle de ZnO pur et qui sont similaires à nos résultats.

Cas du codopage ZnCo_{0.05} M_{0.05} O (M=Al, Cu, Cd et Na)

Lorsqu'on substitue Zn, ($r[\text{Zn}^{2+}] = 0.088 \text{ nm}$), par les éléments tel que :Co ($r[\text{Co}^{2+}] = 0.079 \text{ nm}$), Cu ($r[\text{Cu}^{2+}] = 0.087 \text{ nm}$); Na ($r[\text{Na}^+] = 0.116 \text{ nm}$); Al ($r[\text{Al}^{3+}] = 0.068 \text{ nm}$) et Cd ($r[\text{Cd}^{2+}] = 0.109 \text{ nm}$) dans la structure de ZnO on observe que la variation des paramètres de maille après codopage est en accord avec la variation du rayon ionique de l'élément de remplacement. On constate que le volume de la maille varie linéairement en fonction du rayon atomique (Figure V. 3).

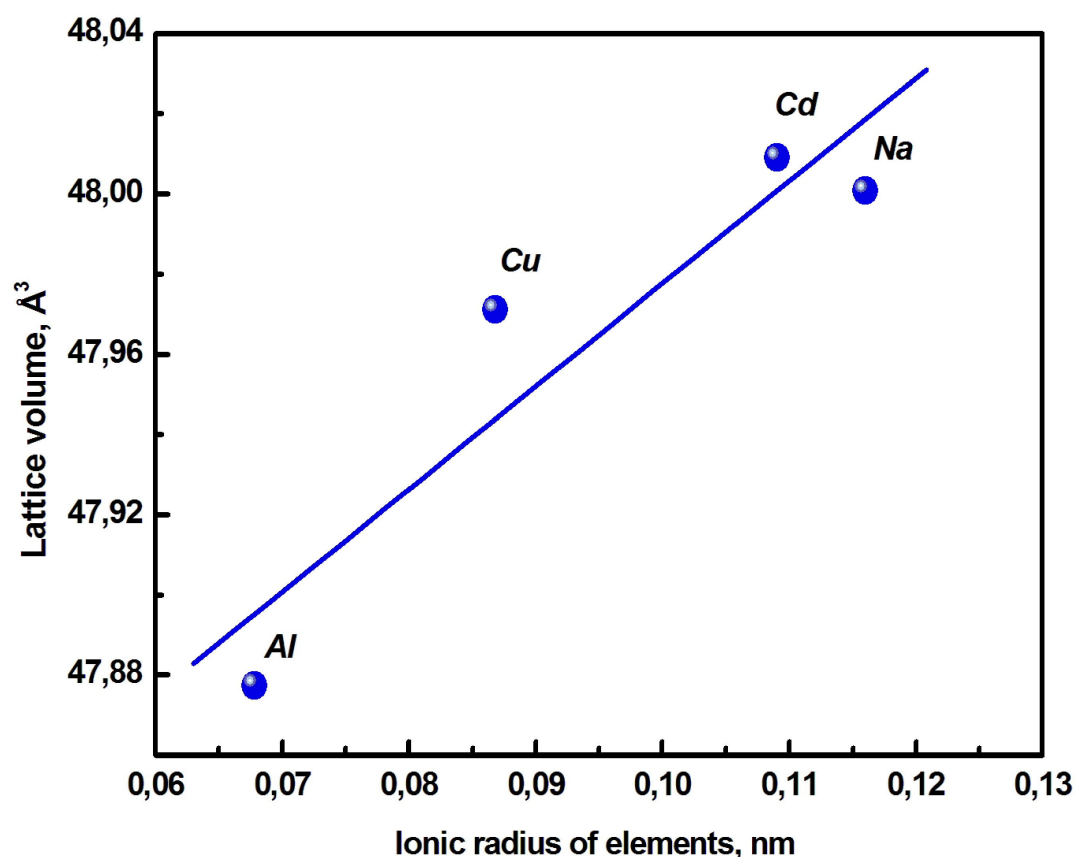


Figure V. 3: Évolution de volume de maille ($V = a^2c \sin 60^\circ$) avec la variation de rayon ionique des éléments.

La taille des cristallites ne semble pas être affectée par la nature et le rayon ionique de l'élément dopant (M=Na, Al, Cu et Cd), la valeur moyenne est de l'ordre de 20 nm. Toutefois, la valeur de microcontraintes varie considérablement avec M [Na(0.163%), Al(0.212%), Cu(0.126%) et Cd(0.194%)], qui peut être attribuée à la valence et au rayon ionique.

V.1.2. Observations morphologiques des films

Les images de la surface des films ont été obtenues en utilisant le détecteur d'électron secondaire (SE) et le détecteur de rétrodiffusion d'électrons (BSE). Les images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) de haute résolution donnent la morphologie des dépôts [ZnO , Zn_{0.95} Co_{0.05}O , Zn_{0.90}Co_{0.05} Al_{0.05} O , Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05} O, Zn_{0.90}Cd_{0.05}Co_{0.05} O, Zn_{0.90}Na_{0.05}Co_{0.05} O] sont rapportées sur la figure V. 4.

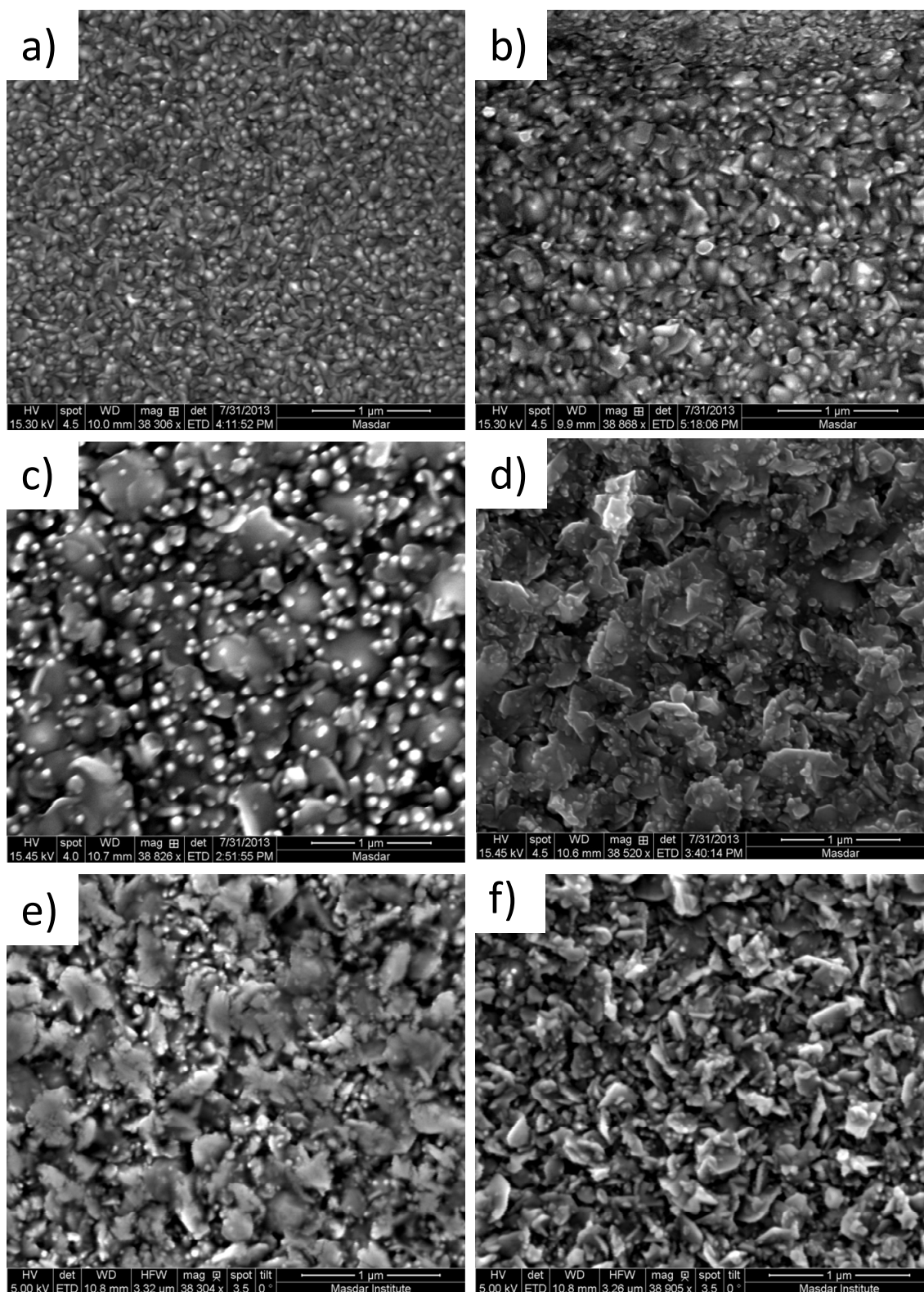


Figure V. 4: MEB de films $Zn_{0.9}Co_{0.05}(M)_{0.05}O$ avec (a) Al, (b) Cu, (c) Na, (d) Cd, (e) ZnO pur et (f) $Zn_{0.9}Co_{0.05}O$.

Cas de ZnO

La microstructure de ZnO caractérisé par la présence de nano-pétales émergents perpendiculairement à la surface du film (Figure V. 4e).

Cas de dopage ZnO:Co (Zn_{0.95}Co_{0.05}O)

Pour étudier l'effet du dopage, les images MEB ont été comparés à ceux observées sur ZnO pur (figures V. 4e et 4f). Le dopage avec Co semble préserver la microstructure de ZnO caractérisé par la présence de nano-pétales. Il faut noter qu'un co-dopage supplémentaire de ZnO :Co a une forte incidence sur la morphologie de la surface du film. D'une part, Cd; Na préservent la nanostructure précitée de ZnO:Co, mais avec une augmentation de la taille (longueur) de nano-pétales de 500 à 800 nm, tandis que leur épaisseur n'est presque pas affectée (Figures (V. 4c-4d)).

D'autre part, Cu et Al modifient la morphologie des films. En particulier, le co-dopage par l'aluminium conduit à la formation de film dense montrant de petits grains d'un diamètre dans la gamme de 15-45 nm. Une image de haute résolution de films Zn_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O révèle que ces nano-grains uniformes sont en fait des nanotubes (ou nanotiges) disposés principalement dans la direction perpendiculaire de la surface du film.

Ces nanotiges peuvent être vus dispersés dans de plus petite quantité et de taille plus grande dans les films dopés Na et Cd. Il est à noter également que les nanotiges et même certains nanopétales présentent une section transversale en forme d'hexagone, ce qui implique la présence de la structure cristalline de type wurtzite de ZnO.

V .1.3 Analyse (EDS)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est équipé avec le système de rayons X à dispersion d'énergie de marque EDAX type « GENESIS » qui a été utilisé pour déterminer la composition chimique des couches minces. Un exemple de spectres EDS de Cu/Co de film de ZnO co-dopé est représenté sur la Figure V.5. Les données EDS sont analysés afin de révéler l'efficacité de codopage ainsi que pour vérifier la stœchiométrie des films d'oxyde préparés. Les résultats sont rapportés dans le tableau V.2.

Le codopage en cuivre permet d'obtenir le meilleur codopage du ZnO, où la composition du film est identifiée comme Zn_{0.9}Co_{0.05}Cu_{0.05}O.

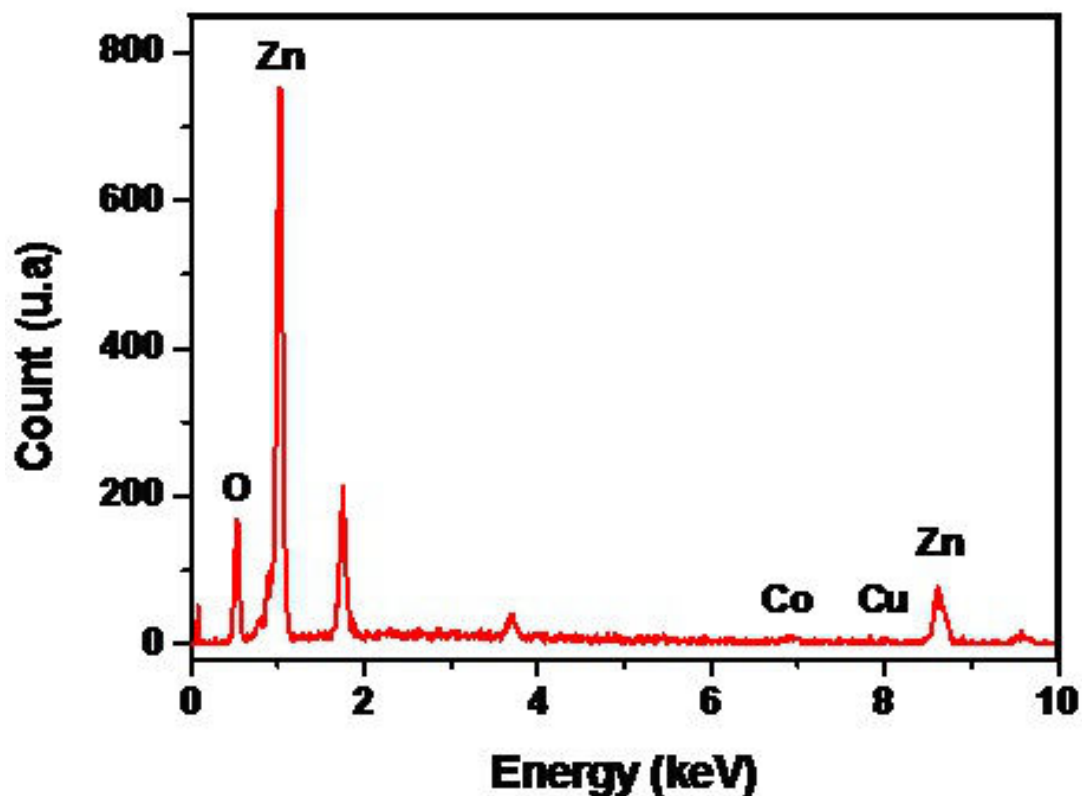


Figure V.5: Exemple de spectre EDS de films codopé Zn_{0.9}Co_{0.05}Cu_{0.05}O utilisé pour la détermination de la composition des films (voir le tableau V.2).

Codopage Zn _{0.9} Co _{0.05} M _{0.05} O	Zn (%at)	Co (%at)	M (%at)	x (Co)	y (M)
M=Al	40.7	1.8	1.4	0.04	0.03
M=Cu	44.6	2.75	2.6	0.055	0.05
M=Cd	60.3	0.77	3.4	0.01	0.05
M=Na	47.6	3.75	0	0.07	0

Tableau V. 2: Composition et stœchiométrie des films minces obtenus par l'analyse statistique de Spectre EDS.

Les autres couches montrent le passage de la stœchiométrie de la composition atomique typique de Zn_{0.93}Co_{0.04}Al_{0.03}O et Zn_{0.94}Co_{0.01}Cd_{0.05}O sont observées pour le dopage en Al et

en Cd respectivement. Cependant, nous avons noté que le codopage avec Na n'a pas été efficace vu qu'aucune trace de cet élément a été mise en évidence par l'analyse EDS; le film formé semble contenir le dopant Co seulement.

V.2 Propriétés optiques

V.2.1. Traitement des spectres de transmittance UV/visible

Pour traiter les spectres de transmittance UV/visible des couches ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O, il est très important de déterminer les paramètres de dispersion des couches dans la région transparente (coefficient d'extinction $k=0$), les paramètres de dispersion ont été évalués en utilisant l'ajustement de l'oscillateur harmonique proposé par Wemple et DiDomenico [5], on utilisant les relations (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4, IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8). Le spectre de la transmittance a été pris à la température ambiante. Le spectre de la transmittance pour toutes les couches montre le caractère d'absorption des transitions électroniques du Co²⁺ dans les régions spectrales du visible et du proche infrarouge pour les longueurs d'onde 565, 611, 657, 1297, 1410 et 1648 nm. Les trois premiers pics sont prédominants pour les absorptions.

Pour l'Al³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ et Na⁺ codopant les couches Zn_{0.95}Co_{0.05}O un motif d'absorption similaire à celui remarqué dans Zn_{0.95}Co_{0.05}O est observé, mais l'absorption est plus prononcée dans les systèmes codopés.

L'ion dopant (Co²⁺) transforme la couleur de la matrice hôte (ZnO) en couleur verte. Si la concentration de l'ion dopant est faible, l'interaction entre les ions dopants peut être négligée. C'est pour cette raison qu'ils ont été considérés comme centres absorbants isolés. La distance réelle entre deux atomes Zn dans le système étudié est environ ≈ 0.326 nm, alors que les atomes Zn dans Zn_{0.95}Co_{0.05}O sont présents dans des structures tétraédrales avec une distance Zn-O de 0.196 nm. Pour une distribution uniforme des ions Co²⁺, la distance moyenne entre les ions Co qui ont substitué les sites Zn dans le réseau cristallin ZnO peut être estimée par [6] $N_{at} = (4/3)(Z/V_c)\pi r^3$, où r est le rayon moyen de la sphère atomique. Les paramètres structuraux pour Zn_{0.95}Co_{0.05}O sont : $a = 0.32572$ nm, $c = 0.52162$ nm ; volume de la maille unitaire (V_c) = 47.92×10^{-3} nm³ ; $Z = 2$. Pour les

atomes de zinc dans la structure wurtzite du $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, Z/V_c vaut $41.73nm^{-3}$. Cependant, le vingtième site de zinc à partir de l'atome sonde est occupé par le cobalt. En utilisant les calculs dessus, la distance moyenne entre les ions Co^{2+} est estimée aux environ $\approx 0.48nm$, ce qui indique que le plus proche ion Co^{2+} à l'ion sonde Co^{2+} est localisé dans la suivante cellule unitaire.

Suivant la théorie des champs du ligand [7], le scindement (éclatement) de l'orbital $3d^7$ (Co^{2+}) peut résulter des termes spectroscopiques 4A_2 (A : non dégénéré), 4T_2 , 4T_1 (T : trois fois dégénéré), et 2E (E : deux fois dégénéré). Pour Co^{2+} dans le réseau cristallin ZnO, Co^{2+} substitue quelques ions Zn^{2+} , et adopte la coordination du ligand tétraédral. Les niveaux 3d sont extrêmement sensibles aux atomes hôtes. Le champ cristallin intense dans ZnO conduit au scindement des orbitales électroniques 3d des Co^{2+} et produit le niveau fondamental: 4A_2 et les états excités : 2E , 4T_2 , et 4T_1 , etc. les transitions de 4A_2 à 4T_2 , et 4T_2 à 4T_1 sont permise pour le spin.

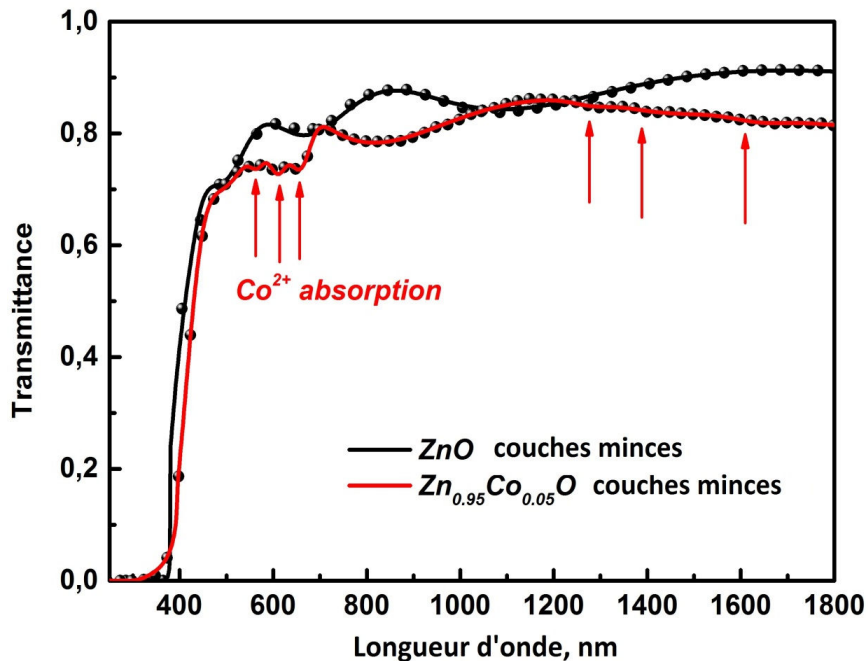


Figure V.6: Spectre de transmittance de film $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ déposé sur un substrat de verre à $450^{\circ}C$. Spectre de transmittance de film ZnO préparé dans les mêmes conditions utilisé comme référence. Spectres mesurées (cercles pleins) et calculées (traits pleins).

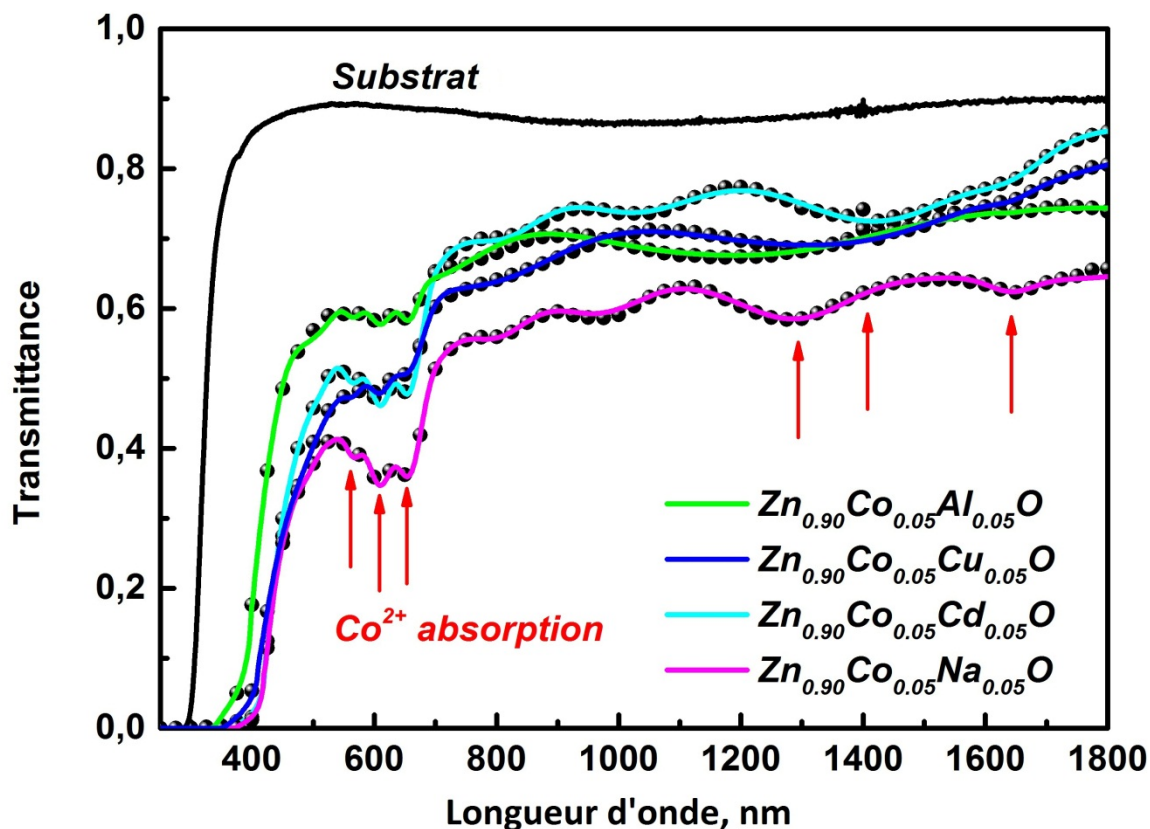


Figure V.7: Spectres de transmission de Zn_{0.90}Co_{0.05} M_{0.05} O (avec M= Cu, Al, Cd et Na) films déposés sur un substrat de verre à 450°C. La transmittance du substrat en verre (T_{substrat}) est également représenté. Spectres mesurés (cercles pleins) et calculés (trait plein).

Les figures V. 6 et V. 7 montrent que le spectre UV/visible des couches de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O. Les pics d'absorption localisés à 657, 610 et 567nm pour les couches de Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O peuvent être assignés à ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ et ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_1(G)$ de Co²⁺, attribué aux transitions champs cristallin dans l'état haut spin de Co²⁺ dans la coordination tétraédrale, suggérant que les ions Co²⁺ tétraédralement coordonnés substituent les ions Zn²⁺ dans la structure hexagonale wurtzite [8]. Entre 1272 et 1647nm une transition champ cristallin additionnelle a été observée, nommément ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$.

La courbe solide dans les figures V. 6 et V. 7 correspond à la courbe ajustée en utilisant l'éq. (IV. 7) et le symbole représente les données expérimentales. Les

Chapitre V Dépôts des films minces de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al, Cd, Cu et Na)

figures révèlent un bon ajustement raisonnable aux données expérimentales, ce qui implique une détermination précise des paramètres de l'éq. (IV. 7). Les valeurs de d , E_g , E_d , E_0 rms (la racine de la moyenne des carrées) et n_∞ extraites par ajustement des résultats expérimentaux par l'éq. (IV. 7) sont listées dans le tableau V. 3.

	épaisseur, nm	E_g , eV	E_d , eV	E_0 , eV	n à 598 nm	n_∞	M_{-1}	M_{-3} , $\times 10^{-2}$ (eV) ²	σ , nm
ZnO	486	3.258	11.334	6.018	1.771	1.698	1.883	5.200	38
Zn _{0.95} Co _{0.05} O	341	3.140	12.151	5.793	1.845	1.760	2.097	5.770	8
Zn _{0.90} Co _{0.05} Al _{0.05} O	484	3.106	11.110	5.713	1.800	1.716	1.945	5.958	43
Zn _{0.90} Co _{0.05} Cu _{0.05} O	568	3.026	11.237	5.590	1.825	1.735	2.010	6.433	76
Zn _{0.90} Co _{0.05} Na _{0.05} O	1283	2.956	10.031	5.535	1.763	1.677	1.812	5.915	73
Zn _{0.90} Co _{0.05} Cd _{0.05} O	1071	2.946	10.106	5.535	1.767	1.681	1.826	5.960	76

Tableau V. 3: Paramètres de dispersion des films obtenus par ajustement des données expérimentales à l'équation (IV. 7).

Un décalage rouge évident des limites d'absorption peut être observé pour les couches de Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O codopé avec M=Na, Al, Cu et Cd. La valeur du gap optique direct est réduite de 3.26 à 2.94 eV. Les interactions d'échange s-d et p-d mènent à une correction des limites de la bande de conduction et la bande de valence résultant d'un rétrécissement du gap. Cette interaction conduit à une correction des bandes d'énergies ; la bande de conduction est diminuée tandis que la bande de valence est augmentée causant de ce fait un rétrécissement [9,10]. La diminution de la valeur d'énergie de 3.26 eV (ZnO pur) à 3.14 eV (Zn_{0.95}Co_{0.05}O) semble provenir des transitions actives impliquant des niveaux 3d dans les ions Co²⁺ et des interactions d'échange forte sp-d entre les transporteurs itinérants 'sp' (électrons de la bande) et les électrons du dopant localisé 'd' [11,12]. Ce décalage vers le rouge de la bande interdite E_g avec l'incorporation de Co²⁺ dans ZnO a déjà été signalé par plusieurs chercheurs [13,14]. Le résultat du codopage de Zn_{0.95}Co_{0.05}O en Al³⁺, Cu²⁺, Na⁺ et Cd²⁺ est la diminution de la valeur de E_g de 3.14 à 3.10 eV, 3.04 eV, 2.95 eV et 2.94 eV, respectivement. Le rétrécissement de la largeur de la bande interdite à cause de

Al³⁺, Cu²⁺, Na⁺ et Cd²⁺ codopage est compatible avec la grande tendance déjà observée par d'autres auteurs [15,16].

V.2.2 Détermination des moments M₋₁ et M₋₃ des spectres optiques

L'utilisation unique de l'énergie de l'oscillateur (E₀) et de l'énergie de dispersion (E_d) obtenue à partir des spectres de transmittance rapportées dans le tableau V. 4, pour déterminer les moments M₋₁ et M₋₃ des spectres optiques on utilisant la même méthode du chap. IV. On peut remarquer que les valeurs de M₋₁ et M₋₃ changent avec la nature d'élément du dopage. En comparant les résultats du tableau V. 4 au coefficient d'absorption dans la région spectrale du proche infrarouge, on peut conclure que M₋₃ augmente avec l'incorporation de cobalt dans le réseau hôte.

V.2.3 Détermination de l'indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction du film de ZnO en fonction de la longueur d'onde est représenté sur la Figure V. 8, et se trouve être inférieure à celle de ZnO pure [1]. Mais dans les deux cas, la relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde présentant la même tendance.

Les indices de réfraction calculés dans les films de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al, Cd, Na et Cu) sont présentés sur les figures V. 8 et V. 9 en fonction de la longueur d'onde. On constate que les indices de réfraction à 598 nm de couches de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}Cu_{0.05}O sont égaux à 1.77, 1.84 et 1.82, respectivement . Il faut noter que les indices de réfraction ci-dessus sont égales ou un peu supérieure à celui de film ZnO préparé dans les mêmes conditions. Ceci pourrait être dû au fait que l'indice de réfraction est sensible à des défauts structuraux (par exemple, des vides, des inclusions, des dopants), donc le calcul de l'indice de réfraction peut fournir une information importante concernant la microstructure du matériau. Des gaz comme CH₃COOH, H₂O, etc peuvent être produits après oxydation du précurseur Zn (CH₃ COO)₂ en ZnO. En conséquence, les pores peuvent être facilement formés en raison de la libération de ces gaz.

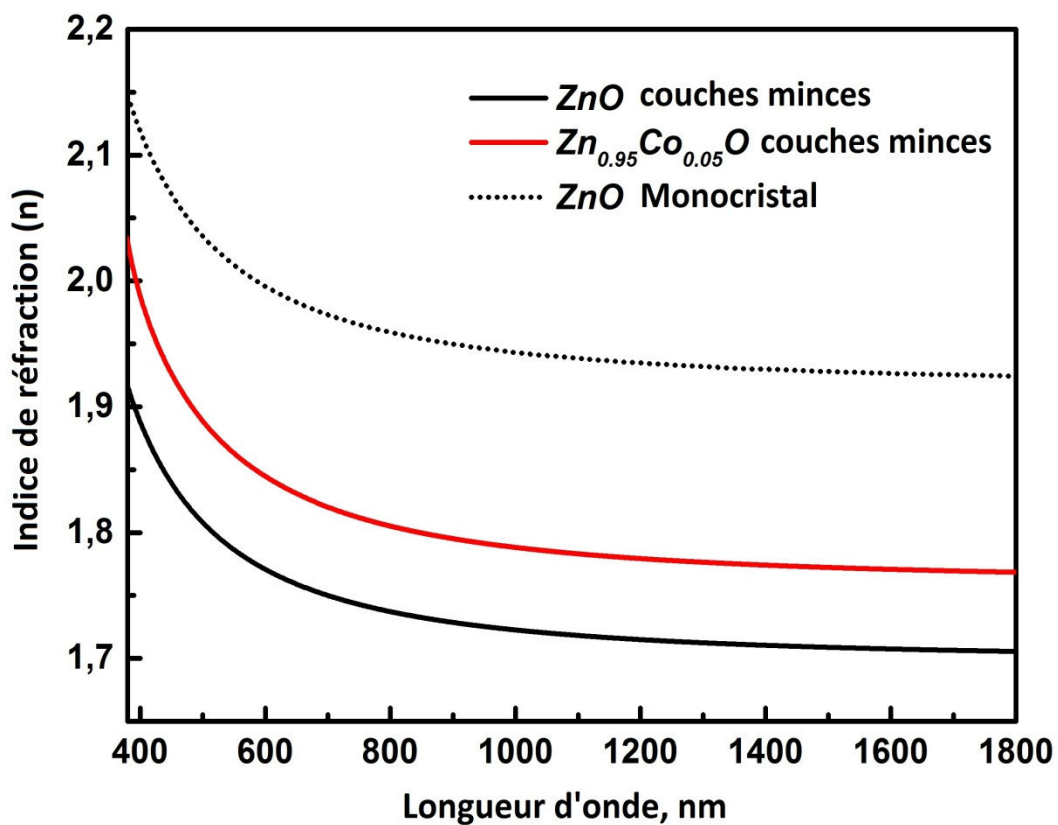


Figure V. 8: Indice de réfraction de film $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ déposé sur substrat de verre à $T_S = 450^\circ C$ et l'indice de réfraction du film de ZnO préparé dans les mêmes conditions est présenté comme référence.

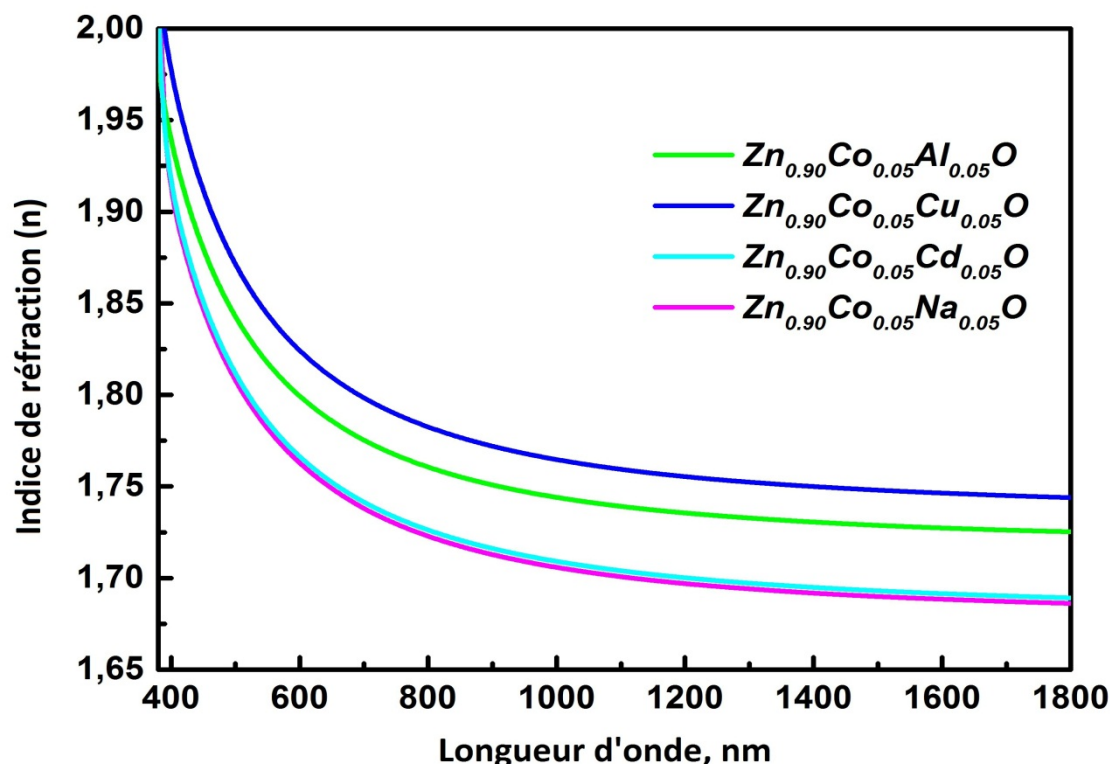


Figure V. 9: Indice de réfraction des films Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (avec M = Al, Cu, Cd et Na) déposés sur substrat en verre à 450°C.

V.2.4 Détermination de la porosité P

La porosité P est calculé à partir des constantes optiques en utilisant l'équation de Lorentz-Lorenz [17] (relation IV. 11). La valeur n du film (1.771 à 598 nm) représente l'indice de réfraction du film ZnO poreux et n_{bulk} représente l'indices de réfraction du ZnO pur massif qui est 1.996 à même longueur d'onde.

Nous avons déterminé P = 0.1659 et ρ_{film} = 4.68 g/cm³ avec une densité apparente du massif = 5.61 g/cm³. La valeur calculée de N_{Co} est de 1.73 × 10²¹ cm⁻³.

V.2.5 Détermination de la concentration en cobalt

La force de l'oscillateur est souvent utilisé comme une méthode de calcul de la concentration d'impuretés dans un hôte à partir des valeurs connues des coefficients d'absorption. Classiquement, la force de l'oscillateur f représente le nombre d'oscillateurs dipolaires électriques qui peuvent être simulés par le champ de rayonnement (dans l'approximation dipolaire diélectrique) et a une valeur proche des transitions permises. L'absorption intégrée d'une transition

optique est liée à la concentration des centres d'absorption N, l'indice de réfraction n, et la force de l'oscillateur f par la formule bien connue de Smakula [18] on utilisant la même méthode décrite dans le chapitre IV (relations IV.14, IV.15, IV.16).

Il est difficile de quantifier l'absorption des transitions électroniques d-d (Co²⁺) depuis la valeur globale de la transmittance pour chaque film a cause de la différence des épaisseurs. Par conséquent, le coefficient d'absorption ($\alpha \approx (1/d) \times \ln(1/T)$) a été utilisée car il est normalisé par l'épaisseur du film (d) comme le montre la Figure V. 10a. On peut observer que dans la région spectrale du proche infrarouge, le coefficient d'absorption augmente considérablement en raison du codopage en particulier lorsque le codopant est l'ion de cuivre. La figure V.10b montre le traitement mathématique du coefficient d'absorption.

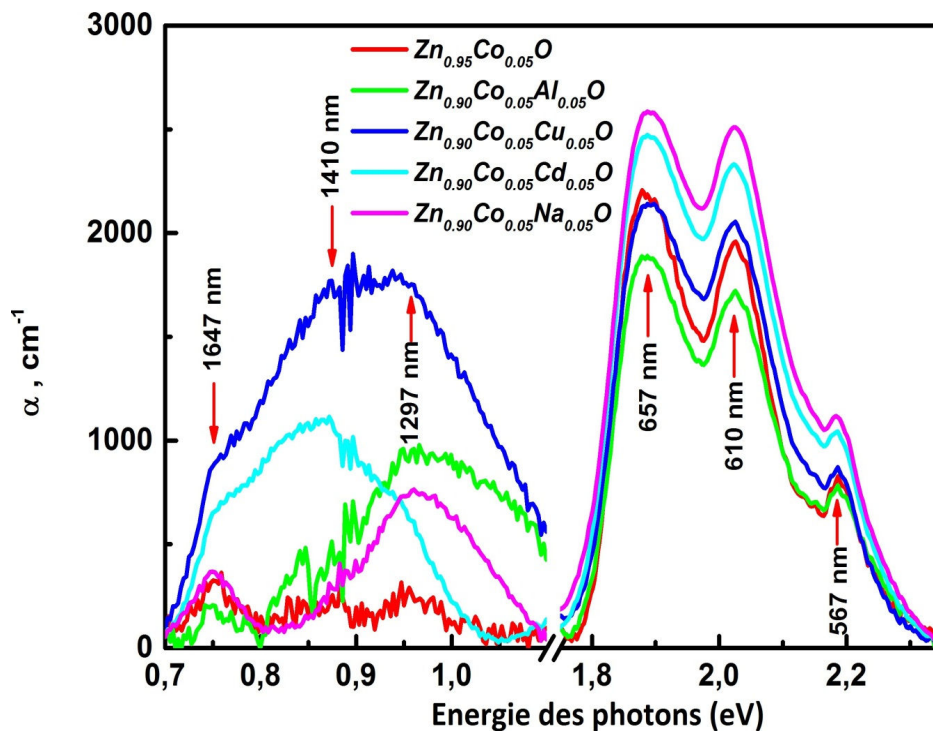


Figure V. 10 a: Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons des films Zn_{0.95}Co_{0.05}O, Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (avec M = Al, Cd, Cu et Na) films déposés sur substrat en verre à 450°C.

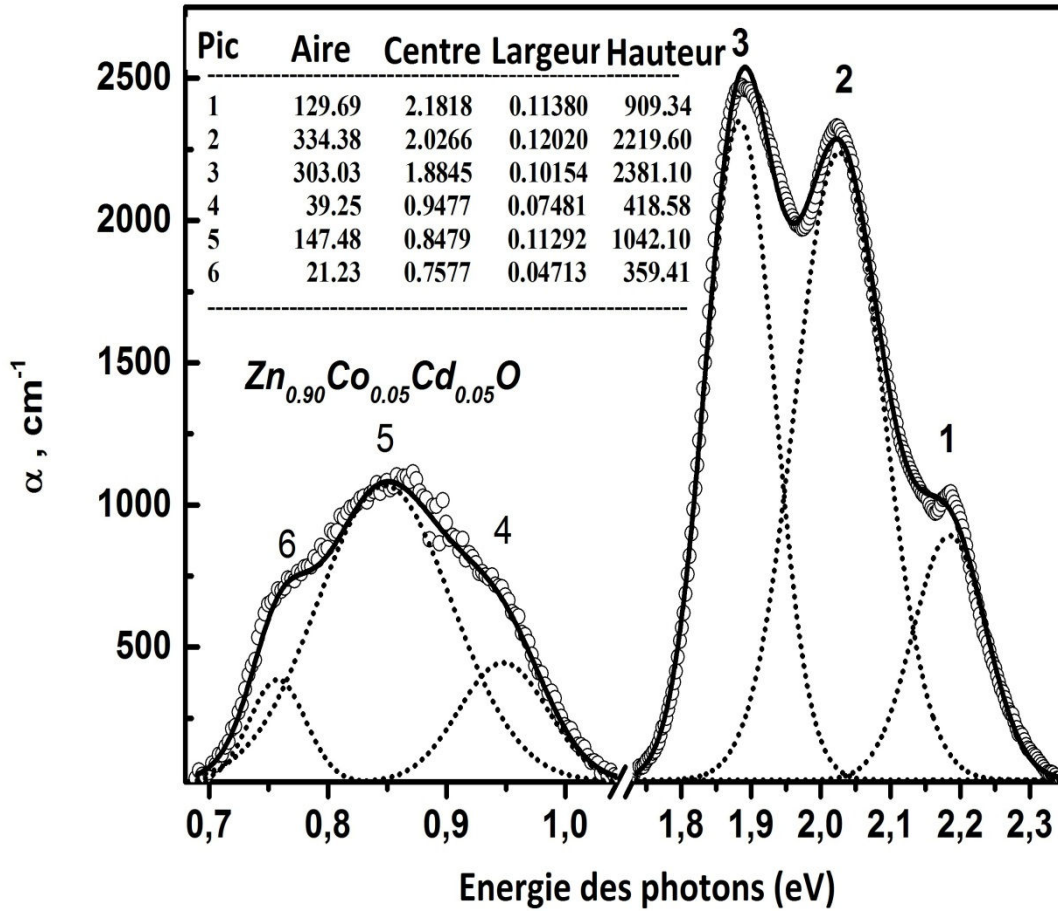


Figure V. 10b: La déconvolution gaussienne du coefficient d'absorption de Film Zn_{0.90}Co_{0.05}Cd_{0.05}O déposé sur substrat en verre à 450° C.

En optimisant la position du pic et de la demi-largeur de la Gaussienne, il était possible d'obtenir un bon ajustement pour la combinaison multi-pic. Les pics de Gauss (lignes en pointillés) sont présentés dans le bas de la figure V. 10b, tandis que la ligne continue représente la combinaison linéaire des pics multi-gaussienne avec un fond constant.

La position du pic gaussien, région, largeur (eV) et la hauteur (α_{\max} , cm⁻¹) sont représentés dans l'encart de la Figure 10b. Le traitement mathématique du coefficient d'absorption a montré que large domaine spectral visible et proche infrarouge sont constitués de série de bandes qui se chevauchent.

Six groupes dominants sont caractérisés par 0,75 ~ 0,85 ~ 0,95 ~ 1,88 ~ 2,03 et ~ 2,18 eV. La connaissance des forces d'oscillateur $f_{i \rightarrow j}$ calculées à partir de l'équation (IV.7), la valeur de l'indice de réfraction de transitions

intersousbandes, c'est à dire à $\lambda_{i \rightarrow j}$ du film, α_{\max} et la largeur à mi-hauteur est trouvés par déconvolution gaussienne du coefficient d'absorption, permet de calculer à partir de la formule de Smakula la concentration d'absorption des centres N. Les valeurs obtenues de la concentration des centres absorbants (N) et la force de l'oscillateur (f) de l'empreinte digitale des transitions d-d des ions Co²⁺ situés dans les sites de symétrie Td sont donnés dans le tableau V.4. La somme de la force de l'oscillateur ($\sum f_{i \rightarrow j}$) de l'état fondamental A₂ (F) à tous les autres états varie de 0.04 à 0.22 pour les films étudiés. La concentration des centres d'absorption (Co²⁺) des transitions d-d augmente de 4.3×10^{20} à 6.8×10^{20} cm⁻³ mais reste inférieure à la valeur calculée $\sim 1.73 \times 10^{21}$ cm⁻³.

Comme mentionné ci-dessus, les valeurs de la bande interdite optique est directement réduit de 3.26 à 2.94 eV. Cette réduction de la bande interdite importante est due au ions Co²⁺ incorporés dans les films ainsi que l'effet codopage comme confirmé par la concentration obtenue des centres d'absorption. Le dopage avec Al³⁺, Na⁺, Cd²⁺ et des ions Co²⁺ augmente considérablement la concentration des centres d'absorption et contribue à l'amélioration de l'incorporation de Co²⁺ dans les films .

Chapitre V Dépôts des films minces de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cd , Cu et Na)

	1	2	3	4	5	6
Zn_{0.95}Co_{0.05}O:	d=341nm, $N_{Co}=4.332 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.065$					
Indice de réfraction	1.857	1.842	1.831	1.777	1.774	1.770
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	6.839	18.419	18.740	2.728	9.369	9.369
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	0.490	0.639	0.556	2.282	0.080	0.285
Zn_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O:	d=484nm, $N_{Co}=6.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.043$					
Indice de réfraction	1.811	1.796	1.784	1.732	1.730	1.727
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	3.821	11.997	6.339	21.049	/	0.208
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.102	0.918	1.530	0.309	/	2.941
Zn_{0.90}Co_{0.05}Cu_{0.05}O:	d=568nm, $N_{Co}=5.420 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.225$					
Indice de réfraction	1.836	1.821	1.808	1.752	1.748	1.746
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	2.588	7.677	13.292	193	7.656	1.671
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.167	1.802	0.740	0.052	0.938	0.721
Zn_{0.90}Co_{0.05}Na_{0.05}O:	d=1283nm, $N_{Co}=5.694 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.043$					
Indice de réfraction	1.775	1.759	1.747	1.694	1.691	1.688
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	3.117	11.551	11.629	7.063	7.599	2.071
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.784	1.502	1.146	0.726	0.096	0.440
Zn_{0.90}Co_{0.05}Cd_{0.05}O:	d=1071nm, $N_{Co}=4.933 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Sigma f_{i \rightarrow j}=0.130$					
Indice de réfraction	1.778	1.762	1.750	1.697	1.695	1.691
$f_{i \rightarrow j}, \times 10^{-3}$	3.396	11.327	10.959	82.688	18.714	3.168
$N, \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1.520	1.466	1.193	0.025	0.409	0.320

Tableau V .4: Concentration des centres absorbants N et la force de l'oscillateur f de la transition d-d de l'ions Co²⁺. 1: 567 nm (⁴A₂ (F) → ²E (G)); 2: 610 nm (⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (P)); 3: 657 nm (⁴A₂ (F) → ²A₁ (G)); 4: 1297 nm (⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (F)); 5: 1410 nm (⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (F)); 6: 1647 nm (⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (F)).

conclusion

L'analyse par diffraction des rayons X en utilisant la méthode de Rietveld montre que les couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) pur, dopé à 5% de cobalt (Zn_{0.90}Co_{0.05}O) et codopées [Zn_{0.90}Co_{0.05} M_{0.05}O (M = Na , Al , Cu et Cd)] sont composées d'une seule phase wurtzite.

Les paramètres de maille varient linéairement avec l'augmentation du rayon ionique de l'élément dopant. La nature de l'élément codopant influe considérablement sur la morphologie des films, la taille des grains et la stœchiométrie des oxydes formés. L'efficacité du dopage a été révélé par l'analyse

EDS de la composition chimique des films. Bien que le codopage avec Cu semble être efficace et conduit à la composition de film prévu, le codopage avec Na n'a été pas réussi. L'ajout de Al et Cd a conduit à la formation de films d'oxyde avec un léger décalage de sa stœchiométrie. La morphologie de Cd et Na codopé films est similaire à celle des films de ZnO:Co et de ZnO et caractérisé par la formation de nanopétales, tandis que des additions de Cu et Al modifient la morphologie et conduisent à la croissance de films épais, caractérisé par la présence de nanotiges ou de nanofils. Un modèle optique, qui combine le modèle de Wemple–DiDomenico, le coefficient d'absorption d'une transition électronique et le modèle de Tauc–Urbach, a été proposé pour simuler les constantes optiques et l'épaisseur des films ZnO:Co dopé et $Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O$ (M = Na, Al, Cu et Cd) codopés à partir du spectre de transmittance à incidence normale. On constate que la transmittance est bien simulé par ce modèle. L'indice de réfraction et sa dispersion obéissent au modèle de l'oscillateur harmonique. Les paramètres de dispersion et les constantes optiques des films ont été déterminées.

Ces paramètres ont été modifiés avec les dopants Co, Al, Cd, Cu et Na. La concentration des centres d'absorption N_{Co} et la force d'oscillateur f des transitions d-d de l'ion Co^{2+} sont également calculées à partir de la formule de Smakula.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pures et dopées par cobalt et codopées par voie pulvérisation pyrolytique ultrasonique (USP) sur des substrats de verre. Afin d'élargir notre étude plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, alors que les caractérisations optiques ont été faites par UV-Visible .

Dans la première partie de notre travail ,nous avons déposé une série des couches minces de ZnO pures et ZnO dopés par cobalt [$Zn_{1-x}Co_xO$ ($x= 1\%, 3\%, 5\%, 9\%, 14\%, 18\%, 22\%$)] par la méthode USP. Le principe de dépôt repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un générateur ultrason sur une surface chauffée avec une température régulée à 450°C et le temps de dépôt de 30 minutes. Nous avons étudié l'influence du taux de dopage de cobalt , sur les propriétés optiques, structurales et microstructurales.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés non dopé et dopé (Co) montre que les couches minces se cristallisent dans la structure hexagonale de type Wurtzite. Nous avons remarqué que les paramètres de maille augmentent pour atteindre ($a = 3.2689 \text{ \AA}$ et $c = 5.2230 \text{ \AA}$) pour un taux de dopage de (18 %at.). L'évolution des paramètres de maille avec la teneur en Co, est plus complexe que prévu. L'analyse par DRX indique que les films minces de ZnO non dopés et dopés ont montré une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat.

La taille moyenne des cristallites diminue avec l'insertion de Co, ce qui suit la diminution du rayon ionique du Co^{2+} par rapport à celui de Zn^{2+} . Une partie du Co semble donc bien insérée en position substitutionnelle du Zn. Par contre pour $Zn_{0.97}Co_{0.03}O$ ($T_S=450^\circ C$) et $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ($T_S=330^\circ C$) cette tendance ne s'applique pas et pour $Zn_{0.86}Co_{0.14}O$ même taille des cristallites que ZnO a été constatée.

Les microstructures/nanostructure de films minces non dopé et dopé $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x= 1\%, 3\%, 5\%, 9\%, 14\%, 18\%, 22\%$) sont obtenues en utilisant la microscopie électronique à balayage MEB à haute résolution. Les images des films sont caractérisés par la présence de nano-pétales et nanotiges

Conclusion générale

spécifiquement dans la gamme de dopage de 3-14 %at.. Conformément aux analyse XRD, le dopage de Co semble altérer la taille nanopetals. L'ajout du Co au-delà de (18-22 %at.) cause le changement de la microstructure des films avec la réduction de la taille des grains indiquant une détérioration des propriétés cristallines des films dopés . La composition chimique et la stichométrie des films sont caractérisé par EDAX. L'analyse de spectre révèle un bon accord entre Co attendu et mesuré dans les films indiquant l'efficacité du dopage. Les résultats révèlent aussi une haute limite de solubilité de Co dans la solution solide ZnO à environ 14 %at..

Les résultats de la spectroscopie UV-vis montrent un déplacement du gap vers le rouge et une augmentation de l'intensité des pics d'absorption de Co quand la concentration de Co augmente. L'addition de Co augmente la concentration d'états localisés dans les couches minces conduisant à la diminution de la largeur de bande interdite.

La courbe de transmittance reproduite en utilisant les paramètres de fittage d , n_2 et k , est en bonne accord avec les données expérimentale de la transmission. Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons élaboré de dépôt des films minces de ZnO codopés par la méthode USP. Nous avons étudié l'influence du taux de codopage, sur les propriétés optiques et structurales.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés dopé et codopé ZnO, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ et $Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O$ (M = Al , Cu , Cd , Na) montre que tous les films ont une structure de type wurtzite hexagonale avec une taille moyenne de cristallites dans la gamme 19-25 nm.

L' analyse MEB a révélée que le cadmium et le sodium préservent la forme de nano-pétales observée avec ZnO ainsi que ZnO:Co, tandis que le dopage avec l'aluminium ou le cuivre favorisent la formation des films denses constitués de nanotiges.

La caractérisation optique sur une gamme de 190 à 1800 nm a montré que les films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 70 à 90 % dans la région visible. Par l'application de Levenberg-Marquardt, méthode des moindres carrés, les données expérimentales de transmittance ont été ajustés parfaitement avec les données de transmission calculés au moyen de combinaison du modèle de

Conclusion générale

Wemple-DiDomenico, le coefficient d'absorption d'une transition électronique et le modèle Tauc-Urbach. La concentration des centres d'absorption N_{Co} et la force d'oscillateur f de d-d transition des ions Co^{2+} ont été calculées à partir de la formule de Smakula.

REFERENCES

Références de l'introduction générale

- [1] A. Hafdtallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature & Technologie ». n° 06/Janvier 2012. Pages 25 à 27.
- [2] S. Oktik, Prog. Cryst. Growth Charact. 17 (1988) 171–240.
- [3] H.M. Yang, S. Nie, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 279–282.
- [4] G.M. Kumar, P. Ilanchezhiyan, J. Kawakita, M. Subramanian, R. Jayavel, Cryst. Eng. Commun. 12 (2010) 1887–1892.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019–1022.
- [6] Y.X. Wang, X. Ding, Y. Cheng, Y.J. Zhang, L.L. Yang, H.L. Liu, H.G. Fan, Y. Liu, J.H. Yang, Cryst. Res. Technol. 44 (5) (2009) 517–520.
- [7] H. Matsui, H. Tabata, Phys. Rev. B 75 (2007) 014438–014447.
- [8] T.C. Paulick, Appl. Opt. 25 (1986) 562–564.
- [9] R.E. Denton, R.D. Campbell, S.G. Tomlin, J. Phys. D: Appl. Phys. 5 (1972) 852–863.
- [10] M. Tomakin, Superlattices and Microstructures 51 (2012) 372–380
- [11] A. Abdel Aal, S.A. Mahmoud, A.K. Aboul-Gheit, Materials Science and Engineering C 29 (2009) 831–835.

Références du 1^{er} chapitre

- [1] A. N. Banerjee and K. K. Chattopadhyay, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **50**, 52 (2005).
- [2] V. K. Kapur, Photovoltaics for the 21st Century: Proceedings of the International Symposium, P. 274-288: Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research, (The Electrochemical Society, 1999).
- [3] N. F. Mott, Canadian Journal of Physics **34**, 1356 (1956).
- [4] N. F. Mott, Philosophical Magazine **6**, 287 (1961).
- [5] I. Hamberg and C. G. Granqvist, Journal of Applied Physics **60**, R123 (1986).
- [6] Y.-M. Sung and D.-W. Han, Vacuum **83**, 161 (2008).

Références

- [7] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 92 (2009).
- [8] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, and N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7267 (2011).
- [9] Z. Pan, X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hu, and Z. Wei, *Superlattices and Microstructures* **54**, 107 (2013).
- [10] H.-C. Wu, Y.-C. Peng, and C.-C. Chen, *Optical Materials* **35**, 509 (2013).
- [11] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, J. H. Kim, and K. Y. Rajpure, *Journal of Alloys and Compounds* **505**, 416 (2010).
- [12] R. Parra, L. A. Ramajo, M. S. Góes, J. A. Varela, and M. S. Castro, *Materials Research Bulletin* **43**, 3202 (2008).
- [13] M. Jiang and X. Liu, *Applied Surface Science* **255**, 3175 (2008).
- [14] J. Xu, S. Shi, X. Zhang, Y. Wang, M. Zhu, and L. Li, *Materials Science in Semiconductor Processing* (n.d.).
- [15] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins, *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 263 (1992).
- [16] P. Drude, *Annalen Der Physik* **306**, 566 (1900).
- [17] P. K. Biswas, A. De, N. C. Pramanik, P. K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, *Materials Letters* **57**, 2326 (2003).
- [18] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* **377–378**, 798 (2000).
- [19] B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **76**, 3797 (1994).
- [20] L. Meng, A. Maçarico, and R. Martins, *Vacuum* **46**, 673 (1995).
- [21] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, “Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr₂Se₄ on GaAs (001) and GaP (001)”, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), 1471-1473
- [22] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, “Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic CdCr₂Se₄ on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs”, *Acta Materialia* **55** (2007), 4625-4634.

Références

- [23] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, Vladimir Tsurkan, “Structural and magnetic properties of FeCr₂S₄ spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis”, *J. Mater. Sci.* **43** (2008), 660-664
- [24] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, “Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO” *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 047201-047204.
- [25] J. Kossut, W. Dobrowolski, “Diluted Magnetic Semiconductors”, *Handbook of Magnetic Materials* **7** (1993), 231-305
- [26] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D’aubigne, S. Tatarenko, “Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells”, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 511-514.
- [27] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, “Carrier-induced ferromagnetism in p-Zn_{1-x}Mn_xTe”, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 085201-085213.
- [28] D. Soundararajan, D.Mangalaraj, D.Nataraj, L.Dorosinskii, J.Santoyo-Salazar, M.J.Riley, “Magnetic and magneto-optical studies on Zn_{1-x}Cr_xTe (x =0.05) films grown on glass substrate”, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 4108-4114.
- [29] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Gang-qiang Zha “First principle study on the electronic and magnetic properties in Zn_{0.75}Cr_{0.25}M (M=S, Se, Te) semiconductors”, *J. Alloys. Compd.* **539** (2012), 271-275.
- [30] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989), 1849-1852.
- [31] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992), 2664- 2667.
- [32] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, “(Ga,Mn)As :A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs”, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996), 363-365.

Références

- [33] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, Jurgen Konig, Jairo Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, "Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors", *Phys. Rev. B* **72** (2005), 165204-165216. semiconductors". *J. Appl. Phys.* **99** (2006), 08D504.1-08D504.3.
- [34] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors" *Science* **287** (2000), 1019-1022.
- [35] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, "Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors", *Phys. Rev. B* **63** (2001), 195205-195229.
- [36] M. Addou, A. Mounim, B. Idrissi, M. Regragui, A. Bougrine and A. Kachouane, *J. Chim. Phys.*, **96**, 232, (1999)
- [37] S. Matnuzzi, F. Cabane, *Int. Conf. Solar Energy*. Ed (1997)
- [38] C.X. Qui and I. Shih, *Solar Energy Materials*, **13**, 75 (1986)
- [39] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, **58**, 938 (2004)
- [40] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing (1995)
- [41] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, **38**, 1349 (2002)
- [42] H. F. McMurdie, *Powder Diffraction*, **1**, 76, (1986)
- [43] J. C. Phillips, " Bonds and bands in semiconductors", Academic Press (New York), (1973), p.42.
- [45] Kittel Charles, " Physique de l'état solide", Dunod, Paris, (1998), p. 71
- [46] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975)
- [47] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, **348**, 165 (1999)
- [48] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, **35**, 1193 (2000)
- [49] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, **80**, 3518 (2002)
- [50] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **31**, L71 (1998)

Références

- [51] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B169, 59 (2000)
- [52] A. Djelloul, R. A. Rabadanov, Turk. J. Phys., 28 (2004), 309-323.
- [53] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, Surface Science, 373(1997) 409.
- [54] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, Physical Review B, 68(2003) 125417.
- [55] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of Applied Physics, 25 (1986) 776-779.
- [56] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Applied Physics. Letters, 80(2002) 3518.
- [57] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, Journal of. Physics D: Applied. Physics, 31(1998) 19.
- [58] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, Journal of the American Chemical Society, 75(1953) 2850.
- [59] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., Journal of the American Chemical Society, 76(1954) 820.
- [60] G.C. Bond, Heterogeneous catalysis, Principles and Applications, second edition Oxford Scientific Publications (1987).
- [61] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Comptes-Rendus Chimie, 9(2006) 717.
- [62] Y. Qin, X.D. Wang and Z.L. Wang, Nature, 451 (2008) 809-813.
- [63] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, Science, 316(2007) 102.
- [64] C. Klingshirn, A European Journal of Chemical Physical And Physical Chemistry, 8 (2007) 782. [37] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Applied Surface Science, 242(2005) 212.
- [65] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J. Zelinski, Integrated Ferroelectrics, 17(1997) 339.
- [66] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2(1999) 418.

Références

- [67] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, “Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO”, *Physica E* **10** (2001), 251-255.
- [68] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, “Magnetic and electric properties of transition-metal doped ZnO films”, *Appl. Phys. Lett.* **79** 7 (2001), 988-990
- [69] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, “Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide” *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 177206.1-177206.4.
- [70] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, “Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films”, *Materials Science and Engineering R* **62** (2008), 1-35.
- [71] Y. Belghazi, G. Schmerber, S. Colis, J.L. Rehspringer, A. Berrada, A. Dinia, “Roomtemperature ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method”, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007), 2092–2094.
- [72] Hyeon-Jun Lee, Se-Young Jeong, “Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO”, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), 4020 - 4022.
- [73] Anna Zukova, Arunas Teiserskis, V. Kazlauskiene, Y.K. Gun’ko, Sebastiaan van Dijken, “Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO films grown by pulse-injection MOCVD”, *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007), e203–e206.
- [74] K. Nielsen, S. Bauer, M. Lübke, S.T.B. Goennenwein, M. Opel, J. Simon, W. Mader, R. Gross, “Ferromagnetism in epitaxial Zn_{0.95}Co_{0.05}O films grown on ZnO and Al₂O₃”, *Phys. Stat. Sol. A.* **203** (2006), 3581-3596.
- [75] Shengqiang Zhou, K. Potzger, Qingyu Xu, G. Talut, M. Lorenz, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, M. Grundmann, H. Schmidt, “Ferromagnetic transition metal implanted ZnO: A diluted magnetic semiconductor”. *Vacuum* **83**, (2009) S13–S19.
- [76] T.C. Kaspar, T. Droubay, S.M Heald, P. Nachimuthu, C.M. Wang, V. Shutthanandan, C.A. Johnson, D.R. Gamelin and S.A. Chambers, “Lack of ferromagnetism in n-type cobaltdoped ZnO epitaxial thin films”, *New Journal of Physics* **10** (2008), 055010.
- [77] C. Song, F. Zeng, K.W. Geng, X.B. Wang, Y.X. Shen, F. Pan, “The magnetic properties of Co doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by direct

Références

current reactive magnetron co sputtering”, *J. Magn. Magn. Mater.* **309** (2007), 25–30.

[78] J.H. Yang, Y. Cheng, Y. Liu, X. Ding, Y.X. Wang, Y.J. Zhang, H.L. Liu, “Structure and room-temperature ferromagnetism of Co-doped ZnO DMS films”, *Solid State Communications* **149** (2009), 1164-1167

[79] M. Fonin, G. Mayer, E. Biegger, N. Janben, M. Beyer, T. Thomay, R. Bratschitsch, Y.S. Dedkov, U. Rudiger, “Defect induced ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films”, *Journal of Physics: Conference Series*, **100** (2008) 042034.1-042034.4.

[80] P. Sati, C. Deparis, C. Morhain, S. Schäfer, and A. Stepanov, “Antiferromagnetic Interactions in Single Crystalline Zn_{1-x}CoxO Thin Films”, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 37204.1- 137204.4.

[81] J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, W. K. Choo, “Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting Zn_{1-x}CoxO thin films by pulsed laser deposition”, *J. Appl. Phys.* **92** (2002), 6066-6071.

[82] A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S.A. Chambers, F. Wilhelm, A. Rogalev, “Absence of Intrinsic Ferromagnetic Interactions of Isolated and Paired Co Dopant Atoms in Zn_{1-x}CoxO with High Structural Perfection”, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 157201, 157201.1-157201.4.

[83] Lin-Hui Ye, A.J. Freeman, and B. Delley, “Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: Density functional calculations”, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 033203-033206.

[84] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, J.M.D. Coey, “Cobaltdoped ZnO-a room temperature dilute magnetic semiconductor”, *Applied Surface Science* **247** (2005), 493-496.

[85] Maureen Tay, Yihong Wu, Gu Chang Han, Tow Chong Chong, Yuan Kai Zheng, Shi Jie Wang, Yanbin Chen, and Xiaoqing Pan, “Ferromagnetism in inhomogeneous Zn_{1-x}CoxO thin films”, *J. App. Phys*, **100** (2006), 063910.1-063910.9.

[86] L.S. Dorneles, M. Venkatesan, R. Gunning, P. Stamenov, J. Alaria, M. Rooney, J.G.Lunney, J.M.D. Coey, “Magnetic and structural properties of Co-doped ZnO thin films”, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2087–2088

Références

[87] A. Barla, G. Schmerber, E. Beaurepaire, A. Dinia, H. Bieber, S. Colis, F. Scheurer, J.-P. Kappler, P. Imperia, F. Nolting, F. Wilhelm, A. Rogalev, D. Muller, and J.J. Grob, "Paramagnetism of the Co sublattice in ferromagnetic $Zn_{1-x}Co_xO$ films", Phys. Rev. B **76** (2007), 125201.1-125201.5.

Références du 2^{ème} chapitre

[1] Technologie des couches minces
«http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couches/chap_cm1 »

[2] N.Attaf "Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H". Université Constantine 1, 2003, Thèse de Doctorat, Directeur de thèse: M. S. Aida.

[3] Introduction aux couches minces et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003.

[4] La pulvérisation cathodique cours post-graduation département de physique

[5] S. Zerkout "Etude des propriétés des couches de TiN_x et $TiN-Fe$ élaborées par pulvérisation magnétron réactive", thèse de doctorat, université Mentouri – Constantine (2004).

[6] R.F. Belt, J. Ings, G. Dierck, Appl. Phys. Lett. 56, 1805 (1990).

[7] Maryline Guilloux-Viry "Croissance epitaxiale caractérisations de films minces supraconducteurs a haute température critique déposés in situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser". Université de Rennes 1, Physique, 23/01/1991. Directeur de thèse : M. Sergent.

[8] www.mediaun.ch/pvd.

[9] « The use of thin films in physical investigations », J.C.Anderson, Academic Press London and New York (1966).

[10] M. S. RABASTE, "Microcavités optiques élaborées par voie sol- gel", thèse de doctorat, université de CLAUDE BERNARD - LYON 1(2003).

[11] J.D.Torre « simulation à l'échelle atomique de la croissance de films minces », thèse de doctorat, université Paul Sabatier-Toulouse (2000).

[12] http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2002/martinez_guerrero/chapitre1.pdf.

[13] <http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these.html>

[14] L. A. Goodman, RCA Rev. 35 (1974) 613.

Références

[15] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. 1 (1981) 6.

Références du 3^{ème} chapitre

[1] F. Guerrab "Cinétique de formation et caractérisation des couches minces tel que ZnO, formées par pulvérisation ultrasonique". Université de Khenchela, 2008. Directeur de thèse de Magister: A. Djelloul.

[2] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288–L 290

[3] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).

[4] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).

[5] O. S. Heaven, Optical Properties of thin Solid Films, Dover Publications. Inc. NY (1 955

[6] R. Swanepoel, Phys. E: Sci. Instrum.,16 (1983) 1 214.

[7] M. Nowak, Thin Solid Films, 254 (1995) 200,

[8] R. Swanepoel, Phys. E: Sci. Instrum., 17(1984)896,

[9] J. I. Cisneros, Applied Optics, 37 (1998)5262.

[10] J. Torres, J.1. Cisneros, G. Gordillo, F. Alvarez, Thin Solid Films. 289 (1996)238.

[11] J. Szezyrowski and A. Czapla, Thin Solid Films, 46 (1977)127.

[12] J. C. Manificier, J Gasiot and J. P. Fillard, J. Phys. E: Sci. Instrum.. 9 (1976)1002.

[13] M. Kubinyi, N. Benko, A. Grofcsik and W. Jeremy Jones, Thin Solid Films,286 (1996) 164.

Références du 4^{ème} chapitre

[1] H.S. Lee, J.Y. Lee, T.W. Kim, D.W. Kim, W.J. Cho, J. Mater. Sci. 39 (2004) 3525–3528.

[2] Y. Zhang, C. Wu, Y. Zheng, and T. Guo, Journal of Semiconductors, 33 (2012) 1-6.

Références

- [3] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, et al. *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1805-1809.
- [4] S. Aydogu, O. Sendil, M.B. Coban, *Chin. J. Phys.* 50 (1) (2012) 89–100
- [5] X.C. Chen, J.P. Zhou, H.Y. Wang, P.S. Xu, G.Q. Pan, *Chin. Phys. B* 20 (9) (2011)
- [6] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films* 312, (1998) 37-41
- [7] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [8] - M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, J. Kortus, A. Dinia, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 052501
- [9] K.H.J. Buschow and F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004 Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow
- [10] Springer-Verlag, editor. *Magnetic properties of metals*, volume 19. Landolt-Börnstein, 1986.
- [11] S. Uchiyama, *Magnetic properties of rare earth-cobalt amorphous films. Materials chemistry and physics*, 42(1) (1995), 38-44.
- [12] J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Buhrman, E. B. Myers, and D.C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3149 (2000).
- [13] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi, L. Turek, *Physical Review Letters* 93 (2004) 137202.
- [14] K. Knox, R.G. Shuman and S. Sugano, *Phys. Rev.* 130 (1963) 512-516.
- [15] B.N. Figgis, M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*; Wiley-VCH: New York, 2000.
- [16] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*; Elsevier: Amsterdam, 1992.
- [17] P. Koidl, *Optical absorption of Co²⁺ in ZnO*. *Physical Review B* 15.5 (1977) 2493.
- [18] D.R. Lee, T.P.J. Han and B. Henderson, *Charge compensation and the luminescence of Cr³⁺ in KMgF₃*, *Appl. Phys. A*, 59 (1994) 365-372.
- [19] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev. B*3 (1971) 1338–1351.

Références

- [20] Q.H. Li, D.L. Zhu, W.J. Liu, Y. Liu, X.C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2922–2926.
- [21] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1237–1239.
- [22] R. Swanepoel, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214–1222.
- [23] A.K.S. Aqili, A. Maqsood, *Appl. Opt.* 41 (1) (2002) 218–224.
- [24] S. Roguai, A. Djelloul, C. Nouveau, T. Souier, A.A. Dakhel, and M. Bououdina, Structure, microstructure and determination of optical constants from transmittance data of co-doped Zn 0.90 Co 0.05 M 0.05 O (M Al, Cu, Cd, Na) films, *Journal of Alloys and Compounds*, 599 (2014) 150-158.
- [25] S.-Y. Seo, C.-H. Kwak, S.-H. Kim, S.-H. Park, I.-J. Lee, S.-W. Han, *J. Cryst. Growth* 346 (1) (2012) 56–60.
- [26] P. Koidl, *Phys. Rev. B* 15 (5) (1977) 2493–2499.
- [27] H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2117–2140.
- [28] H.S. Lee, J.Y. Lee, T.W. Kim, D.W. Kim, W.J. Cho, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3525–3528.
- [29] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* 252 (22) (2006) 7844–7848.
- [30] T.P. Rao, M.C. Kumar, S.A. Angayarkanni, M. Ashok, *J. Alloys Comp.* 485 (1) (2009) 413–417.
- [31] M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, F.N. Dultsev, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 1385–1391.
- [32] A. Smakula, *Z. Phys.* 59 (1930) 603–614
- [33] J. I. Pankove, *Phys. Rev.* 140, A 2059 (1965).
- [34] V. Srikant and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6357.

Références du 5^{ème} chapitre

- [1] H.S. Lee, J.Y. Lee, T.W. Kim, D.W. Kim, W.J. Cho, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3525–3528.
- [2] X. Li, Y. Wang, W. Liu, G. Jiang, C. Zhu, *Mater. Lett.* 85 (2012) 25–28.
- [3] D. Raoufi, T. Raoufi, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5812–5817.

Références

- [4] G. Pei, C. Xia, F. Wu, J. Xu, *J. Alloys Comp.* 467 (2009) 539–540.
- [5] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1338–1351.
- [6] S.-Y. Seo, C.-H. Kwak, S.-H. Kim, S.-H. Park, I.-J. Lee, S.-W. Han, *J. Cryst. Growth* 346 (1) (2012) 56–60.
- [7] P. Koidl, *Phys. Rev. B* 15 (5) (1977) 2493–2499.
- [8] H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2117–2140.
- [9] X. Qiu, L. Li, G. Li, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 114103–114113.
- [10] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductor*, Prentice-Hall, New Jersey, 1971.
- [11] B. Panigrahy, M. Aslam, D. Bahadur, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11758–11763.
- [12] P. Lommens, P.F. Smet, C.M. Donega, A. Meijerink, L. Piraux, S. Michotte, S.M. Tempfli, D. Poelman, Z. Hens, *J. Lumin.* 118 (2006) 245–250.
- [13] S. Maensiri, P. Laokul, S. Phokha, *J. Magn. Magn. Mater.* 305 (2006) 381–387.
- [14] M. Ivill, S.J. Pearton, S. Rawal, L. Leu, P. Sadik, R. Das, A.F. Hebard, M. Chisholm, J.D. Budai, D.P. Norton, *New J. Phys.* 10 (2008) 065002–065017.
- [15] Q.H. Li, D.L. Zhu, W.J. Liu, Y. Liu, X.C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2922–2926.
- [16] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1237–1239.
- [17] M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, F.N. Dultsev, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 1385–1391.
- [18] A. Smakula, *Z. Phys.* 59 (1930) 603–614

Résumé

Résumé

Croissance des couches minces de ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cu , Cd, Na) propriétés et applications

Résumé

Les couches minces d'oxydes de Zn_{1-x}Co_xO [1%, 3%, 5%, 9%, 14%, 18%, 22%], Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cu , Cd, Na) monophasés ont été synthétisés avec succès par la technique de spray pyrolyse ultrasonique.

Pour la première série des films de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO [1%, 3%, 5%, 9%, 14%, 18%, 22%], l'analyse structurale par diffraction des rayons X montre que tous les films ont une structure de type wurtzite hexagonale avec une taille moyenne de cristallites variant dans la gamme 19-25 nm. Les microstructures de films ont été analysées en utilisant la microscopie électronique MEB à haute résolution. Les films sont caractérisés par la présence de nano-pétales et nanotiges spécifiquement dans la gamme de dopage de 3-14 % at.. Conformément aux analyses XRD, le dopage de Co cause l'augmentation de la taille des nano-pétales. Nous avons noté que l'addition de Co au-delà de (18-22 % at.), la microstructure des films change avec la réduction de taille des grains indiquant une détérioration des propriétés cristallines des films. La composition chimique et la stœchiométrie des films ont été caractérisés à l'aide de l'analyse EDS. L'analyse de spectre révèle un bon agrément entre le taux Co attendu et mesuré. Les résultats révèlent aussi une haute limite de solubilité de Co dans la solution solide ZnO à environ 14 % at.. Les propriétés optiques des couches déposées ont été analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous avons conclu que l'énergie de la bande optique interdite varie de 3.13 à 2.92 eV quand le dopage en cobalt croît de 1 à 22%. L'addition de Co augmente la concentration d'états localisés dans les couches minces conduisant à la diminution de la largeur de bande interdite.

Pour la 2^{ème} série des films de Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cu , Cd, Na), l'analyse structurale par diffraction des rayons X montre que tous les films ont une structure de type wurtzite hexagonale avec une taille moyenne de cristallites dans la gamme 19-25 nm, L'analyse MEB a révélée que le cadmium et le sodium préservent la forme de nano-pétales observée avec ZnO ainsi que

Résumé

ZnO:Co, tandis que le dopage avec l'aluminium ou le cuivre favorise la formation des films denses constitués de nanotiges. Par l'application de Levenberg-Marquardt, méthode des moindres carrés, les données expérimentales de transmittance ont été ajustés parfaitement avec les données de transmission calculés au moyen de combinaison du modèle de Wemple-DiDomenico, le coefficient d'absorption d'une transition électronique et le modèle Tauc-Urbach. La concentration des centres d'absorption N_{Co} et la force d'oscillateur f de d-d transition des ions Co^{2+} ont été calculées à partir de la formule de Smakula.

Mots-clés:

Couches minces; Microstructures; Propriétés optiques; Microscopie électronique à balayage SEM; Diffraction des rayons X.

Growth of ZnO, Zn_{0.95}Co_{0.05}O et Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al , Cu , Cd, Na) thin films properties and applications

Abstract

ZnO, Zn_{1-x}Co_xO (1%, 3%, 5%, 9%, 14%, 18%, 22%), Zn_{0.95}Co_{0.05}O and Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M=Al, Cd, Na, Cu) single phase films have been successfully synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique.

From the First set of film, ZnO and Zn_{1-x}Co_xO (1%, 3%, 5%, 9%, 14%, 18%, 22%), structural analysis by X-ray diffraction show that all the films have hexagonal wurtzite structure with an average crystallite size in the range of 19–25 nm. The microstructures/nanostructure of thin films is obtained by using high resolution scanning electron microscopy SEM imaging. The films are characterized by the presence of nanopetals and nanorods specifically in the range of 3-14 at%. In line with XRD lattice measurements, the Co doping seems to increases the nanopetals size. At higher Co additions (18-22 at%), the microstructure of the films is changed with appearance of small sized grains indicating the films crystalline properties deterioration. The chemical composition and stoichiometry of the films is further characterized by EDAX. The spectrum analysis reveals good agreements between the expected and measured Co atomic content in the films indicating an effective doping. The results also reveal a high solubility limit of Co into ZnO solid solution at about 14 at%. The layers produced were analyzed by UV-visible spectrophotometry to determine the optical properties of thin films ZnCoO. We found that the energy of the forbidden optical band ranges from 3.13 to 2.92 eV when the doping of cobalt increases from 1 to 22%. The addition of Co increases the concentration of localized states in the thin film leading to the decrease of the bandgap. The transmittance curve reproduced by using the fitting parameters of d , n_2 and k along with experimental transmission data have a good matching.

Résumé

From the second set of film, $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}$ (M=Al, Cd, Na, Cu), structural analysis by X-ray diffraction show that all films have hexagonal wurtzite structure with an average crystallite size in the range of 19–25 nm. SEM analysis revealed that Cd and Na preserve the shape of nanopetals observed with ZnO or ZnO:Co films, while the doping with Al or Cu promotes the formation of dense films constituted of nanorods. By the application of Levenberg–Marquardt least square method, the experimental transmittance data were fitted perfectly with the transmittance data calculated via a combination of Wemple–DiDomenico model, absorption coefficient of an electronic transition and Tauc–Urbach model. The concentration of absorbing centers N_{Co} and oscillator strength f of d–d transition of Co^{2+} ions are calculated from Smakula's formula.

Keywords: Thin films; Microstructure; Optical properties; Scanning electron microscopy SEM; X-ray diffraction.

Annexe

Annexe

1-Name and formula

Reference code:	00-036-1451
Mineral name:	Zincite, syn
Common name:	chinese white
PDF index name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

2-Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3.2498
b (Å):	3.2498
c (Å):	5.2066
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	47.62
Z:	2.00
RIR:	-

3-Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Common Phase Educational pattern Forensic NBS pattern Pharmaceutical Pigment/Dye
Quality:	Star (S)

4-Comments

Color:	Colorless
General comments:	The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).
Sample source:	The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA.
Optical data:	B=2.013, Q=2.029, Sign=+
Polymorphism:	A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4).
Additional pattern:	To replace 5-664 (5).
Temperature:	The approximate temperature of data collection was 26 C.
Powder data (additional reference):	References to other early patterns may be found in reference (5).

5-References

Primary reference:	McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C., <i>Powder Diffraction</i> , 1 , 76, (1986)
Structure:	1. Bragg, W., <i>Philos. Mag.</i> , 39 , 647, (1920)
Optical data:	<i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i> , I , 504
Polymorphism:	3. Bates, C., White, W., Roy, R., <i>Science</i> , 137 , 993, (1962)
Additional pattern:	5. Swanson, H., Fuyat, R., <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.)</i> , <i>Circ.</i> 539 , 2 , 25, (1953)

6-Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60332	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47592	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91114	47.539	23.0
5	1	1	0	1.62472	56.603	32.0
6	1	0	3	1.47712	62.864	29.0
7	2	0	0	1.40715	66.380	4.0
8	1	1	2	1.37818	67.963	23.0
9	2	0	1	1.35825	69.100	11.0
10	0	0	4	1.30174	72.562	2.0
11	2	0	2	1.23801	76.955	4.0
12	1	0	4	1.18162	81.370	1.0
13	2	0	3	1.09312	89.607	7.0
14	2	1	0	1.06384	92.784	3.0
15	2	1	1	1.04226	95.304	6.0
16	1	1	4	1.01595	98.613	4.0
17	2	1	2	0.98464	102.946	2.0
18	1	0	5	0.97663	104.134	5.0
19	2	0	4	0.95561	107.430	1.0
20	3	0	0	0.93812	110.392	3.0
21	2	1	3	0.90694	116.279	8.0
22	3	0	2	0.88256	121.572	4.0
23	0	0	6	0.86768	125.188	1.0
24	2	0	5	0.83703	133.932	3.0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0
26	2	1	4	0.82370	138.513	2.0
27	2	2	0	0.81247	142.918	3.0

7-Stick Pattern

