



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



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

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

Filière: Science de la matière

Spécialité : Chimie Analytique et environnement

Intitulé :

**Structure et analyse de la
microstructure des couches minces de
ZnO
et ZnO dopée au cobalt,
 $Zn_{(1-x)}Co_xO$ [$x=1\%,3\%,5\%,9\%$]**

Réalisé par :- **Takouachet Siham**
- **Merah Lamia**

Membres de jury :

Hammadi fouzia MAA. Président
Guerrab Fahima MAA. Examineur

Dirigé par : **Dr .Roguai Sabrina**

Présenté le 25/06/2018

Présenté le

Remerciement

Remerciement

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et
La volonté d'entamer et de terminer ce mémoire. Tout d'abord, ce travail ne
serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour Sans l'aide et
l'encadrement de Dr. ROGVAI SABRINA, On le remercie pour la qualité de
son encadrement exceptionnel, Pour sa patience, Sa rigueur et sa disponibilité
durant notre préparation de ce mémoire.*

*Notre remerciement s'adresse à mes parentes pour son aide Pratique et son
soutien moral et ses encouragements.*

*Notre remerciement président du jury et Guerrabe Fahima et MAAMRIA
LAILA d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

On remercie aussi tous les gens Pour Leurs aides et leurs encouragements.

*Notre remerciement s'adresse également à tous nos professeurs pour leurs
générosités et la grande patience Dont ils ont su faire preuve malgré Leurs
charges académiques et professionnelles.*

*Nos profonds remerciements vont également À toutes les personnes qui nous ont
aidés Et soutenue de près ou de loin Je tiens*

*Aussi à remercier monsieur le chef du département Hezil Nawal à l'Université
khenchela : Abbes LAGHROUR*

Ainsi que tout le personnel et les enseignants

De département pour leur soutien inestimable. A tous mes enseignants qui m'ont initié aux Valeurs authentiques, En Signe d'un profond respect et d'un profond amour !!!

Dédicaces

Dédicace

*A cœur vaillant rien d'impossible A conscience tranquille tout est accessible Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre
Quand il y a le souci de réaliser un dessein Tout devient facile pour arriver à nos fins Malgré les obstacles qui s'opposent En dépit des difficultés qui s'interposent
Les études sont avant tout Notre unique et seul atout Ils représentent la lumière de notre existence L'étoile brillante de notre réjouissance.*

*Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis Jour et nuit,
Nous mène vers le bonheur fleuri Aujourd'hui,
Ici rassemblés auprès des jurys, Nous prions dieu que cette soutenance
Fera signe de persévérance Et que nous serions enchantés.*

Par notre travail honoré Je dédie cette thèse à ...

*A MON PARENT * **Ammar** * Aucune dédicace ne saurait exprimer
l'amour,*

L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, Qu'Allah te protège. Mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman **A.OU** * que j'adore Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de*

*tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager
et de prier pour moi.*

*À mes très chers frères **MR* Mohamed, Nabil, Aymen** *qui m'est
le père et la mère, les mots ne suffisent guère pour exprimer
l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.*

*Mon ange gardien et mon fidèle accompagnant dans les moments les
plus délicats de cette vie mystérieuse. Je vous dédie ce travail avec tous
mes vœux de bonheur, de santé et de réussite*

*À ma très chère sœur **lamiss***

À tous les membres de ma famille, petits et grands.

*À notre professeur assistant **Dr .Roguai Sabrina** Un remerciement
particulier et sincère pour tous vos efforts Fournis. Vous avez toujours été
présente. Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond
Respect.*

*À mes chères ami(e)s et surtout **wafa, lamia***

*Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de Réussite et de sérénité.
Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de Fraternité et d'amour.*

*À mon binôme **lamia.M** À mes chers collègues Tous les étudiants
de la promotion 2017/2018 Option : chimie analytique*

*À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer
Je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs
conseils, aides, et encouragements*

T.SIHAM

A watercolor illustration of a branch with several blue flowers. The branch is dark grey and has several smaller, thinner branches extending from it. The flowers are a vibrant blue color and are scattered along the main branch and its smaller branches. The background is plain white.

Dédicace

À ma très chère mère,

À mon père,

À mes frères,

À mes amis (sihem et wafa).

à ceux qui m'ont aidé,

À ceux qui m'ont soutenu,

Et à ceux qui estiment le savoir.

M. Lamia

*Liste
des figures*

Liste des figures

1-Liste des figures de chapitre I

La figure	Le titre	La page
Figure. I.1	présentation des principaux procédés de dépôt de couche mince	Page 6
Figure. I.2	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	Page 7
Figure. I.3	Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces	Page 10
Figure. I.4	les trois modes de croissance d'une couche mince	Page 13
Figure. I.5	Structure cristalline de l'oxyde de zinc	Page 15

2-Liste des figures de chapitre II

Figure. II.1	Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).	Page 28
Figure. II.2	Photos montrant des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP	Page 29
Figure. II.3	Photos montrant des couches minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ déposées sur substrat de verre par la technique USP	Page 30
Figure. II.4	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaire d'indice h, k et l	Page 31
Figure. II.5	Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X	Page 31
Figure. II.6	Exemple de diffractogramme de nanotubes de ZnO en faisceaux faisant apparaître une structure hexagonale.	Page 32
Figure. II.7	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	Page 33
Figure. II.8	Diffraction des rayons X, analyse DRX	Page 34
Figure. II.9	Le microscope électronique à balayage	Page 36
Figure. II.10	mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et les rayons x.	Page 37

3-Liste des figures de chapitre III

Figure.III.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) $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ($T_s=330^\circ C$); (e) $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ($T_s=450^\circ C$); (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) $Zn_{0.78}Co_{0.22}O$ ligne continu bleu : modèle calculé; ligne rouge : données expérimentales; ligne orange (vers le bas).	Page 40-41-42
Figure.III.2	Image MEB à haute résolution obtenues dans les films (a) ZnO pure film 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 $\times 10000$)	Page 46
Figure.III.3	Image MEB à haute résolution obtenues dans les films (a) ZnO pure film 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 $\times 20000$)	Page 47

Liste
des tableaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

1-Liste des tableaux de chapitre I

Le tableau	Le titre	La page
Tableau. I.1	Les différents domaines d'application des couches minces.	Page5
Tableau. I.2	Les paramètres de la maille, 2θ et la distance d , référence standard ZnO [36].	Page16
Tableau. I.3	l'application d'oxyde de zinc en couches minces	Page 19

2-liste des tableaux de chapitre III

Tableau III.1	Paramètres d'affinement Rietveld des spectres de diffraction DRX	Page 43
---------------	------------------------------------------------------------------	---------

Sommaire

Sommaire

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale.....1

Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1.Introduction.....3

I.2.Généralité sur les couches minces.....3

I.3.Propriétés des couches minces.....3

I.4.Application des couches minces.....4

I.5.Techniques de dépôt des couches minces.....6

I.5.1.Dépôt physique en phase vapeur(PVD).....6

I.5.1.a. Evaporation sous vide 7

I.5.1.b. L'ablation laser 7

I.5.1.c. Pulvérisation cathodique.....7

I.5.1.d. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)8

I.5.2.Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....8

I.5.2.a. le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD).....8

I.5.2.b. Méthode de sol gel.....8

I.5.2.c. Méthode de spray ultrasonique.....8

Sommaire

I.5.2.d. L'électrodéposition	9
I.6. Procédure de dépôt des couches minces	9
I.7. Mécanisme de formation d'une couche mince	11
I.8. Les propriétés d'oxyde de zinc.....	14
I.8.1 Propriétés générales du ZnO :.....	14
I.8.2. Les propriétés cristallographies :.....	14
I.8.3. Propriétés électriques	17
I.8.4. Propriétés optiques et luminescenc.....	17
I.8.5. Propriétés chimiques et catalytiques.....	18
I.9. L'applications d'oxyde de Zinc en couches minces.....	19
I.10. Le ZnO dopée par le Cobalt "Co"	19
I.11. Conclusion.....	22

Chapitre II :

Elaboration et techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	23
II.2.Élaboration des couches minces de ZnO, Zn (1-X) CoXO [1%,3%,5%,9%].....	23
II.3. Préparation des couches.....	24
II.3.1. Etude de la solution à pulvériser.....	24
II.3.2. Chois les Conditions d'élaborations.....	25
II.3.3. Préparation des substrats (en verre).....	26

Sommaire

II.3.4. Conditions expérimentales de dépôt	26
II. 3.5. Montage expérimental utilisé.....	27
II.4. Techniques de caractérisation des couches minces.....	30
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.4.1.a .Principe	30
II.4.1.b. Diffractomètre RX	32
II.4.1.c. Exploitation des résultats	35
II.4.2. - Le microscope électronique à balayage (MEB).....	36
II.4.2.a. Définition	36
II.4.2.b. Principe de MEB	36
II.5. Conclusion.....	38

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	39
III.2 Série de films de ZnO, Zn _(1-x) Co _x O [1%, 3%, 5%, 9%]	39
III.2.1 Structure et analyse de la microstructure.....	39
III.2.2 .1 Analyse par diffraction des rayons X.....	39
III.2.2.2 Observations morphologiques des films:.....	45
III.2.2.2.a. Morphologie des films d'oxyde de zinc pur (ZnO)	45

Sommaire

III.2.2.2.b. Morphologie des Films minces d'oxyde de zinc dopé	
Zn _(1-x) CoX [1%,3%,5%,9%]	45
III .3.Conclusion	48
IV. Conclusion générale.....	49
Annexe	
Références.....	50
Résumé, ملخص, Abstract.	

***Introduction
générale***

Introduction général

Les études maniées au cours de ces dernier années sur les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation les couches présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure ou elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxyde de zinc, notamment à cause de leurs propriétés électriques et optiques, leurs champs d'applications étant très vaste tel que l'électriques, l'opto-électrique, la conversion photovoltaïques [1] .

Parmi ces composés : l'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de large et directe gap (3.37eV) de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. l'oxyde de zinc est un matériau non toxique et l'abondance sur la terre de ces composants font de lui un candidat très intéressant pour une variété d'applications pratiques. Actuellement, l'oxyde de zinc est l'un des matériaux les plus étudié grâce à son vaste potentiel d'application technologique se forment de couche mince.

ZnO est un matériau dont l'utilisation s'est accrue à présent dans plusieurs domaine pratique tel que les guide d'onde et transducteurs piézo-électrique, mais aussi dans des différentes autre domaine tel que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparents conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à onde acoustique de surface, les vari store.

Pour améliorer les propriétés de cette couche ont couplages les électrons délocalisés des métaux de transitions tel que le Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} avec le gap du semi-conducteur (ZnO) qui à mène un certain nombre de propriétés importantes, telles que les effets magnéto-optiques et magnéto-électriques. Dans ce travail on choisie le cobalt.

Les méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces ZnO sont très différentes et nombreuses parmi les vois chimiques et physiques. Il est évident que chaque méthodes présentes ses avantages et ses inconvénients et que les propriétés des filme en dépendant énormément.

Introduction générale

L'objectif de ce travail de mémoire consiste à l'élaboration et étude des propriétés structurales de couche mince d'oxyde de zinc pur et dopée par le cobalt.

Pour ce faire nous avons étudiés les propriétés structurales de couche mince d'oxyde de zinc à l'aide de la transmission dans MEB et DRX

Le manuscrit de cette mémoire est structuré sous forme de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des couches minces et leurs propriétés. Nous rappellerons les principales propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO et en résumant ses principales applications technologiques. L'état de l'art du ZnO dopé avec le cobalt.

Le deuxième chapitre présente quelques procédés de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO, $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x= 1\%,3\%,5\%,9\%$) et les différentes techniques de caractérisations.

Le troisième est le dernier chapitre nous rassemblent et discutons les résultats obtenus nos couches lors de cette étude.

Enfin, nous présentons une conclusion générale regroupe les résultats obtenus structurales, optiques et électriques.

Chapitre I :
Etude
bibliographique

I.1.Introduction

Dans ce chapitre on commencera premièrement par quelques concepts généraux sur les couches minces, leurs propriétés, et leurs applications, ensuite et de même façon on a parlée sur l'oxyde de zinc, ces propriétés et ces applications.

I.2. Généralités sur les couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt est fortement réduite [1].c'est cette quasi-bidirectionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince .par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

I.3. Propriétés des couches minces

L'objectif des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation.une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces.par mis eux, nous citons les métaux, alliage, composés réfractaire (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et polyméries.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, c'est qu'elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (Même s'il arrive parfois que l'on sépare la couche mince dudit support).

L'aire totale des grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince.

Par conséquent, l'effet de frontière des grains cristallins sur les propriétés d'une couche mince prévaut généralement sur celui de ses faces. Ainsi les propriétés physiques d'une couche mince dépendent essentiellement de sa morphologie interne.

En générale, les couches minces utilisées dans les applications pratiques sont poly- cristallines, leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique.

D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins enrichis par des défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés [2].

Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince.

D'autre part 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 que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces caractéristiques

essentielle d'une couche mince la conséquence suivante. Une couche mince est anisotrope par construction. En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couche minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [3].

I.4. Application des couches minces

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années. Elles sont utilisées dans des domaines d'application différents telle que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroir) [4] et antireflets [5] l'électricité avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices.

Le but de faire des dépôts et la modification de la surface d'un substrat qui permet de coupler les propriétés de cœur (ou substrat) et de matériau de surface. La modification de surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique ...).

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...) [6,7]. Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants (tableau I.1) [8,9] :

Le domaine	L'utilisation
Optique	développement des capteurs de rayonnement plus efficaces (cellule solaire), Traitement antireflet des objectifs d'appareil, Photo-détection, affichage des écrans plats, guides optique, application ophtalmiques
microélectronique	Contact électronique, jonction PN, diode Transistor, piézoélectricité, laser, lampes LED, Supraconducteurs, etc....
Mécanique	Revêtements tribologique (résistances à l'usure, l'érosion, L'abrasion, barrières de diffusion) microsystemes....
Chimie	Meilleure tenue à la corrosion, capteur à gaz, revêtement Catalytiques, couches protectrices.
Thermique	L'utilisation d'une couche barrière thermique(TBC) diminue La température de surface du métal des ailettes des réacteurs Augmentation de la température interne.
Biologique	Micro capteurs biologique, bio puces, matériaux Biocompatibles.
Magnétique	Stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs De sécurité, capteurs....
Décoration	Montre, lunettes, bijoux, équipements de maison [10]....

Tableau .I.1 : Les différents domaines d'application des couches minces.

I.5. Techniques de dépôt des couches minces

Les couches minces sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques

Dues à la diversité d'application de certains matériaux, elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [11], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [12], la voie sol-gel [13].

Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » des méthodes chimiques « CVD ». La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.1.

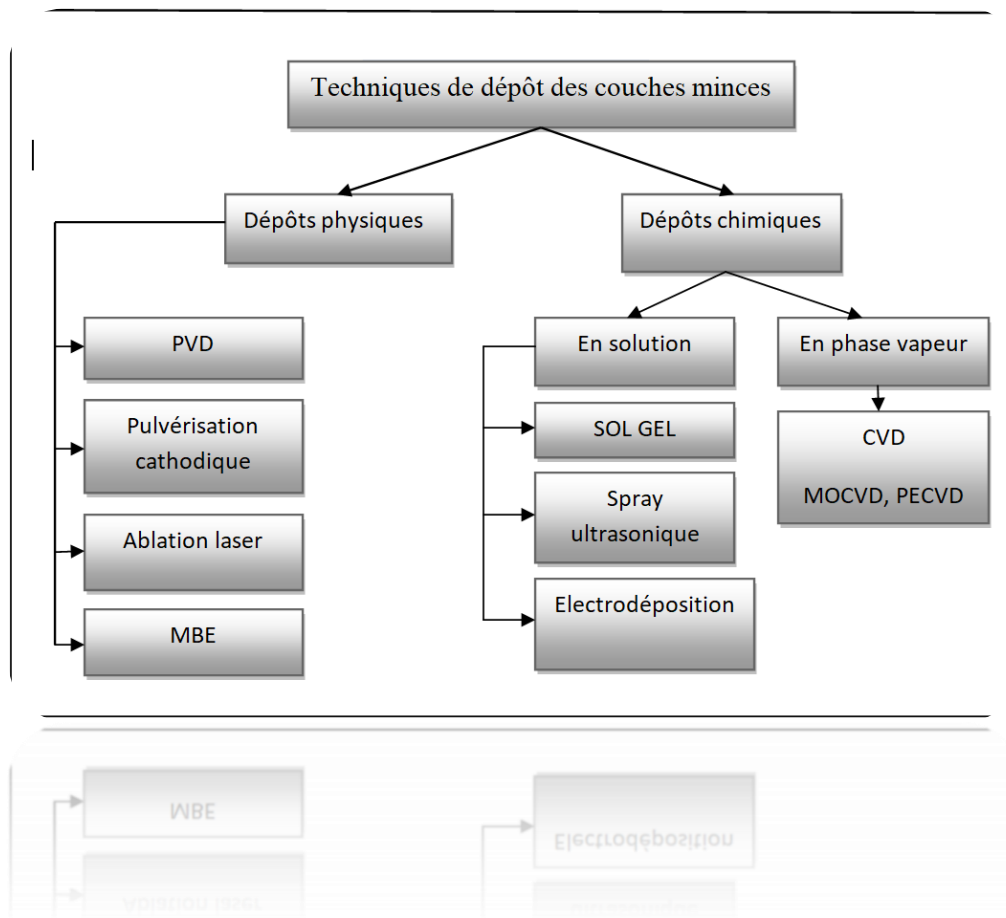


Figure .I.1 : présentation des principaux procédés de dépôt de couche mince [14].

1.5.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la Pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer.

Les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),

- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.5.1.a. Evaporation sous vide

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau Laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [15] dans le but d'augmenter sa vitesse.

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [15]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

I.5.1.b. L'ablation laser (PLD)

L'ablation laser PLD (Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

I.5.1.c. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique du matériau à déposer est obtenue à l'aide de plasmas dont l'émission lumineuse sera pour nous un moyen de contrôle pendant le dépôt.

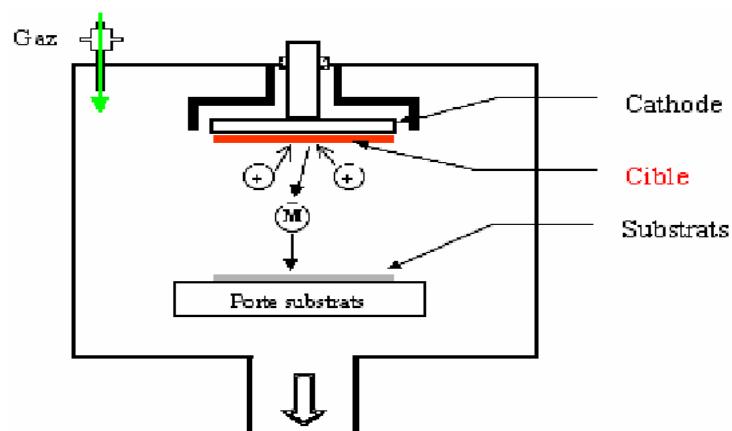


Figure. I.2 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

I.5.1.c. d. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs cm² à une vitesse d'environ 1 nm par minute. Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules.

I.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

L'énergie des atomes dans le cas d'un dépôt chimique est typiquement plus petite que celle dans le cas du dépôt physique. Pour cette raison, les domaines d'application de ces techniques sont différents : le dépôt chimique ne peut pas être utilisé pour fabriquer des couches plasmatiques. En revanche, c'est le dépôt chimique, qui offre la meilleure qualité des couches structurales d'une structure micromécanique (les contraintes internes sont, typiquement très faibles).

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

I.5.2.a. le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD)

Soit à pression atmosphérique [16] ou à basse pression [17]

I.5.2.b. Méthode de sol-gel

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

I.5.2.c. Méthode de spray ultrasonique

Dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolyses » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de métal à déposer ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [18,19].

Elle présente de nombreux avantages :

- La rapidité et la simplicité de sa mise œuvre
- Elle permet bien de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de haute qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas cellule solaires ou d'écrans plats.

I.5.2.d. L'électrodéposition :

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électro-déposer. L'incorporation de particules dans la matrice métallique commence par le piégeage mécanique où certain nombre de particules sont entourées d'un nuage d'ions métallique, puis le transporter sous mouvement électro-phorétique, finalement les particules chargées positivement sont attirées par le cathode et forme un lien physique, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat.

I.6. Procédure de dépôt des couches minces :

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la Figure I.3. 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 est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre 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 connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD " Chemical vapor deposition "[20].

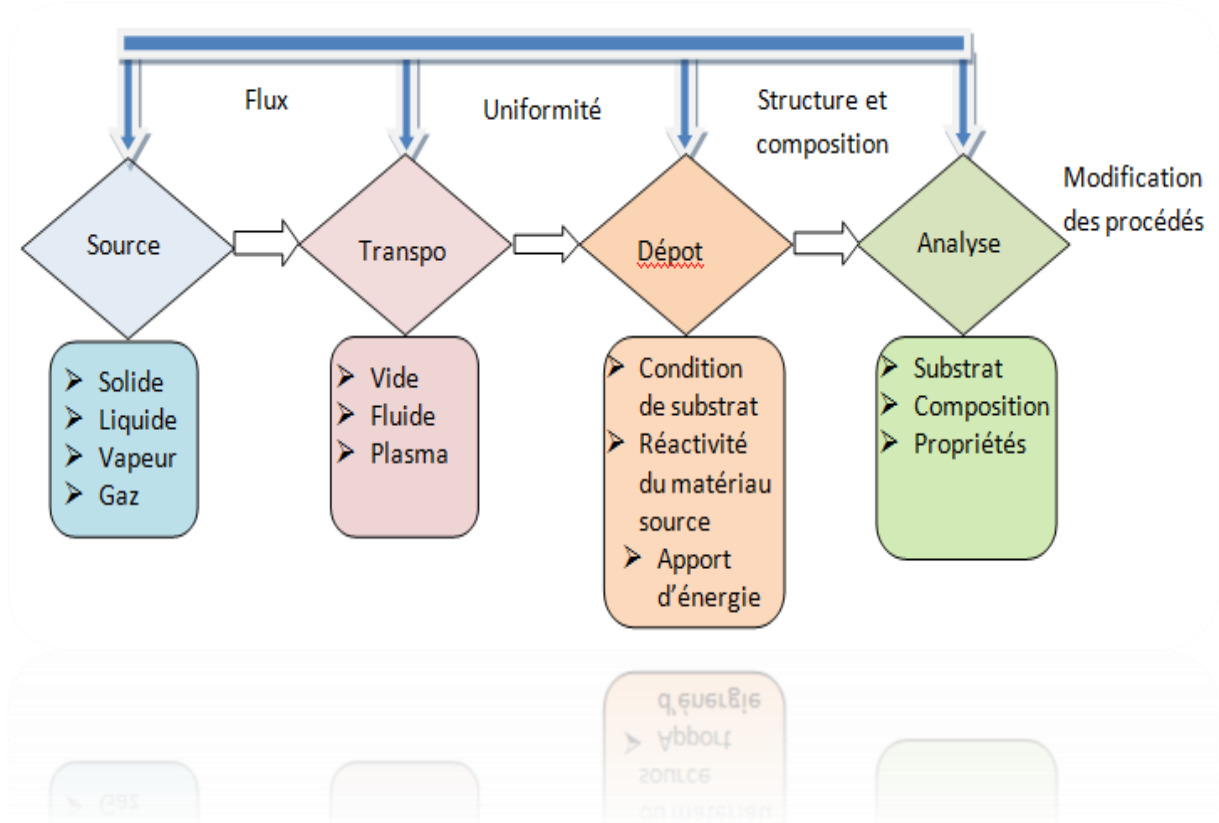


Figure I.3 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [21].

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat 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. En conséquence, 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, l'épitaxie à transmission chimique " chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, 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 ou celle d'un vide poussé. est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide 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 comme il est décrit dans le paragraphe précédent. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité", niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

- ❖ 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.

I.7. Mécanisme de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [22]:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorable elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.
- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermo-dynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.
- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la

topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

- L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence.

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

- On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

- Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La figure I.4, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. 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 [23].

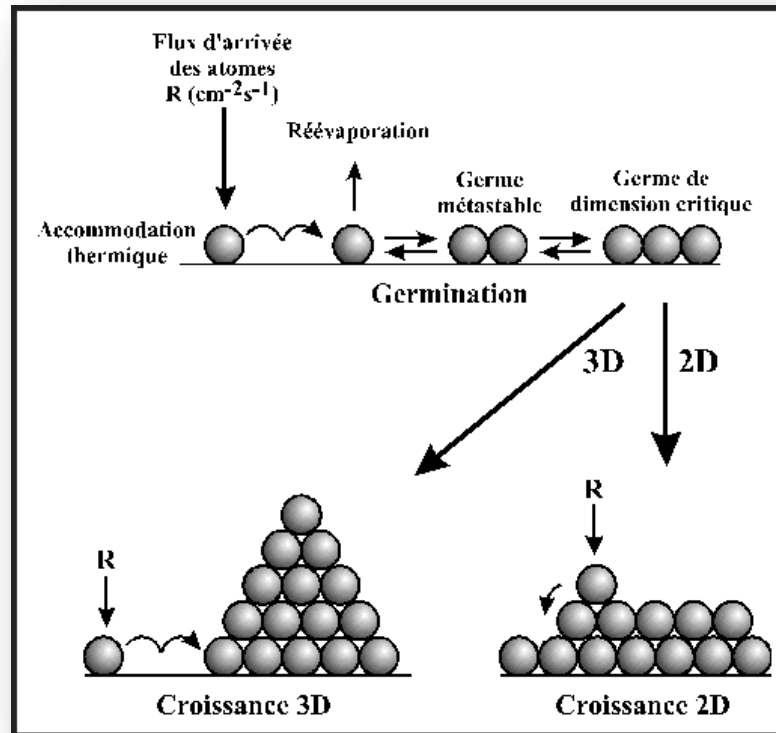


Figure. I.4 : les trois modes de croissance d'une couche mince [24].

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.

D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que [20] v' Une grande différence entre les paramètres de maille de la couche et ceux du substrat. v' La présence de contraintes importantes dans la couche. v' La prolongation dans la couche de dislocations présentes à la surface du substrat. 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 multi-granulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire.

I.8. Les propriétés d'oxyde de zinc

I.8.1 Propriétés générales du 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 [25, 26, 27].

I.8.2. Les propriétés cristallographiques :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [28-29], représentée dans la figure. I.5, avec les Paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [30].

$$\begin{array}{ll} \text{Zn} : 0, 0, 0 ; & 1/3, 2/3, 1/2 \\ \text{O} : 0, 0, \mu ; & 1/3, 2/3, \mu+1/2 \\ & \text{avec } \mu = 0,375 \\ \text{O2-} : (0, 0, 0); & (2/3, 1/3, 1/2). \end{array}$$

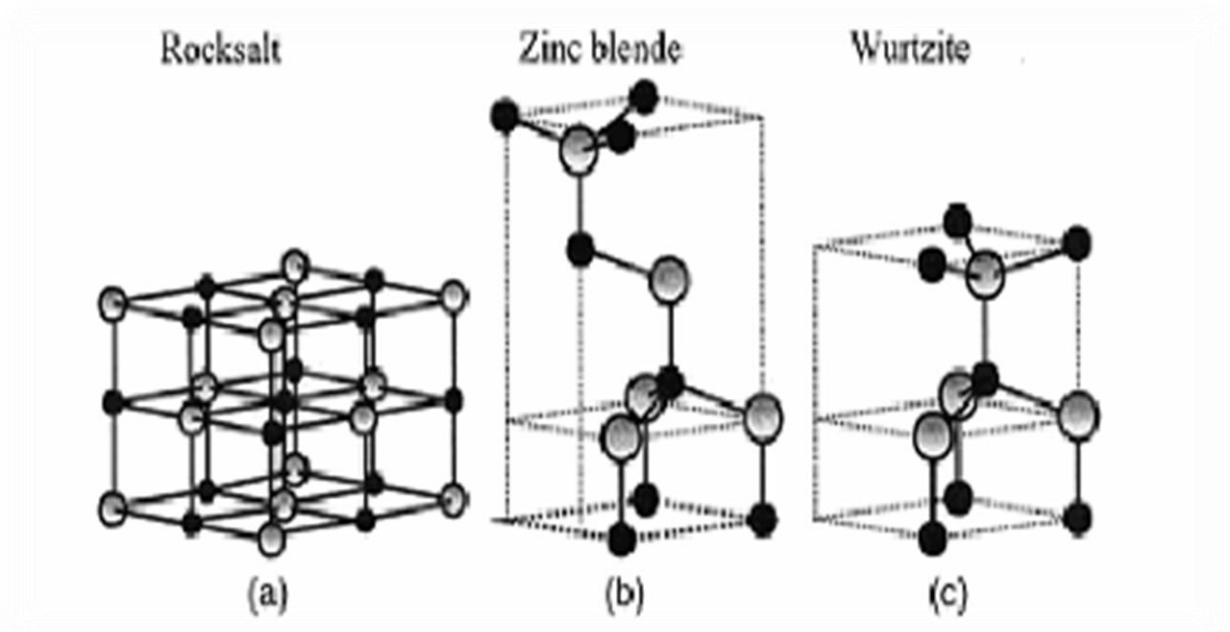


Figure. I.5 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

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. 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 z 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 :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$

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 :

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

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

$C = 2 d(\mathbf{002})$ et $a = 1.1547 d(\mathbf{100})$.

Paramètre	Référence standard ZnO
a = b	3.24982 Å
c	5.20661 Å
2θ(002)	34.421°
d(002)	2.6033 Å
2θ(100)	31.769°
d(100)	2.8143 Å

Tableau. I.2: Les paramètres de la maille, 2θ et la distance d, référence standard ZnO [31].

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.

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

%) [32, 33]. 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.

1.8.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A^{II}B^{IV} qui présente une bande Interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [34]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [35,36]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage, soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs D'électrons) [37] ;- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻). Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la Concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [38]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait Considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de L'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω. Cm) [39].

1.8.4. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme Massive est égal à 2 [40]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son Coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de Réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [41-42]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [35,36]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la Classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ 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 550 nm). Dans Les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui Sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes D'oxygène [43]. Fons et *al.* [44] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence Des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté Du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes Électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, L'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité Luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison D'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21meV) [45] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres Matériaux.

1.8.5. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau Cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [46].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [47,48]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour Un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de L'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde D'hydrogène [49], ou encore l'oxydation des phénols [50]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [51].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les Applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques.

Ce Nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation Acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction Entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [52].

I.9. L'applications d'oxyde de Zinc en couches minces

a- Les applications de ZnO massif:	b- Les applications des nanoparticules de ZnO:
<p>-Fabrication des:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Peintures -Diodes lasers UV -Cellules photovoltaïques [53]. -Des traceurs biologiques -L'alimentation du bétail -L'industrie pharmaceutique - L'industrie du caoutchouc et les plastiques -Dispositifs à onde acoustique de surface -Capteurs à gaz conducteurs [54] -Diodes électroluminescentes [55] - Cellules solaires basés sur le Si-H [55] -Sondes de gaz [55] -Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [55] 	<p>- Fabrication des:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Céramique -Produits alimentaires (additif) -Fabrication du béton. (additif) -Protection contre les rayons ultraviolets -La protection de dispositifs électroniques [56] -Crèmes solaires. -Caoutchouc et des cigarettes. -Réacteurs photo catalytiques [57] - Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde D'azote.

Tableau. I.3: l'application d'oxyde de zinc en couches minces

I.10. Le ZnO dopée par le Cobalt "Co"

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.

Kaspar et al. [58] 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. [59] 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 $1,33 \times 10^{-2}$ 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. [60] 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 $1,33 \times 10^{-4}$ et 13,33 Pa. Lorsque le 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 TS 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.

Des films minces de $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x = 0,003-0,07$) de haute qualité cristalline ont été synthétisés par MBE assistée par plasma [61]. Les films sont paramagnétiques même à 2 K pour toutes les concentrations de Co. Le film de $Zn_{0,926}Co_{0,074}O$ a été codopé avec le Ga pour atteindre une concentration d'électrons de 10^{20} cm^{-3} et qui a été confirmée par des mesures électriques. Le dopage de type n n'affecte pas considérablement les propriétés magnétiques de film $Zn_{0,926}Co_{0,074}O$. Les constantes d'échange entre les ions proches voisins sont antiferromagnétiques même avec un dopage de type n.

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 [62]. 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. [63] ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des couches minces de $ZnCoO$ ($x=0.1$ 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 $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ (par exemple, par la présence de lacunes ou interstitiels). Cependant, Yang et al. [64] 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.

I.11. Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur les couches minces et l'oxyde de zinc a été élaborée. Une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques a été développée. Quelques domaines d'applications des couches minces et d'oxyde de zinc ont été exposés.

*Chapitre II :
Elaboration*

et

*techniques de
caractérisations*

II.1.Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, le procédé ultrasonique utilisé dans l'élaboration des couches minces non dopé et dopé cobalt, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI2A) du centre universitaire de Khenchela.

II.2.Élaboration des couches minces de ZnO, Zn_(1-x)Co_xO [1%,3%,5%,9%].

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 cristallographiques de ZnO, Zn_(1-x)Co_xO [1%,3%,5%,9%] élaborées par procédé pyrosol. [1]. 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.

II.3. Préparation des couches

II.3.1. 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). C'est pourquoi à l'emploi toujours possible de composés sources minéraux (notamment les chlorures) on préfère généralement l'usage des composés organométalliques (acétates, acétylacétonates, alcoxydes). 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 $Zn_{(1-x)}Co_xO$ [1%,3%,5%,9%], Dans ce but, nous avons essayé l'acétate de zinc dihydrate $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ [1].

En tant que solvant, nous avons essayé l'éthanol absolu, divers mélanges éthanol-eau, et le méthanol. Parmi tous ceux-ci, seul l'acétate de zinc di hydrate dilué dans du méthanol, éthanol et l'eau, avec des proportions bien déterminés, nous a permis d'obtenir des couches minces de ZnO , $Zn_{(1-x)}Co_xO$ [1%,3%,5%,9%] de bonne qualité. 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 de ZnO , $Zn_{(1-x)}Co_xO$ [1%,3%,5%,9%]. [1]

En utilisant le mélange de solutions suivantes:

➤ **Pour le ZnO non dopée :**

- 2.0494 g l'acétate de zinc $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ (pureté 99,9%)
- 20ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99,5%),
- 30 ml d'éthanol (C_2H_5OH) (pureté99, 5%).
- 50 ml d'eau distillée (résistivité=18,2MΩcm),

➤ **Série de films de ZnO dopés cobalt $\{Zn_{(1-x)}Co_xO$ [1%,3%,5%,9%]**

- 30ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99,5%).
- 20 ml d'éthanol (C_2H_5OH) (pureté99, 5%).
- 50 ml d'eau distillée (résistivité=18,2MΩcm).

Avec les différentes concentrations de cobalt.

- **Pour la couche Zn 0.99Co0.01O**

-2.17 g d'acétate de zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (pureté 99,9%).

-0.023g de Chlorure de cobalt hexa hydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- **Pour la couche Zn 0.97Co0.03O**

-2.12 g d'acétate de zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (pureté 99,9%).

-0.07g de Chlorure de cobalt hexa hydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- **Pour la couche Zn 0.95Co0.05O**

-2.07 g d'acétate de zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (pureté 99,9%).

-0.118g de Chlorure de cobalt hexa hydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- **Pour la couche Zn 0.91Co0.09O**

-1.98 g d'acétate de zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (pureté 99,9%).

-0.21 g de Chlorure de cobalt hexa hydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

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 (CH_3COOH) par exemple).

II.3.2.Chois les Conditions d'élaborations

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont représentées est :

1. température de substrat : 450C^0
2. Débit de gouttes : 5goutte/20 second.
3. Temps de dépôt : 30 min.
4. Solution : acétate de Zinc hydrate dans du méthanol.

5. Concentration : [acétate de Zinc] = 0.1 mol/L.
6. Substrat : Lame de verre.
7. Fréquence d'ouverture de la source de spray ultrasonique, $f = 500$ Hz
8. la distance entre l'atomiseur et le substrat 2cm [2]

II.3.3. Préparation des substrats (en verre)

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{verre} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{zno} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation cristallographique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.[2]

II.3.4. Conditions expérimentales de dépôt :

Les caractéristiques d'un dépôt dépendent des interactions entre la surface du substrat et la couche. On comprend donc que les forces d'adhérence puissent être réduites par la présence d'agents contaminants adhérents à la surface, qui empêchent le contact entre la couche et le substrat. Le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. Les étapes du nettoyage de la surface des substrats sont: dégraissage dans un bain de trichloréthylène; rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 10 min; rinçage à l'eau distillée; lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyer dans un bain d'eau distillée à l'ultrason et enfin le séchage. Le dégraissage est à la base de tous les traitements de surface. Son objectif est d'éliminer les matières grasses et également les poussières et autres agents formant une couche intermédiaire de faible cohésion.

Dans tous les cas, les dépôts ont été obtenus à l'air libre. Tous les dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre sodocalcique (couvre-objets pour microscope), nettoyés au préalable. Une centaine de films minces de ZnO ont été déposés sur des substrats de verre de microscope

(Dimensions : la longueur \times largeur \times épaisseur: 30 mm \times 12 mm \times 1,2 mm) dans la plage de température: 96 - 434 ° C et le temps de dépôt a été fixée à 30 min pour tous les films. La température du substrat a été suivie par un thermocouple et contrôlée électroniquement.

À noter qu'un préchauffage de la solution n'est pas nécessaire, afin d'éviter la formation de la poudre de ZnO dans l'atmosphère entre la buse et le substrat pendant le dépôt. De ce fait, le débit de la solution doit rester toujours inchangé.

II. 3. 5. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI2A) du centre universitaire 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 II.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 une 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. [3]

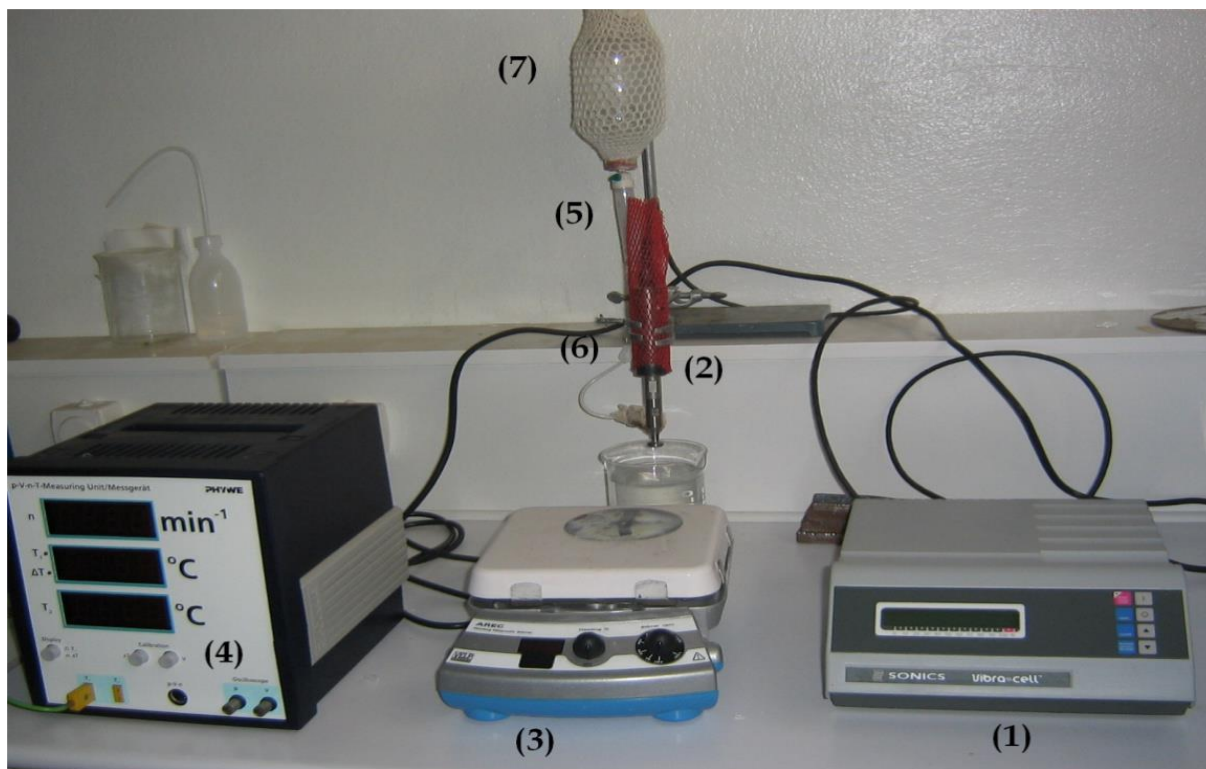


Figure. II.1 : Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

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. 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 II. 2. montre des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP à la température du substrat de 450 °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.

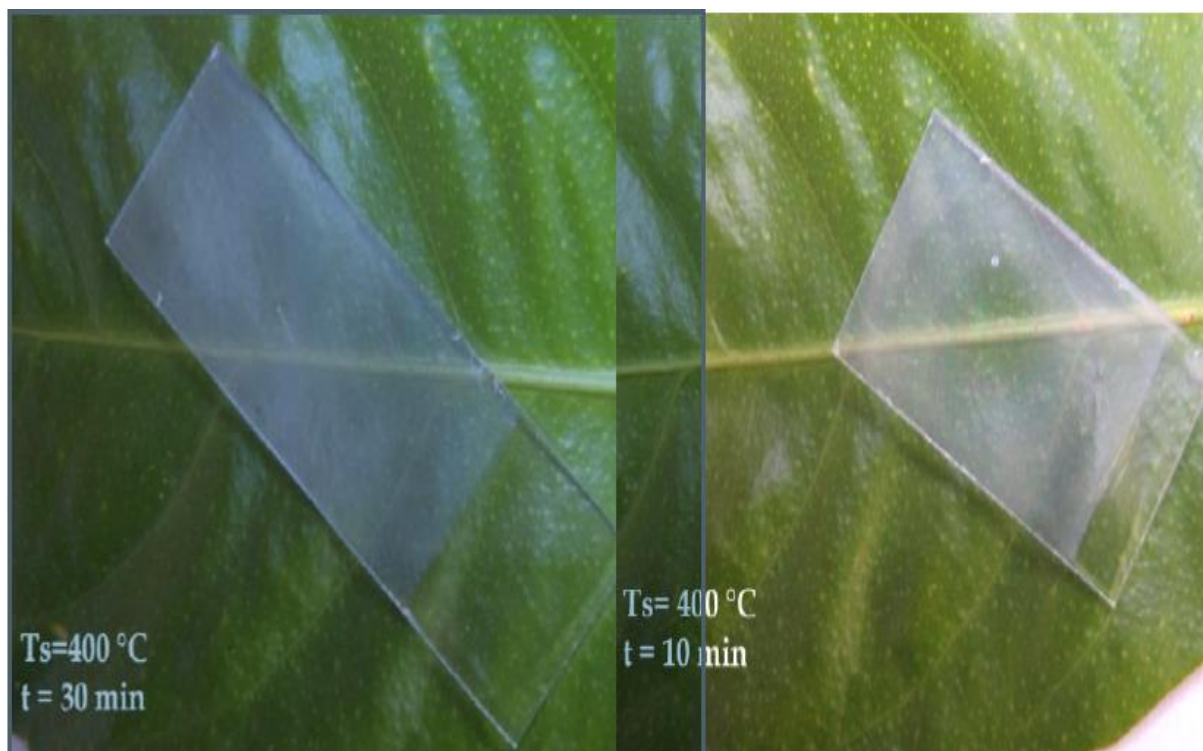


Figure II.2 : Photos montrant des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP. [3].



Figure II.3: Photos montrant des couches minces de $Zn_{(1-x)}Co_xO$ déposées sur substrat de verre par la technique USP. [1].

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.

II.4. Techniques de caractérisation des couches minces

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.

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

II.4.1.a. Principe :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches (s'assurer de la formation de ZnO et de la présence du dopant), de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi

permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.4).

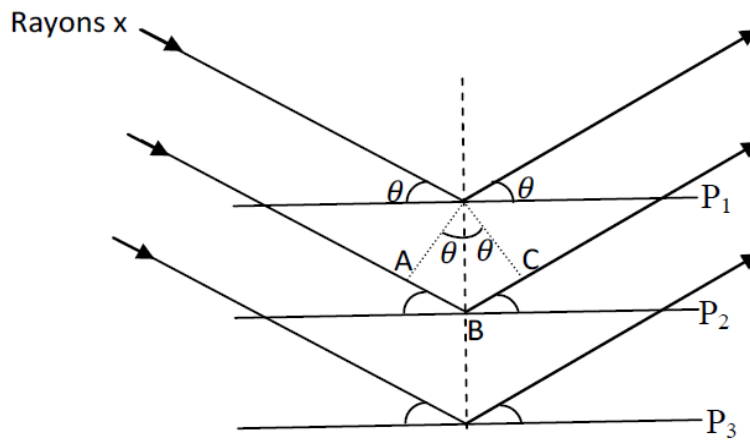


Fig.II.4. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indice h , k et l [4]

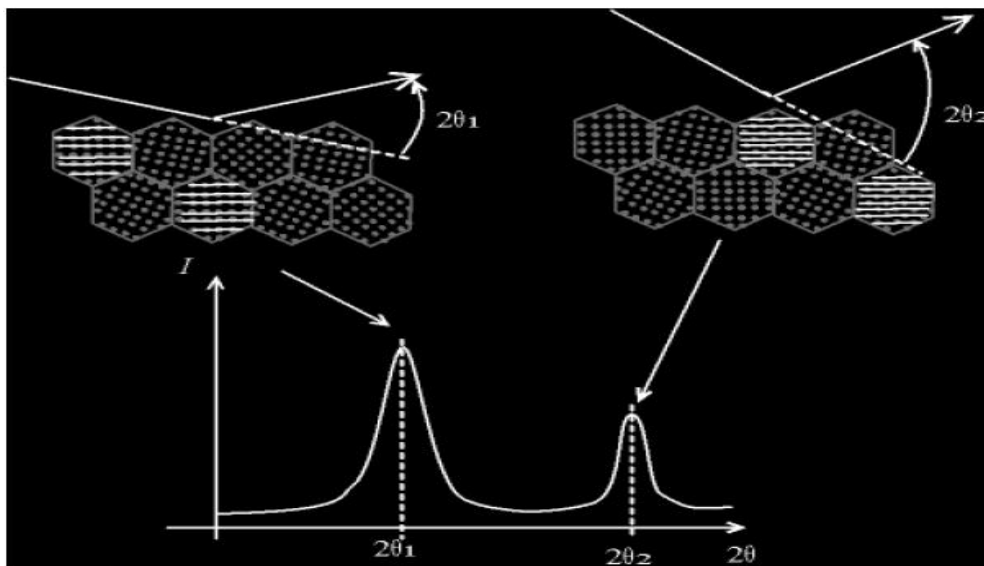


Figure II-5. Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X [5].

Le spectre de diffraction s'appuie sur cette condition de diffraction de Bragg (Figure II-5). L'échantillon est irradié par un rayonnement électromagnétique issu d'un tube à rayons X. Les ondes sont diffractées par les cristaux de l'échantillon et détectées à l'aide d'un capteur sensible à la longueur d'onde émise. Le capteur est monté sur un bras tournant qui enregistre l'angle pour lequel un rayonnement a été détecté. Le diffractogramme consiste alors à relever l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle du détecteur.

Nous montrons dans la Figure II-6, un exemple de diffractogramme obtenu sur un film composé de nanotubes de ZnO. Le diffractogramme présente plusieurs pics qui correspondent aux différents plans diffractés dans une structure hexagonale. Particulièrement, le pic (002) représente l'axe c , une croissance préférentielle perpendiculaire au plan de la surface du substrat.

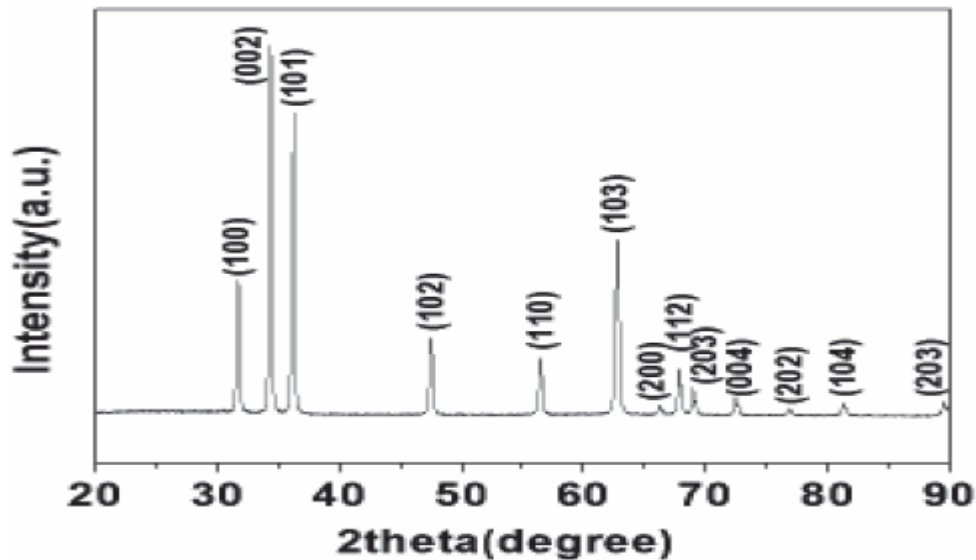


Figure II-6 Exemple de diffractogramme de nanotubes de ZnO en faisceaux faisant apparaître une structure hexagonale [6].

II.4.1.b. Diffractomètre RX :

Le dispositif expérimental de la DRX est représenté sur la figure (II.4 ; II.7). Il comprend :

- Un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur des photons X.
- Un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur des rayons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection. [7]

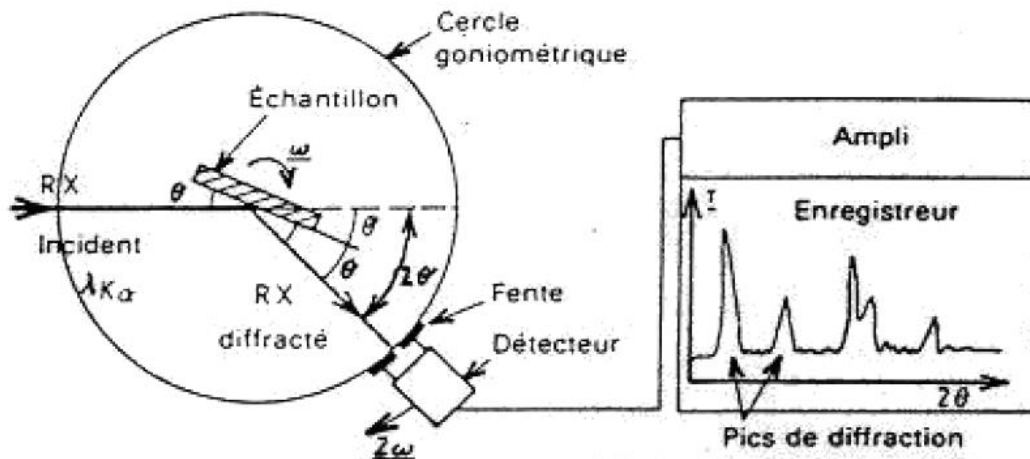


Fig. II.7. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur des photons X. Ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2 formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incidents. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre de coups) en fonction de 2 . La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération. Dans notre cas le diffractomètre utilisé est de type Pan Analytical opérant sous produits à partir d'une source de radiation CuK de longueur d'onde $\lambda=1,54\text{\AA}$



Figure II-8 Diffraction des rayons X, analyse DRX

Dans notre cas nous avons utilisé la diffraction rasante : la source est fixée à une inclinaison très faible (l'angle utilisé dans notre cas est de $0,56^\circ$) et le détecteur est animé d'un mouvement de rotation (angle 2θ). Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl)

où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée

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

Avec :

d : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réfraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de, pour lesquelles le matériau diffracte.

II.4.1.c. Exploitation des résultats :

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction ; chaque pic correspond à une famille de plans réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ces paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux.

Le calcul de la taille des grains se fait grâce à la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D : Diamètre moyen des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

β : Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

θ : Angle de diffraction de la raie (hkl).

II.4.2. - Le microscope électronique à balayage (MEB):

II.4.2.a.Définition

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse ; pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide [8] Le principe du MEB a été proposé par KNOLL dès 1935, Alors que ce dernier se développa très rapidement et devint opérationnel vers 1939, grandissement pouvant varier de quelques unités à 50000 ou 100000 [9]. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine et géologie [8].



Figure II.9. : Le microscope électronique à balayage

II.4.2.b. Principe de MEB :

- 1) Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène ; puis les électrons seront accélérés sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40KV
- 2) Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons

3) les trous sur la longueur du canal pour bute de contrôler la largeur de faisceau des électrons

4) à l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subi des collisions avec la surface de l'échantillon conduisant a l'Emission des électrons secondaires Et des électrons rétrodiffusés Et ce afin de donner une image de la surface d'un trois dimension Et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif

5) chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou d'une spectrale avec les rayons x. [10]

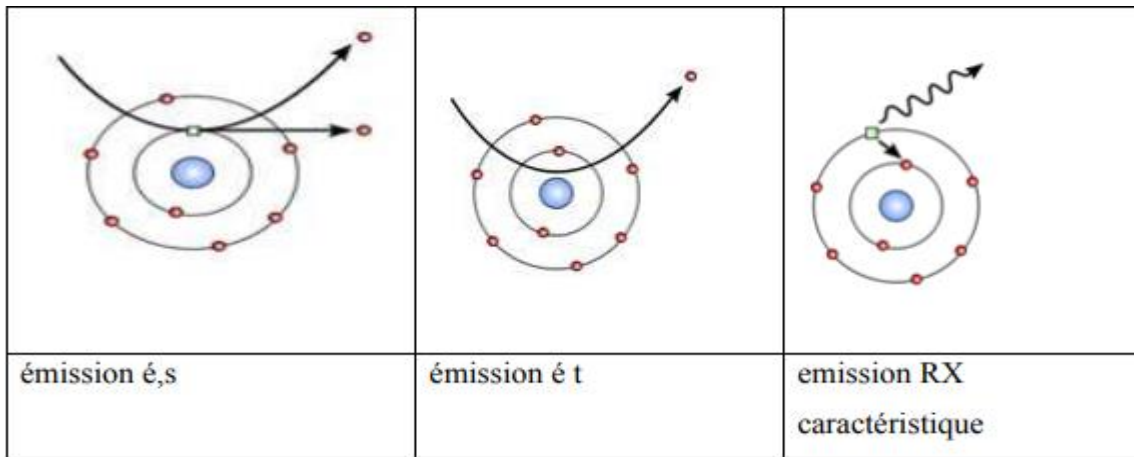


Figure .II.10 : mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et les rayons x.

x.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit particulièrement la technique de déposition des couches minces ZnO non dopées et dopées par spray ultrasonique «pulvérisation ultrasonique ».et définie le rôle des éléments du montage utiliser dans ce travail pour réalisation d'un système de dépôt de couches minces est son optimisation par l'étude des effets des paramètres de dépôt sur la qualité des films. Et aussi motivation les cause de chois comme :

- Choix du substrat de dépôt
- chois les Conditions d'élaborations

Aussi dans ce chapitre nous exposerons les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour caractériser les couches de ZnO non dopées et dopées à cobalt, nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées.

- Le microscope électronique à balayage (MEB), pour l'étude de la caractérisation microstructurale et l'évaluation des contraintes
- La diffraction de rayons X (DRX), pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes.

Chapitre III :
Résultats
et
Discussions

III.1.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 0.1mol/l, sur des substrats en verre chauffés à un temps de deux minute.

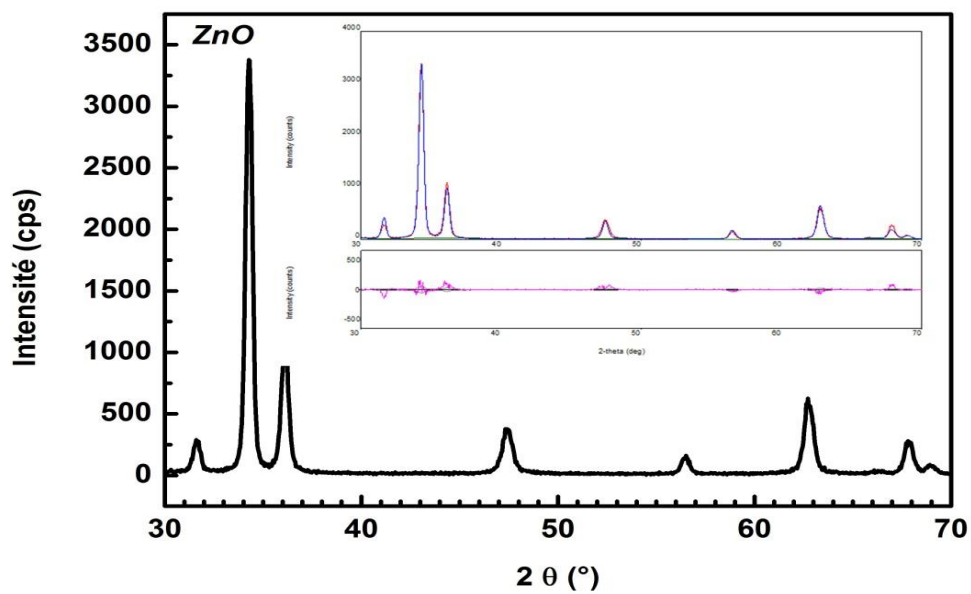
L'objectif visé dans ce travail consiste à étudier l'effet du taux du dopage par le cobalt et l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO:Co.

III.2 Série de films de ZnO, Zn_(1-x)Co_xO [1%, 3%, 5%, 9%] [1].

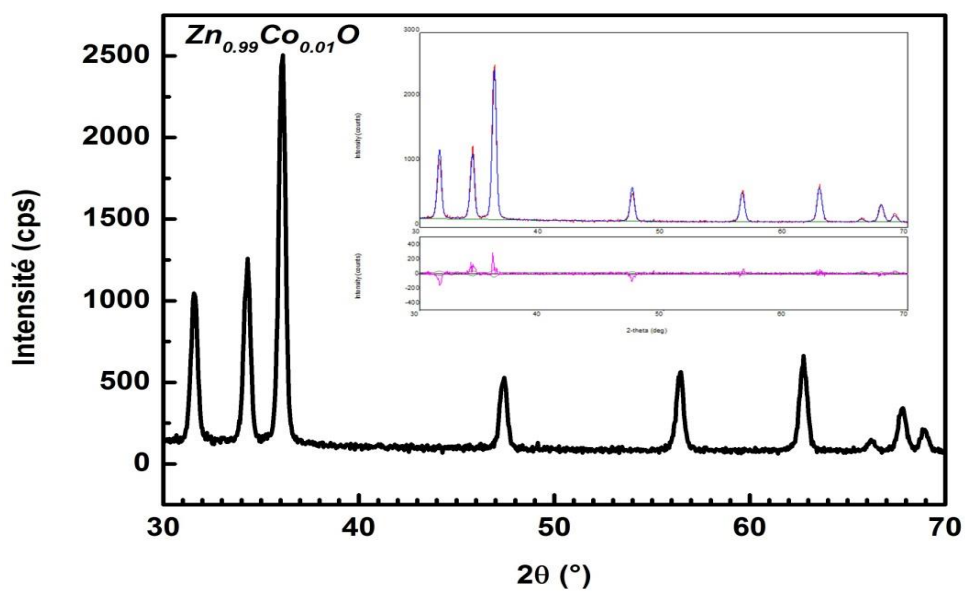
III.2.1 Structure et analyse de la microstructure:

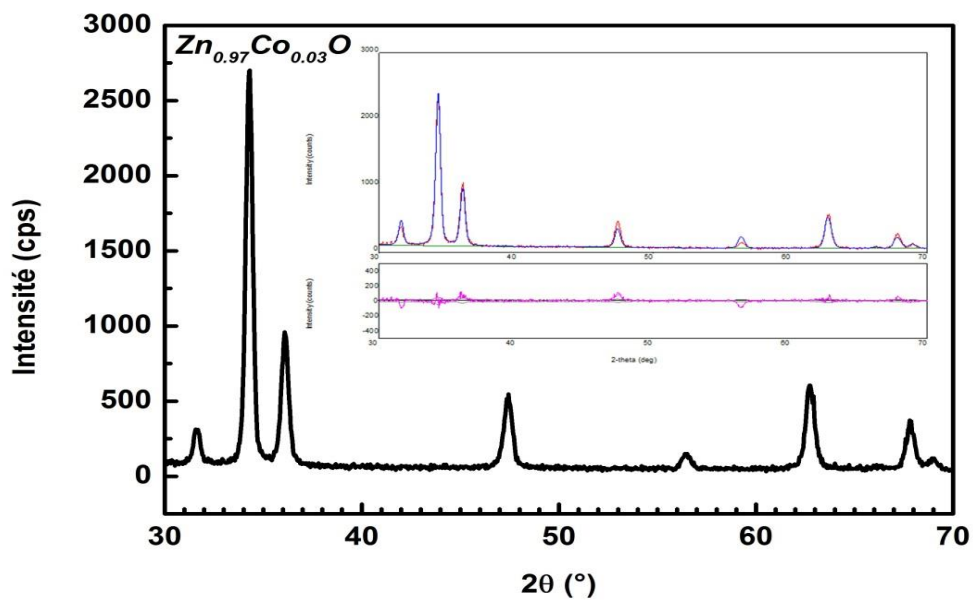
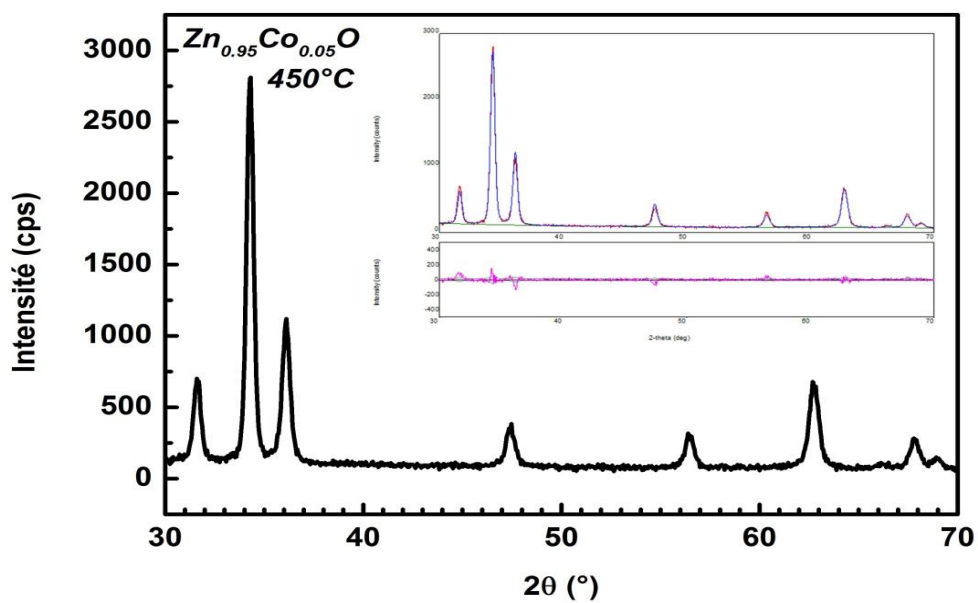
III.2.2 .1 Analyse par diffraction des rayons X:

La température du substrat dans cette partie est fixée à 450 °C. La concentration du cobalt dans les films étudiés est variée entre 0 et 9 wt %. Nous rapportons sur la figure III.1 les spectres DRX relatifs d'une série de couches ZnO non dopé et dopées cobalt (CZO) déposées sur des substrats de verre. Il est claire 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) [2]. Cette structure est confirmée par la présence de l'orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique (c). Des résultats similaires aux notre, où les films sont orientés avec le paramètre (\vec{c}) perpendiculaire au plan du substrat, ont été observés par d'autres équipes de recherche sur des systèmes analogues [3,4].



(a) : DRX de ZnO

(b) : DRX de $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$

(c) : DRX de $Zn_{0.97}Co_{0.03}O$ (d) : DRX de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, $T_s = 450^\circ C$

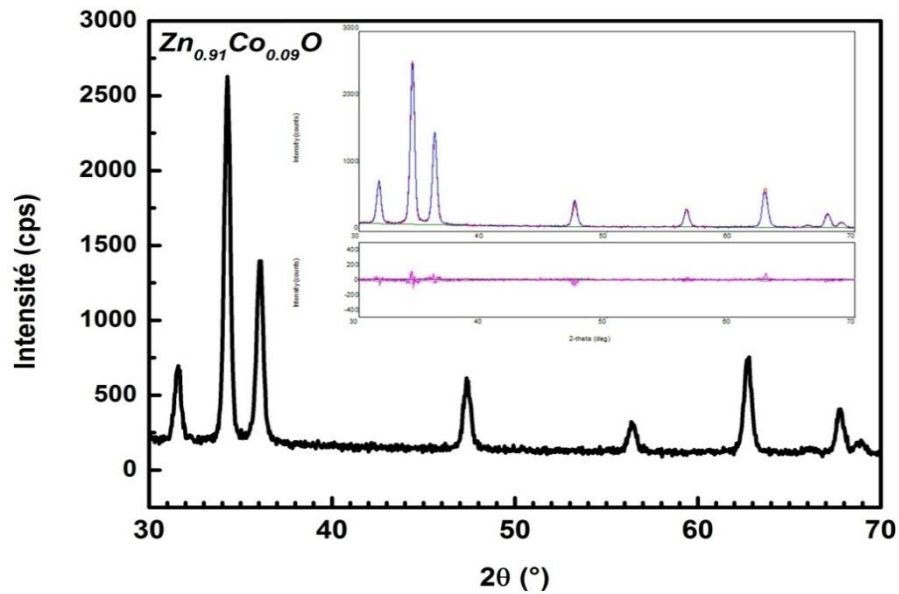
(e): DRX de $Zn_{0.91}Co_{0.09}O$

Fig. III. 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) $Zn_{0.97}Co_{0.03}O$; (e) $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$; (f) $Zn_{0.91}Co_{0.09}O$; ligne continu bleu : modèle calculé; ligne rouge : données expérimentales; ligne orange (vers le bas).

Les Analyses qualitatives et quantitatives de la phase ont été réalisées en utilisant le programme PDXL. Les deux paramètres de maille (a et c) ainsi que des paramètres relatifs à la microstructure (taille des cristallites et Micro-contraintes) obtenus par un fit des spectres expérimentaux sont reportés dans le tableau III.1.

Composition $T_s = 450^\circ\text{C}$	Taille des cristallites (nm)	Microcontraintes (%)	Paramètres de maille (Å)	Affinements				
				Rwp(%)	Rp (%)	Re(%)	S	χ^2
ZnO	25	0.266	3.2542 (5) 5.2129 (7)	16.87	11.84	8.93	1.71	2.92
$\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$	21	0.096	3.2577 (3) 5.2124 (6)	9.21	7.37	7.55	1.21	1.48
$\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$	35	0.230	3.2594 (8) 5.2172 (10)	8.23	6.28	5.40	1.52	2.32
$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$	23	0.289	3.2572 (4) 5.2162 (7)	9.58	7.41	7.63	1.25	1.57
$T_s = 450^\circ\text{C}$								
$\text{Zn}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}$	22	0.131	3.2613 (4) 5.2172 (6)	8.55	6.64	6.76	1.26	1.59

Tableau III.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 (P63mc) pour toutes les compositions élaborées. Les valeurs des paramètres de maille du film mince ZnO non dopé sont inférieures que celles 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 spray pyrolysis à partir de l'acétate de zinc déshydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [5]. 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);

$S = R_{wp} / R_{exp}$ et $\chi^2 = S^2$ (bon ajustement) indiquent un bon ajustement; voir Fig.III.1.

A l'aide des valeurs d'affinement Rietveld des spectres de diffraction des rayons X (DRX) représentés sur la tab. III.1 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 Wt %), 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, Co rayon ionique (0.58 \AA) est plus petite que celle du Zn (0.60 \AA);

2- Selon l'effet de taille dans les nanomatériaux, il est prévu que avec la diminution de la taille des cristallites, la contraction du réseau est prévue [6];

3- Un grand désaccord de maille (mismatch) entre le substrat (verre) et le film mince déposé (ZnO) induit un certain stress dans ZnO [6] et peut provoquer une certaine distorsion du réseau, les paramètres de maille ainsi peuvent varier en conséquence [7];

4- L'effet de la température de dépôt (450°C) sur la stœchiométrie, ce qui signifie que possible O et / ou Zn lacunes peuvent être créés, ainsi que O peut occuper des sites interstitiels [8]. Cela peut induire des changements d'anisotropie dans les paramètres de maille.

Le rayon ionique du Co^{2+} étant légèrement plus faible que celui du Zn^{2+} , la loi de Vegard prévoit une diminution des paramètres de maille, ce qui dans notre cas, ne s'applique pas. Cela indique que Zn^{2+} en coordination tétraédrique (0.60 \AA) ne sont pas remplacés par Co^{2+} (0.58 \AA) en coordination tétraédrique mais par Co divalent octaédrique dont le rayon ionique est entre 0.65 \AA (bas spin) et 0.745 \AA (haut spin) [9]. Pour $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ couches minces, l'insertion de Co entraîne un élargissement de la maille dans le plan ($a=b= 3.2577 \text{ \AA}$) et une réduction de la maille hors du plan ($c = 5.2124 \text{ \AA}$) le long de l'axe de

croissance c . La taille moyenne des cristallites, donnée dans le tableau III.1, diminue avec l'insertion de Co, ce qui suit la diminution du rayon ionique du Co^{2+} par rapport à celui de Zn^{2+} .

III.2.2.2 Observations morphologiques des films:

III.2.2.2.a. Morphologie des films d'oxyde de zinc pur (ZnO) :

Les figures (III .2.a et III .3.a) 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.

III.2.2.2.b. Morphologie des Films minces d'oxyde de zinc dopé $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x$ [1%,3%,5%,9%]:

Les figures (III. 2 et III .3) 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 III.2a et III. 3a). Cependant, contrairement aux données de diffraction des rayons X, la taille et la longueur des nano-pétales augmentent avec le dopage du Co. 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 9%. Les micrographies de haute resolution (figures III.2c-e) 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 de ZnO (figures III.2a). Certaines phases hexagonale (nanopetals / 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.

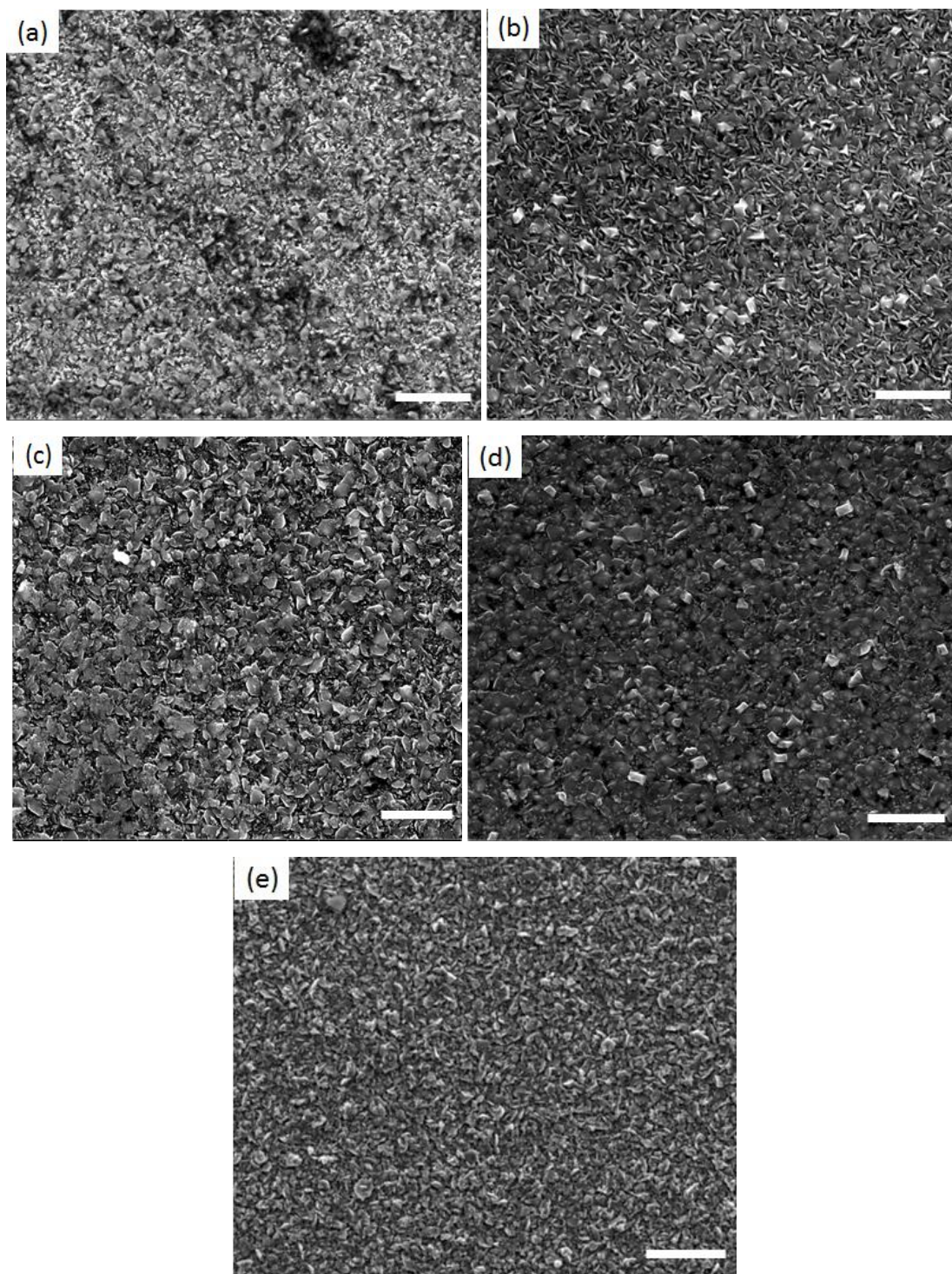


Fig. III.2. Image MEB à haute résolution obtenues dans les films (a) ZnO pure film et (b-g) Co-dopé $Zn_{1-x}Co_xO$. Les images b, c, d, e correspondent au taux de Co 1%, 3%, 5%, 9%, respectivement (grossissements $\times 10000$)

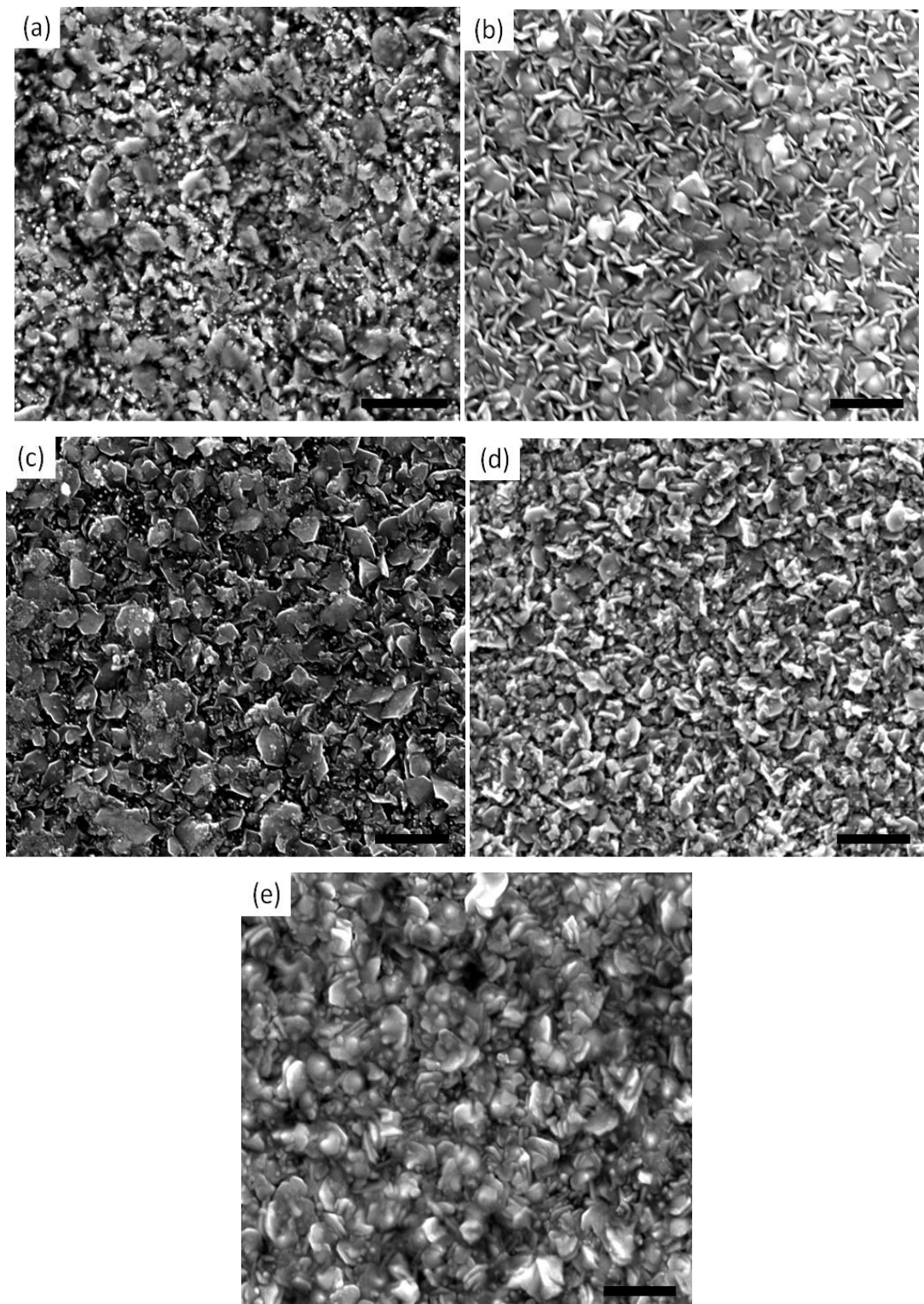


Fig. III.3. Image MEB à haute résolution obtenues dans les films (a) ZnO pure film et (b-g) Co-dopé $Zn_{1-x}Co_xO$. Les images b, c, d, e, correspondent au taux de Co 1%, 3%, 5%, 9%, respectivement. (Grossissements $\times 20000$)

III .3.Conclusion :

Des films minces ternaires ZnCoO à différentes concentrations initiales de Cobalt allant de 1 à 9% ont été préparés par la technique de spray ultrasonique déposé sur un substrat de verre.

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. 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 $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$ cette tendance ne s'applique pas

Les microstructures/nanostructure de films minces non dopé et dopé $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ ($x= 1\%,3\%,5\%,9\%$) sont obtenues en utilisant la microscopie électronique à balayage MEB à haute résolution. Les images des films sont caractérisées par la présence de nano-pétales et nanorods spécifiquement dans la gamme de dopage de 3 au 9%. Conformément aux analyse XRD, le dopage de Co semble alterer la taille nanopetals.

*Conclusion
générale*

Conclusion général

Le travail présenté dans ce manuscrit est basé sur l'élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pure et ZnO dopée par le cobalt, $Zn_{(1-x)}Co_xO$. Aux cours de ses travaux, nous avons acquis une expérience des dépôts de films par pulvérisation ultrasonique (USP). Cette technique est simple et peu coûteuse nous a permis de faire croître des couches minces avec un très bon contrôle des propriétés des éléments déposés. Nous avons, par ailleurs, étudié l'effet du dopage de cobalt sur les propriétés cristallographiques

L'élaboration a été faite par spray ultrasonique, sur un substrat de verre chauffé à 450°C durant le temps de dépôts 30 minutes. Les films ainsi préparés ont été caractérisés par les techniques MEB et DRX

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. Avec 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+} .

Les microstructures/nanostructure des films minces non dopé et dopé

$Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x= 1\%, 3\%, 5\%, 9\%$) révèlent que Les images des films sont caractérisées par la présence de nano-pétales et nanorods

Annexe

ANNEXE

1-Zinc acetate dihydrate

CAS: 5970-45-6

C₄H₆O₄ Zn.2H₂O

D	1,840 g/cm ³
M	219, 51 g/mole
Mp	237°c
Assay Spec	≥ 99.0 % (KT)
Form	Powder
total nitrogen (N)	≤ 0.002%
Chloride (cl-)	≤ 5mg/kg
Sulphate (SO ₄ ²⁻)	≤ 50mg/kg
Contains	Zinc di (acetate)
As	≤ 0.1 mg/kg
Ca	≤ 10mg/kg
Cd	≤ 5mg/kg
Co	≤ 5mg/kg
Cr	≤ 5mg/kg
Cu	≤ 5mg/kg
Fe	≤ 5mg/kg
K	≤ 50mg/kg
Mg	≤ 5mg/kg
Mn	≤ 5mg/kg
Na	≤ 50mg/kg
Ni	≤ 5mg/kg
Pb	≤ 5mg/kg

2-Acétone

CH ₃ CO CH ₃ (%mass)	99.78%
Residue on evaporation (% mass)	<0.001%
Acidity(fixed as acetic acide)	0.01%
Chloride content, ppm	<2
Alcoholic impurities	absent
Water (%mass)	0.190
Mw	58.08g/mole (C ₃ H ₆ O)

3-Ethanol Absolute C₂H₆O

Assay (on anhydrous substance)	100%
Assay (v/v)	99.96%
IR spectrum	Passes test
Solubility in water	Passes test ACS
volatile Impurities	Passes test Ph.Eur
Acidity	Max 0.0001 meq/g
Alkalinity	Max 0.0001 meq/g
Boiling point	78.2°c
Colouration	Max 10 APHA
Density (20/20)	0.791
n 20/D	1.361
Substances discoloured by H ₂ SO ₄	Max 20 APHA
Aldehydes (as CH ₃ CHO)	Max 5 ppm
Aldehyde + ketones (as CH ₃ CHO)	Max 10 ppm
I so-Amyl alcohol	Max 0.05 %
Benzene	Max 2 ppm
Evaporation residue	<1 ppm
Formaldehyde	Max 1 ppm
Furaldehyde	Max 1 ppm
Higher alcohols (standard mixture)	Max 0.02%
ketones (as CH ₃ COCH ₃)	Max 10 ppm
Methanol	Max 100 ppm
2-propanol	Max 30 ppm
substances reducing KMnO ₄ (aso)	Max 3 ppm
Total heavy alcohols	Max 100 ppm
Water	<0.1%
Al	Max 0.1ppm
B	Max 0.02ppm
Ba	Max 0.02ppm
Ca	Max 0.2ppm
Cd	Max 0.02ppm
Co	Max 0.01 ppm
Cr	Max 0.01ppm
Cu	Max 0.1ppm
Fe	Max 0.05ppm
K	Max 0.1ppm
Mg	Max 0.05ppm

Mn	Max 0.01ppm
Na	Max 0.5ppm
Ni	Max 0.02ppm
Pb	Max 0.05ppm
Sn	Max 0.05ppm
Sr	Max 0.02ppm
Zn	Max 0.1ppm
Absorbance (240nm) (5cm)	Max 0.4
Absorbance (250-260nm) (5cm)	Max 0.3
Absorbance (270-340nm) (5cm)	Max 0.1
Conforms to ACS	Passes test
Conform to Reag. Ph.Eur	Passes test

4-Methanol

Assay	Min 99.5%
Appearance	Clear colourless liquid
IR Spectrum	Passes test
Acidity	Max 0.0002 meq/g
Colouration	Max 10APHA
Distillation ronge	64-->65°c
Acetone	Max 10 ppm
Evaporation residue	Max 50 ppm
Water	Max 0.2 %
Conforms to BDH 29192	Passes test

5-Cobalt (II) Chloride hexahydrate

Guarantee analysis

Essay	Min 99%
Ca	Max 0.05%
Fe	Max 0.005%
K	Max 0.01%
Na	Max 0.01%
Ni	Max 0.1%
Pb	Max 0.002%
Zn	Max 0.05%
Sulfate(SO₄)	Max 0.005%

Hybridation

Hybridation

(LED) : La lampe à diode électroluminescente

(TBC) : couche barrière thermique

(PVD) : Dépôt physique en phase vapeur

(PLD) : Pulse laser déposition

(CVD) : Dépôt chimique en phase vapeur

(MBE) : Moléculaire Faisceau Epitaxie

(MOCVD) : Le dépôt par décomposition organométallique

(TCO) : Oxydes transparents conducteur

(MEB) : Le microscope électrique à balayage

(DRX) : Diffraction des rayons X

(DMS) : Semi-conducteur magnétique dilué

(VSM) : Sensibilité du magnétomètre à échantillon vibrant

(UV) : Ultraviolet

(XMCD) : Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X

(RX) : Rayon X

(USP) : pulvérisation pyrolytique par

Références

1-Référence de l'introduction générale

[1] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.

2-Références de chapitre I

[1] A. Hafdallah, Thèse de magister de L'Université de Constantine, (2007).

[2] S. Ismat shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).

[3] http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince.

[4] Barnes, Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared, Phys. Rev. 38, 338(1931).

[5] K.B. Blodgett, Use of interference to extinguish reflection of light from glass, Phys. Rev. 55, 391(1939).

[6] <http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/thesefront.html>.

[7] <http://www.cilas.com/cilas/defense securite.gif>.

[8] http://www.upsud.fr/fr/les_ formations/les_ formations_par_

Sciences_ technologies_sant/liscences.mht.

[9] http://www.perso.Wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.# Intro.

[10] S. Hariech, thèse de magister, Université de Constantine, (2009).

[11] T.P. Niesen and M.R. de Gruine, Solid State, Ionics **151** (2002) 61.

[12] S. Peulon, D. Lincot. J. Electrchem. Soc, **145** (1998) 864.

[13] Y. Natsume, H. Sakata, Materials Chemistry & Physics, **78** (2002) 170.

[14] O.van derstraten, Y. ZHU, J. Rullan, K.Topol, K. Dunn and A. Kaloyeros, 'Atomic layer Deposition of Tantalum Nitride On Orgaosilicate and Organic Polymer-Based Low Dielectric Constant Materials', Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 812, pp. 165-170, 2004.

[15] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, **445** (2003) 268.

[15] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, **445** (2003) 268.

[16] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, **226** (2001) 123.

[17] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst.

Références

Growth, **243** (2002) 151.

[18] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Mater.Lett, **57** (2002) 573.

[19] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst, Growth, **247** (2003)

[20] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films 1983, 102-105.

[21] N. Attaf « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H» Thèse de doctorat

[22] K. Badeker. 1907 Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.

[23] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.

[24] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.

[25] B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A.De battisti, Journal of applied electrochemistry (1996), 83-89.

[26] L. Holland, Vacuum deposited thin films, Chpmann & Hall, London (1966).

[27] A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.

[28] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin soild films, **366** (2000) 107.

[29] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. segawa, Solid State Commun., **103** (1997) 459.

[30] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J., **38** (2002) 1349.

[31] F.E. Mabbs, D. Collison, Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds; Elsevier: Amsterdam, 1992.

[32] P. Koidl, Optical absorption of Co²⁺ in ZnO. Physical ReviewB 15.5 (1977) 2493.

[33] 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.

[34] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., **83** (1998) 5447.

[35] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., **80** (2002) 3518.

[36] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys. ; **31** (1998) L71.

[37] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., **61** (2000) 15019

Références

- [38] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, **386** (2001) 267.
- [39] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, **38** (1995) 533.
- [40] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [41] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, **348** (1999)165.
- [42] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, **35** (2000) 1193.
- [43] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods .Phys. Res.*, **B169** (2000) 59.
- [44] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* **201-202** (1999) 627
- [45] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, **79** (2001) 943.
- [46] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [47] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** (1995) 2981.
- [48] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, **70** (1997) 2230.
- [49] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am. Chem.*, **57** (1953) 2850. [50] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, **76** (1954) 820.
- [51] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, **142** (1995) 428.
- [52] Yasua Iida, *AIST Today*. **3** (2003) 14.
- [53] S. Wei, J. Lian , H. Wu, *Materials Characterization* **61** ,1239 – 1244 ,2010.
- [54] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia , R.M. Mehra , *Solar Energy Materials et Solar Cells* **92** ,1639–1645,2008.
- [55] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S.Alaya1, *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application*

Références

photovoltaïque, 16^{èmes} Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.

[56] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, *Thin Solid Films* 517 6305–6309, 2009.

[57] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, *Vacuum* 83, 540–543, 2009. [58] 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 cobalt doped ZnO epitaxial thin films”, *New Journal of Physics* **10** (2008), 055010.

[59] 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}Co_xO with High Structural Perfection”, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 157201, 157201.1-157201.4.

[60] J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, W. K. Choo, “Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting Zn_{1-x}Co_xO thin films by pulsed laser deposition”, *J. Appl. Phys.* **92** (2002), 6066-6071.

[61] P. Sati, C. Deparis, C. Morhain, S. Schäfer, and A. Stepanov, “Antiferromagnetic Interactions in Single Crystalline Zn_{1-x}Co_xO Thin Films”, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 37204.1-137204.4.

[62] 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.

[63] A. Barla, G. Schmerber, E. Beaupaire, 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.

[64] 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.

3. Références de chapitre II

- [1] S.Roguai, A. Djelloul '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'. Thèse de Doctorat (Janvier 2015)
- [2] A.Gahtar, " Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO dopée en aluminium déposées par spray ultrasonique" mémoire de magister université el oued (2010)
- [3] A. Djelloul, F.Guerrab 'Cinétique de formation et caractérisation des couches minces tel que ZnO, formées par pulvérisation ultrasonique'. Thèse de Magister.
- [4] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [5] A. Mandelis, *Laser infrared photothermal radiometry of semiconductors: principles and applications to solid state electronics*, Solid-State Electronics 42 (1998) pp. 1-15.
- [6] R. Fuente, E. Apinaniz, A. Mendioroz, A. Salazar, *Simultaneous measurement of thermal diffusivity and optical absorption coefficient using photothermal radiometry*. I. Homogeneous solids, J. Appl. Phys. 110 (2011) pp. 033515(1)-033515(9).
- [7] Emmanuel Deffay, "élaboration et caractérisation des couches minces piezoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes", institut national des sciences appliquées de Lyon (1999).
- [8] Z. gammouda, Effet de plasmas des ions d'argon (Ar⁺) sur l'interaction entre des couches minces réfractaires et des substrats en acier, mémoire magister, université. K.M. Ouargla. 2010.
- [9] <http://W.W.W arabency.com> (version 17mai 2012).
- [10] <http://www.saudicnt.org> (version 14 Avril 2012).

4-Références de chapitre III

- [1] S.Roguai, A. Djelloul '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'. Thèse de Doctorat (Janvier 2015).
- [2] H.S. Lee, J.Y. Lee, T.W. Kim, D.W. Kim, W.J. Cho, J. Mater. Sci. 39 (2004) 3525–3528.

Références

- [3] Y. Zhang, C. Wu, Y. Zheng, and T. Guo, *Journal of Semiconductors*, 33 (2012) 1-6.
- [4] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, et al. *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1805-1809.
- [5] S. Aydogu, O. Sendil, M.B. Coban, *Chin. J. Phys.* 50 (1) (2012) 89–100.
- [6] X.C. Chen, J.P. Zhou, H.Y. Wang, P.S. Xu, G.Q. Pan, *Chin. Phys. B* 20 (9) (2011)
- [7] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films* 312, (1998) 37-41
- [8] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [9] - M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, J. Kortus, A. Dinia, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 052501

Résumé

Résumé

Les couches minces d'oxyde de ZnO, $Zn_{(1-x)}Co_xO$, ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre. Notre intérêt consiste à améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés cristallographiques. Pour cela, nous avons utilisé le cobalt comme source de dopant. A chaque fois, le taux de dopage a été varié de 1 à 9%.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons montre que les couches minces se cristallisent dans la structure hexagonale de type Wurtzite. Avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. La taille moyenne des cristallites diminue avec l'insertion de Co.

Les microstructures/nanostructure des films minces sont caractérisées par la présence de nano-pétales et nanorods

ملخص

تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك، والزنك المطعم بالكوبالت، ZnO , $Zn_{(1-x)}Co_xO$ بواسطة تقنية الرذاذ بالموجات فوق الصوتية على حامل من الزجاج بهدف تحسين نوعية هذه الشرائح عن طريق دراسة تأثير المطعمات على الخصائص البلورية، قمنا باستخدام الكوبالت كمصدر تطعيم بنسب متفاوتة من 1% إلى 9%.

أثبتت تحاليل حيود الأشعة السينية لعينات ان الطبقات الرقيقة تتبلور في البنية السداسية (وارت زيت) في الاتجاه المفضل على طول المحور c العمودي على سطح الركيزة. متوسط حجم البلورات يتناقص مع إضافات الكوبالت. البنيات الدقيقة/ والبنيات النانوية للأغشية الرقيقة تتميز بوجود بتلات نانوية و قضبان نانوية.

Summary

Thin films of ZnO oxide, $Zn_{(1-x)}Co_xO$, were deposited by ultrasonic spray technique on glass substrates. Our interest is to improve the quality of these layers by studying the influence of dopants on the crystallographic properties. For this, we used cobalt as a source of dopant. In each case, the doping rate was varied from 1 to 9%.

The X-ray diffraction analysis of the samples shows that the thin layers crystallize in the Wurtzite hexagonal structure. With a preferred orientation along the c-axis perpendicular to the surface of the substrate. The average size of crystallites decreases with the insertion of Co.

the microstructures / nanostructure of thin films are characterized by the presence of nano-petals and nanorods

