



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTE 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 et physique de
la matière condensée
Intitulé :

**Elaboration et étude des propriétés
optiques des couches minces ZnO,
et ZnO dopée au cobalt,
 $Zn_{(1-x)}Co_xO[x=1\%,3\%,5\%,9\%]$**

Réalisé par : -Hoggas Naoual
- Bellaà Rabab

Membres de jury :
Bousekkine Nour elhouda Pr. Présidente
Guerrab Fahima MAA Examinatrice

Dirigé par : Dr .Roguai Sabrina

Présenté le 01/07/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

A decorative flourish in purple, red, and yellow colors, featuring a central diamond shape with a small emblem inside, and symmetrical scrollwork extending to the left and right.

Remerciement

REMERCIEMENT

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (**LASPI^{2pA}**) de l'Université de Khenchela.

Mes remerciements vont premièrement à ALLAH le tout puissant pour la volonté, La santé et la patience qu'il nos a données durant toutes ces longues années.

Nous tenons à exprimer notre vive gratitude à notre encadreur **Dr .ROGUAI SABRINA**, Maitre de conférences Université Khenchela de nos avoir offert l'opportunité de réaliser notre mémoire sous leurs directions. Nous la remercie pour l'information scientifique et technique qu'ils nos ont apportée, leurs conseils riches d'enseignements et leurs encouragements.

Nous adressons notre respectueux remerciements aux président **Boskine Nour El Hoda** et le membre jurys **Guerrabe Fahima** de mémoire pour l'honneur qu'ils nos font.

Notre profonde gratitude s'adresse également :

- ✓ A tout les enseignants du département des Science de la matière de l'université Abbes Laghrour Khenchela.
- ✓ Ainsi que tous ceux qui ont aidé prés ou loin pour la réalisation de ce travail, sans oublier les collègues dans le parcours du licence et master Merci à tous.



DEDICACE

*Je dédie ce travail
A mes chers parents pour leur couragement
Et soutien
A mes frères et sœurs
A ma famille et a tout mes amis
Et à tous ceux qui m'ont soutenu*

B. RABAB



dédicace

je dédie ce travail à :



❖ A ma mère et A mon père qui m'ont toujours

Soutenu affectivement et moralement.

❖ A mon beau frère et mes belles sœurs

Pour leur soutenu financier tout au long de ce travail.

❖ A mes amis et à tout ma famille.

❖ Et à tous ceux qui ont contribués de prêt

Ou loin à la réalisation de ce travail.

H.NAOUAL

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 [14].	Page 7
Figure.I.2	Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un Substrat [28].	Page11
Figure.I.3	Structure cristalline de l'oxyde de zinc.	Page14

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).	Page30
Figure.II.2	Photos montrant des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP. [1].	Page31
Figure.II.3	Photos montrant des couches minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ déposées sur substrat de verre par la technique USP. [1].	Page32
Figure.II.4	La spectrométrie U SpectroScan 80D	Page34
Figure.II.5	Représentation schématique du spectrophotomètre.	Page35
Figure.II.6	Représentation schématique des amplitudes des vecteurs champs électriques.	Page38
Figure.II.7	Représentation du chemin optique.	Page41
Figure.II.8	Représentation des amplitudes du vecteur champ électrique.	Page44

Figure.II.9	Paramètres optiques et les directions de la transmittance et la réflectance.	Page49
-------------	--	--------

3-Liste des figures de chapitre III

Figure.III.1	spectre de transmission (expérimental et théorique) des couches minces $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.01-0.09$) déposés par la technique USP sur des substrats de verre.	Page65
Figure.III.2	Spectres de transmission (expérimentale et théorique) des couches minces ZnO déposées par la technique USP sur substrat de verre.	Page67
Figure.III.3	Indice de réfraction des couches minces de ZnO et de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.01 - 0.09$) déposées par la technique USP sur des substrats de verre.	Page69
Figure.III.4	Evolution du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la teneur en cobalt.	Page72
Figure.III.5	Résultat de dopage et de la variation de la largeur de bande interdite et de l'énergie d'Urbach pour différentes teneurs de Co.	Page73

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.	Page 6
Tableau.I.2	Les paramètres de la maille, 2θ et la distance d , référence standard ZnO [36].	Page 15

2-Liste des tableaux de chapitre II

Tableaux récapitulatifs	Page 33
-------------------------	---------

3-Liste des tableaux de chapitre III

Le tableau	Le titre	La page
Tableau.III.1	Paramètres de dispersion de la structure ZnO Wurtzite ($N_c = 4$, $Z_a = 2$, $N_e = 8$). [2].	Page 60
Tableau.III.2	Paramètres de dispersion des films obtenus par ajustement des données expérimentales à l'équation. (III.7).	Page 68
Tableau.III.3	Résultats obtenus dans Ces films ZnO préparés par la technique de pulvérisation pyrolytique.	Page 68

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.....7

I.5.2.Dépôt chimique en phase vapeur.....8

I.6.Les étapes pour déposer une couche mince.....11

I.6.1.La source.....12

I.6.2.Le transport.....12

I.6.3.Le dépôt.....13

I.6.4.L'analyse.....13

I.7.Les propriétés d'oxyde de zinc.....13

I.7.1.Propriétés générale du ZnO.....13

Sommaire

I.7.2.Les propriétés cristallographiques.....	13
I.7.3.Les propriétés électriques.....	16
I.7.4.Les propriétés optique et luminescence.....	18
I.7.5.Les propriétés chimiques et analytiques.....	19
I.8.L'application d'oxyde de zinc en couche mince.....	20
I.9.Le ZnO dopée par Cobalt 'Co'.....	21
I.10.Conclusion.....	24

Chapitre II :

Elaboration et techniques de caractérisation

II.1.Introduction.....	25
II.2.Elaboration des couches minces de ZnO, Zn _(1-x) Co _x O [1%,3%,5% ,9%].....	25
II.3.Préparation des couches minces.....	26
II.3.1.Etude de la solution à pulvériser.....	26
II.3.2.Conditions expérimentales des dépôts.....	28
II.3.3.Montage expérimental utilisé.....	29
II.4.Techniques de caractérisations.....	32
II.4.1.La spectrométrie UV-Visible.....	32
II.5. Calculs optiques.....	35
II.5.1. Equations de Maxwell.....	36

Sommaire

II.5.2. Reflection et transmission de la lumière.....	38
II.5.2.1. Lois de Descartes, Coefficients de Fresnel.....	38
II.5.2.2. Réflexion et transmission à la surface d'un milieu transparent.....	38
II.6. Réflexion et transmission de la lumière par une couche.....	41
II.6.1 Méthode de sommation.....	41
II.6.2 Méthode utilisant les amplitudes	44
II.6.3 Réflexion à la surface d'un milieu absorbant	48
II.7.Modèle pour la détermination de l'épaisseur, l'indice de réfraction et l'irrégularité de l'épaisseur.....	49
II.8. Contexte théorique.....	50
II.8.1. Résolution de : d , σ , n et α	52
II.8.2. Équation de Sellmeier	54
II.8.3 Discussions et commentaires	57
II.9. Méthodes approximatives.....	57
II.10.Conclusion.....	59

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1.Introduction.....	60
III.2.Traitement des spectres de transmittance UV-Visible.....	60
III.3.Détermination de l'indice de réfraction.....	69
III.3.1.Variation du paramètre d'Urbach avec la teneur en cobalt.....	70
III.4.Conclusion.....	74
Annexe.	
IV. Conclusion générale.....	75
Annexe.	
Références.....	76
Résumé, ملخص, Abstract.	

Sommaire

Introduction générale

Introduction général

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où 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, leur champ d'application étant très vaste tel que l'électronique, l'opto-électronique, la conversion photovoltaïque [1].

Parmi ces composés : l'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de large et directe gap (3.37 eV) 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 étudiés 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 domaines pratiques tel que les guides d'onde et transducteurs piézo-électrique, mais aussi dans des différents autres domaines tel que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à onde acoustique de surface, les varistances.

Pour améliorer les propriétés de cette couche on couple les électrons d localisés du métal de transition tel que le Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} avec le gap du semi-conducteur (ZnO) qui a mené un certain nombre de propriétés importantes, telles que les effets magnéto-optiques et magnéto-électriques. Dans ce travail on choisit le cobalt.

Les méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces ZnO sont très différentes et nombreuses parmi les voies chimiques et physiques. Il est évident que chaque méthode présente ses avantages et ses inconvénients et que les propriétés des films en dépendent énormément.

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

Pour ce faire nous avons étudiés les propriétés optiques de couche mince d'oxyde de zinc à l'aide de la transmission dans l'UV-VISIBLE.

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 optiques, structurales 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 assemblent et discutons les résultats obtenus nos couches lors de cette étude.

Enfin, nous présentons une conclusion générale regroupe les résultats obtenus.

Chapitre I :
Etude
bibliographiqu
e

I.1.Introduction

Dans ce chapitre on commencera premièrement par quelque concept général sur les couches minces, leur propriétés, et leur application, ensuite et de même façon on a parlée sur l'oxyde de zinc, ces propriétés et ces application.

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 essentielles d'une couche mince la conséquence suivante :

Une couche mince est anisotrope par construction. En pratique, on peut distinguer deux grands 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].

Les étapes d'évolution de la couche mince :

- **Nucléation** : apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'adatoment.
- **Agrégation** :
 - croissances des îlots isolés, formation d'un réseau macroscopique continu (**percolation**).
 - Mécanisme : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.
- **Croissance** : Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée.

La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer [2].

I.4. Application des couches minces

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années. Elles sont utilisées dans des domaines d'application déférente telle que l'optique avec les couches réflectrices (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 XXème 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 ont utilisant une grands variété de technique

Dues à la diversité d'application de certain matériau, elles peuvent être obtenues en opérant 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 » les méthodes chimiques « CVD ». La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.1.

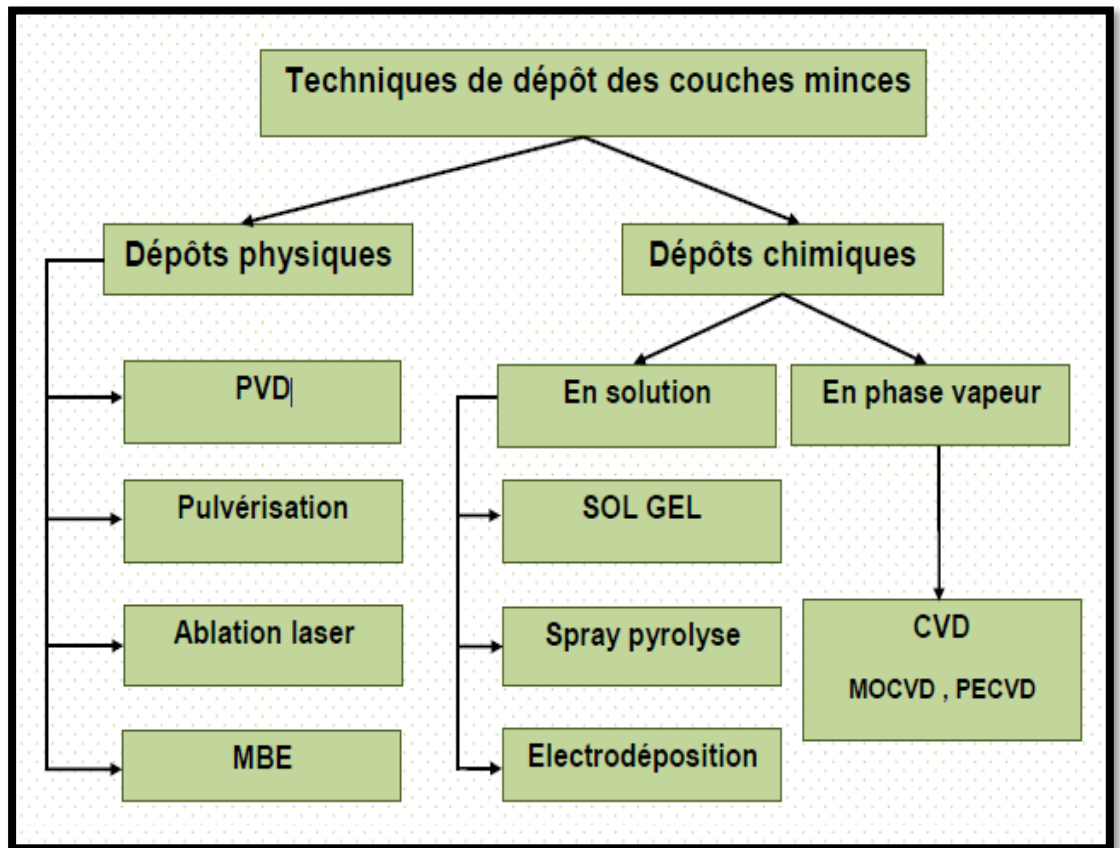


Figure .I.1 : présentation des principaux procédés de dépôt de couche mince [14].

I.5.1. Dépôt physique en phase vapeur

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

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.

I.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur

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].

-Le principe général du procédé spray

Une solution contenant de différents composés réactifs est vaporisée, d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [20]. L'expérience peut être réalisée à l'air [21], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs [22].

Le procédé spray ultrasonique est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces. De quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur.

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.

La description de la formation des films par la méthode spray ultrasonique peut être résumée comme suite :

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

1-Solution de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [23].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou 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 (par exemple, nitrique) [24,25].

La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre.

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [23].

D'après la littérature, quelque technique incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat.

Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [22].

2- Génération de gouttelettes (transport) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [20,23].

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [26,27], ultrasonique [25], par gravitation [22], etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel qu' O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [24].

3- Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé ($200-600^\circ C$), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [25].

La formation de la couche passe par trois étapes successives : la nucléation, la coalescence et la croissance ; Qui est déjà citer au début.

La figure. I.2. ce dessous résume les trois étapes présidents

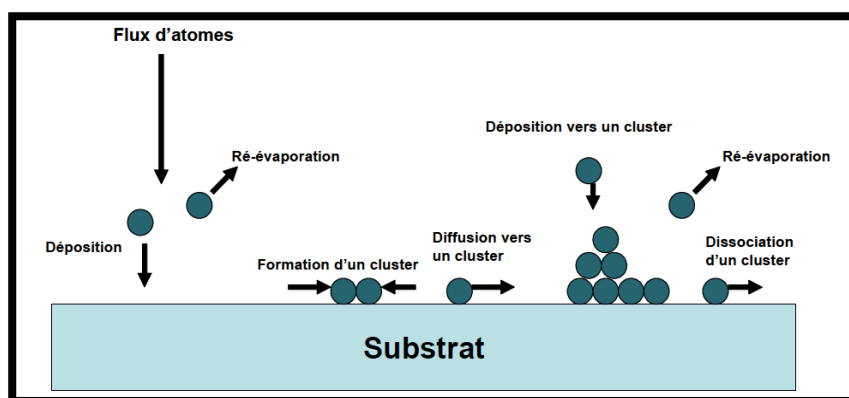


Figure. I.2 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un Substrat [28].

I.6. les étapes pour déposer une couche mince

Tous les procédés de déposition de couche mince (figure. I.1.) contiennent quatre ou/et cinq étapes successives.

I.6.1. La source :

La source contient le matériau de base du film mince à élaborer il 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 électron, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation".

L'ensemble de ces méthodes est classée 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'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD (chemical vapor deposition) [29].

I.6.2. Le transport :

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz".

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie de la réaction, 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.

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'épithaxie à transmission chimique", 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 [29].

I.6.3. Le dépôt :

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

Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les 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" [29].

I.6.4. L'analyse :

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes.

Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

I.7. Les propriétés d'oxyde de zinc

I.7.1 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 coût, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [30, 31, 32].

I.7.2. Les propriétés cristallographiques :

L'ensemble des caractéristiques présentées au dessus offre un accès à de nouvelles données dans la région transparente. L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [33, 34], dans lequel les ions d'oxygènes (O^{2-}) sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc (Zn^{2+}) occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure. I.3.). La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [35] :

$$O^{2-} : (0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2). \text{ Et } Zn^{2+} : (0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8).$$

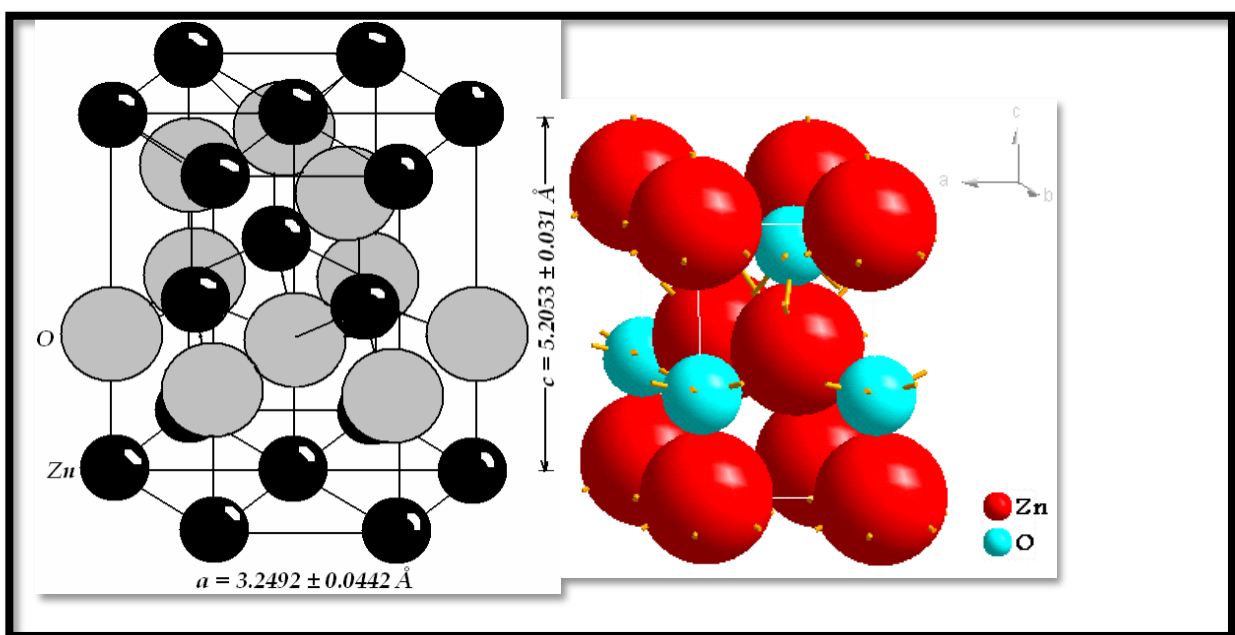


Figure .I. 3: Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

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

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

Tableau. I.2: Les paramètres de la maille, 2θ et la distance d , référence standard ZnO [36].

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 $a = (3.2498 \pm 0.0442) \text{ \AA}$, $c = (5.2066 \pm 0.031) \text{ \AA}$, $c/a = 1.6019$, correspondant à un volume de la maille élémentaire $V_{m.e} = 47.623 \text{ \AA}^3$. La distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proches voisins, est de 1.96 \AA suivant l'axe c (1.98 \AA pour les trois autres). Le rayon cristallin pour une coordination tétraédrique est: $Zn^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$, $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$. 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 %) [37, 38]. L'oxyde de zinc est de coloration jaune orangé à rouge sombre et se présente rarement en cristaux mais plutôt en masses compactes, souvent feuilletées. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes : $O - 1s^2 2s^2 2p^4$, $Zn - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

I.7.3. Les propriétés électriques :

Les phénomènes de transport électriques dans les semi-conducteurs sont d'une grande importance technologique et constituent un moyen d'analyse simple de certaines propriétés. Les mesures par effet Hall en fonction de la température permettent de trouver la densité et l'énergie d'activation de donneurs. Cette énergie d'activation dépend de la concentration de donneurs suivant une loi en $E_a(N_d) = E_a(N_d=0) - \alpha N_d^{1/3}$, α est la constante d'écran [39]. Afin de trouver la densité et l'énergie d'activation des donneurs, un recuit thermique est effectué sur le monocristal ZnO dans une atmosphère de la vapeur de zinc [40] à la température de l'échantillon $T_{ZnO} = 1300 \text{ K}$ et $T_{Zn} = 773 \text{ K}$. Les résultats ont abouti à la relation suivante : $E_a = 0.045 - 2.8 \times 10^{-8} N_d^{1/3}$, pour $g^{-1} = 2$ (donneur de type hydrogénique, $1s^1$) ; $E_a = 0.043 - 2.4 \times 10^{-8} N_d^{1/3}$, pour $g^{-1} = 0.5$ (donneur de type, $1s^2$) , E_a en eV, g^{-1} traduit le degré de dégénérescence. L'énergie d'activation s'annule pour des densités de donneurs N_d égale à $4.15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $g^{-1} = 2$ et également pour $N_d = 5.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $g^{-1} = 0.5$.

L'effet Hall et la conductibilité électrique du monocristal ZnO en fonction de la température (de 60 à 300 K), ont été étudiés et publiés [41]. Les donneurs sont introduits dans le monocristal par la vapeur de zinc ou d'hydrogène à la température de 770 K, le cristal est ensuite refroidi rapidement. Les résultats montrent que pour des densités de donneurs de $N_d = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, l'énergie d'ionisation (E_d) est égale à 0.051 eV alors que $E_d = 0$ pour $N_d = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Selon certains travaux récents [42], la relation $E_d = 2 E_a$ est satisfaite.

ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle. Ses propriétés électriques peuvent être modifiées par traitement thermique sous hydrogène [43, 44 45.46], ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [47] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3.3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3.2 et 3.3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [48]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm^2/Vs . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [49]. Pour l'oxyde de zinc, le comportement de la mobilité (μ) en fonction de la température (T) est semblable à celui des semi-conducteurs à liaisons covalentes bien que le pourcentage de liaisons ioniques dans ZnO soit égal à 62. Dans le domaine des basses températures, la mobilité des électrons augmente proportionnellement à T^α puis passe par un maximum et diminue proportionnellement à $T^{-\alpha}$ dans le domaine des hautes températures. Comme pour la plupart des semi-conducteurs,

l'exposant α n'est pas égal à l'exposant théorique dont la valeur est égale à 1.5. Dans le domaine des basses températures, l'exposant α varie de 0.5 à 2.3 et ceci dépend des conditions d'élaboration des couches. Selon la température, différents mécanismes limitent la mobilité des électrons dans ZnO. Dans le domaine des basses températures, la mobilité des électrons est décrite par la diffusion par les atomes d'impuretés ionisées et neutres. Dans le domaine des hautes températures (> 150 K), la mobilité des électrons est limitée par la diffusion due au réseau c'est-à-dire par les photons [43].

I.7.4. Les propriétés optiques et luminescence :

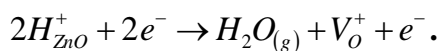
Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

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

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0 [50] et le coefficient d'absorption est de 10^4 cm^{-1} . La constante diélectrique est égale à $\varepsilon_{//} = 8.7$, $\varepsilon_{\perp} = 7.8$, en couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 suivant les auteurs [51,52]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [53, 54].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible

(rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 510 nm). Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [55]. Le défaut responsable de la luminescence verte dans ZnO est la lacune oxygène (V_o^+) sous la forme de centre F^+ . Généralement, dans les couches ZnO, les lacunes d'oxygène sont le défaut prédominant et sont sous forme de centres F^+ (lacune d'ion négatif avec un électron en excès lié à cette lacune [56]. elles se créent par la réaction suivante :



Il est établi que la concentration des lacunes V_o^+ peut être réglée à la limite de l'ordre deux pour des températures ne dépassant pas 980 K. Au-delà de cette température, se crée un autre type de défaut dans les couches de ZnO, qui est le zinc interstitiel. Les couches ZnO (épaisseur $\approx 1-2$ mm) pour lesquelles la concentration de lacunes d'oxygène dans le réseau est de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} ont quarante fois plus d'intensité de luminescence visible ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$, $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$) que la poudre de départ, et 20% plus que le luminophore $NaI(Tl)$. Les couches ZnO avec des lacunes d'oxygène V_o^+ peuvent être utilisées pour la fabrication de scintillateurs avec une vitesse de comptage 10^6 imp/s [44].

I.7.5. Les propriétés chimiques et analytiques :

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [57,58]. 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 [59], ou encore l'oxydation des phénols [60]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [61]. 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 [62].

I.8. L'applications d'oxyde de Zinc en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [63], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [64], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [65]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [66] des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [67].

Nanto et al. [68] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [69,70].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [71] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [72] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [73].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) [74] ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) [46] contre la photo-dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [75]. D'autres polymères, comme le polyester [76] et le poly (éthylène-naphtalate) (PEN) [77], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

I.9. 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. [78] 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 μemu . 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. [79] 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 μB . 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. [80] 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 PO₂ 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 [81]. 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 1020 cm³ 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 Al₂O₃ [82]. 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. [83] 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 $Zn_{1-x}Co_xO$ (par exemple, par la présence de lacunes ou interstitiels).

Cependant, Yang et al. [84] 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.

L.10. 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 optiques 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 de 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) (pureté 99,5%).

-50 ml d'eau distillée (résistivité=18,2M Ω cm),

➤ **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) (pureté 99,5%).

-50 ml d'eau distillée (résistivité=18,2M Ω cm).

Avec les différentes concentrations de cobalt.

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

-2.17 g d'acétate de zinc [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (pureté 99,9%).

-0.023g de Chlorure de cobalt hexa hydraté ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).

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

-2.12 g d'acétate de zinc [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (pureté 99,9%).

-0.07g de Chlorure de cobalt hexa hydrate ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).

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

-2.07 g d'acétate de zinc [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (pureté 99,9%).

-0.118g de Chlorure de cobalt hexa hydrate ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).

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

-1.98 g d'acétate de zinc [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (pureté 99,9%).

-0.21 g de Chlorure de cobalt hexa hydrate ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).

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. 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. 3. 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. [2].

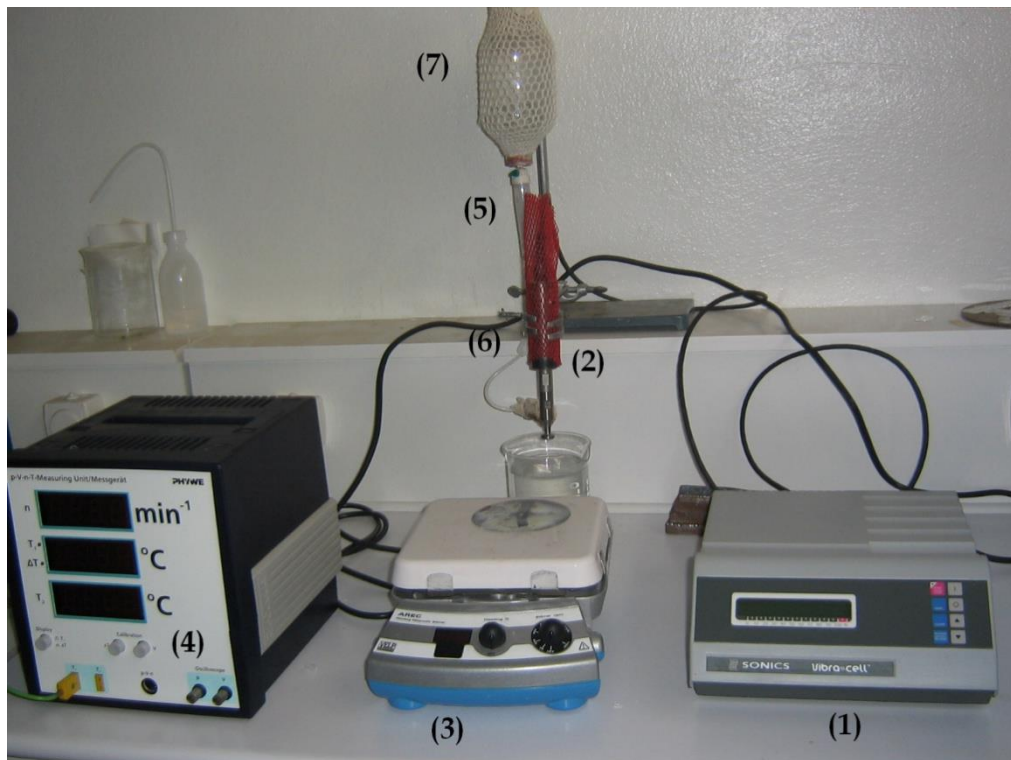


Figure. II.1 : Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

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 400 °C. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le temps de dépôt est de 30 et 10 min.

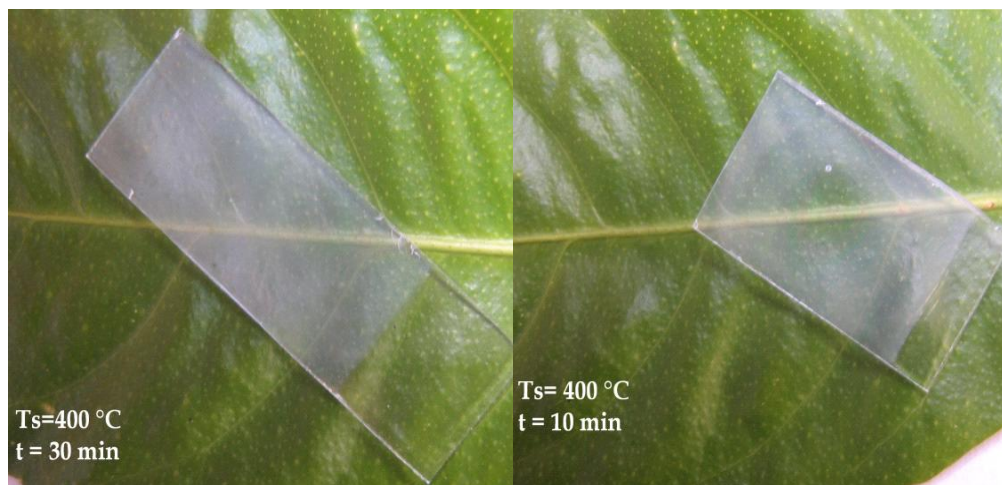


Figure II.2 : Photos montrant des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP. [1].



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 caractérisations

II. 4. 1 .La spectrométrie UV/visible

La spectrométrie UV/visible a été utilisée pour les dépôts de ZnO, $Zn_{(1-x)}Co_xO$ et pour les substrats. Les spectres de transmission optique UV/visible ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) du centre universitaire de Khenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre UV-vis dans la gamme spectrale 190-1100 nm.

Tableaux récapitulatifs

	Rayonnement UV-Visible	Infra Rouge proche et moyen – lointain	
Longueur d'onde en nm	10 → 400 – 400 →800	800 → 50000	50000 → 10⁶
Transitions énergétiques	transitions électroniques + vibrationnelles + rotationnelles	transitions vibrationnelles + rotationnelles	transitions rotationnelles
Energie ΔE en eV	quelques eV	≈ 0.1	≈ 0.05

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Sources	Détecteurs (exemples)
UV	10 à 400	Lampe à hydrogène lampe à deutérium	cellule photoémissive à Cs₃Sb ou Cs I photodiode au Si, Ge
Visible	400 à 800	lampe à incandescence tungstène ou halogène	cellule photoémissive à

		tungstène (lampe à iode)	Ag O Cs
Infra rouge	800 à 10 ⁶	Lampe à incandescence aux oxydes de zirconium et terres rares	photodiode à In As thermopile à Bi- Sn/Bi-Sb



Figure II.4: La spectrométrie U SpectroScan 80D

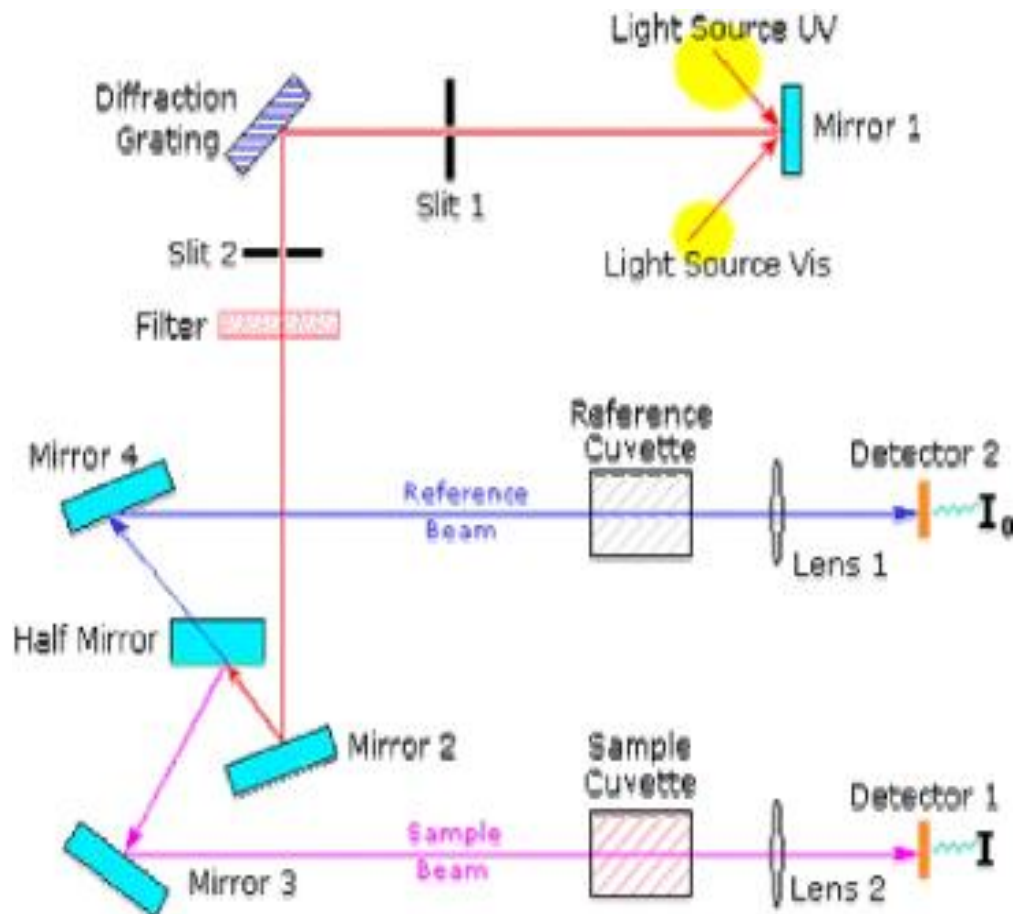


Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre.

II.5. Calculs optiques

La détermination des amplitudes et des intensités des faisceaux de la lumière réfléchi ou bien transmise par des couches minces, nécessite l'établissement des équations de Maxwell et d'appliquer les conditions aux limites appropriées [3]. Les équations de propagation des ondes entrant normalement un milieu absorbant peuvent être exprimé sous une forme similaire au milieu transparent, en remplaçant l'indice de réfraction réel (n) par une quantité complexe "indice de réfraction complexe" ($n-ik$), dont n est le rapport de la

vélocité de l'onde dans le vide a celle de l'onde dans le milieu et k représente l'énergie d'absorption dans ce milieu. La discussion suivante est limiter au calcul de l'épaisseur de la couche et les constantes optiques en utilisant des données de transmission normale, la seule étude expérimentale qui était disponible pour nous.

II.5.1. Equations de MAXWELL :

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

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

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

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

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

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

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

τ : Conductivité du milieu

ε : Constante diélectrique du milieu

μ : Permittivité magnétique du milieu.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.5.2. Réflexion et transmission de la lumière

II.5.2.1. Lois de Descartes, Coefficients de Fresnel

Dans ce qui suit, on utilisera les notations suivantes:

- $E_{np}^{i,r}$ représente l'amplitude du vecteur champ électrique de l'onde qui se propage dans le n^e milieu parallèlement au plan d'incidence.
- $E_{ns}^{i,r}$ représente l'amplitude du vecteur champ électrique de l'onde qui se propage dans le n^e milieu perpendiculairement au plan d'incidence.
- Les signes i et r désignent respectivement les amplitudes incidentes et réfléchies.
- Les mêmes notations sont utilisées pour le vecteur champ magnétique H .

II.5.2.2. Réflexion et transmission à la surface d'un milieu transparent

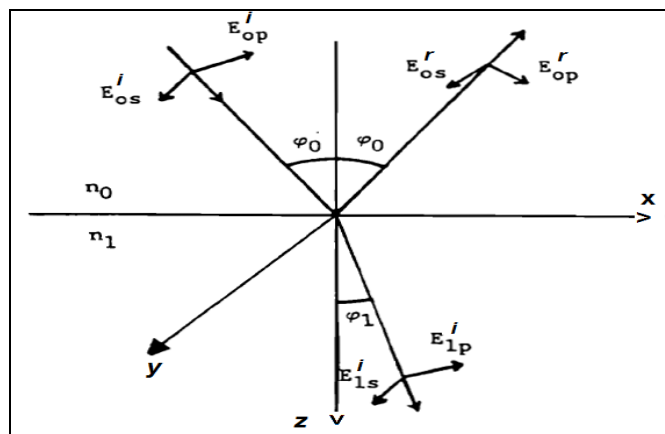


Figure. II.6: Représentation schématique des amplitudes des vecteurs champs électriques.

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour le milieu d'indice n_0

Et

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

Pour le milieu d'indice n_1 .

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

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

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

A partir de ces expressions, on montre que:

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

r_{1p} Et r_{1s} sont les coefficients de Fresnel de Reflection.

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

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

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

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

En incidence normale :

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

II.6. Réflexion et transmission de la lumière par une couche :

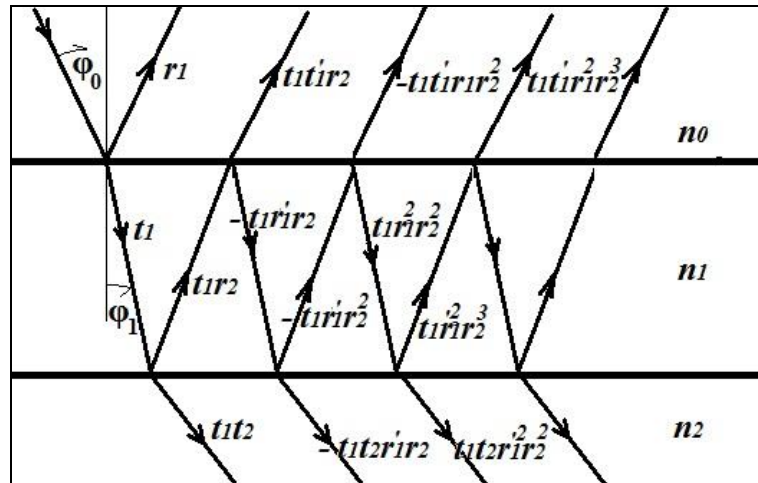


Figure. II.7: Représentation du chemin optique.

II.6.1 Méthode de sommation :

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

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

Et celles des faisceaux transmis successivement par:

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

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

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

L'amplitude totale réfléchie est donnée par :

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

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

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

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

Ce qui donne :

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

L'amplitude totale transmise est donnée par:

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

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

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

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

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

En incidence normale,

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

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

R et T s'écrivent alors :

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

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

II.6.2 Méthode utilisant les amplitudes :

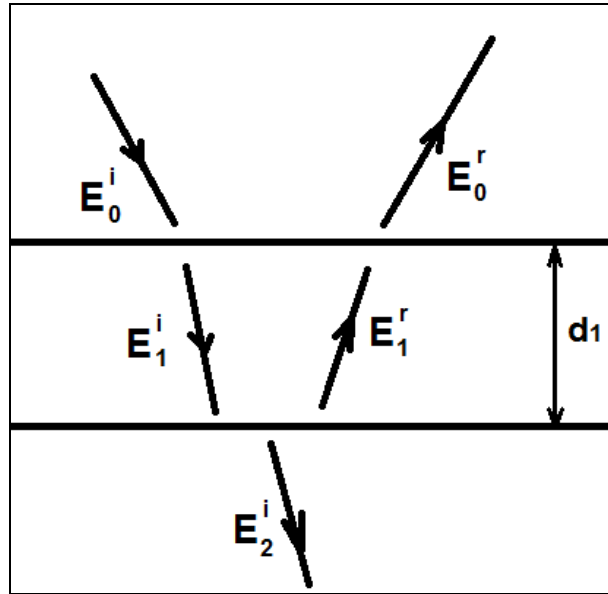


Figure. II.8: Représentation des amplitudes du vecteur champ électrique.

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

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

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

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

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

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

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

Pour le milieu d'indice n_0 .

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

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

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

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

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

En appliquant les conditions aux limites (conservation des composantes tangentielles de \vec{E} et \vec{H}), il vient:

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

Pour l'interface n_0/n_1 .

Et

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

Pour l'interface n_1/n_2 .

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

Les expressions précédentes deviennent :

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

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

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

Les expressions ci-dessus deviennent alors:

$$E_o^i + E_o^r = E_1^i + E_1^r$$

$$E_o^i - E_o^r = \frac{n_1}{n_0} (E_1^i - E_1^r)$$

D'où l'on tire:

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

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

Pour l'interface n_0/n_1 .

Pour l'interface n_1/n_2 , on a:

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

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

D'où

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

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

En considérant les expressions

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

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

On peut écrire que:

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

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

II.6.3 Réflexion à la surface d'un milieu absorbant :

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

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

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

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

Les coefficients de réflexion deviennent alors:

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

II.7. Modèle pour la détermination de l'épaisseur, l'indice de réfraction et l'irrégularité de l'épaisseur

Plusieurs méthodes ont été proposées dans les dernières décennies pour déterminer les paramètres optiques des couches minces à partir des données de transmission [4-5], au lieu d'utiliser les données de transmission et de réflexion. Cela est dû à la simplicité de la calibration du spectrophotomètre, qui donne des résultats expérimentaux précis. L'une des méthodes simples a été introduite par Swanepoel [4], qui utilise l'enveloppe de transmission pour résoudre l'équation analytiquement, pour l'épaisseur et l'indice de réfraction.

Cependant, l'inclusion de la variation de l'épaisseur dans sa formule [6] nécessite une solution numérique pour chaque point des données. Une autre méthode intéressante proposée par Cisneros [7,8] pour une couche homogène en incluant les effets du substrat et résoudre une équation numérique pour les paramètres optiques. Ici on représente une approche simple pour la détermination de l'épaisseur, l'irrégularité de l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour les couches minces semi-conducteurs.

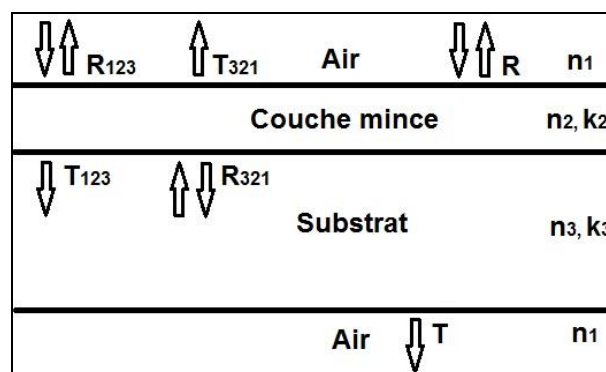


Figure. II.9: Paramètres optiques et les directions de la transmittance et la réflectance.

II.8. Contexte théorique

L'expression de la transmittance, incluant la réflexion de la seconde interface du substrat et l'effet du substrat fini, qui est valable pour le milieu transparent ainsi qu'un substrat faiblement absorbant [7] est :

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

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

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

Où r_{321} et t_{123} sont les amplitudes du champ électrique des ondes réfléchies et transmises dans les directions 321 et 123 respectivement illustrée dans la fig. II.9, Ces paramètres sont donnés par :

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

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

Ici r_{ij} et t_{ij} sont des coefficients de Fresnel des ondes réfléchies et transmises dans des régions différentes [3-7] et ils sont exprimés comme :

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

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

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

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

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

Le coefficient modifié de Fresnel des ondes réfléchies et transmises à la surface du film rugueux [9], interfaces (1-2), où la hauteur (r.m.s) de l'irrégularité de surface $\sigma \ll \lambda$, sont :

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

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

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

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

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

Où

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.8.1. Résolution de : d , σ , n et α

Dans la région transparente les spectres de transmission maximale et minimale se produisent à [4-10] $\phi = m\pi$, où $m = 1, 2, \dots$

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

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

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

On peut calculer l'ordre des franges d'interférences m on supposant que l'indice de réfraction varie lentement avec la longueur d'onde [7-8] dans cette région de telle sorte

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

En utilisant les conditions de m est pair dans le max et impaire dans la min, sa sera facile de trouver la valeur de m . Dans certain cas, dont les quels il n'est pas facile de déterminer la valeur de m , par exemple, dans les couches épaisses, on peut utiliser le modèle de la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde [4, 6, 11] de la façon suivante :

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

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

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

Substituant l'eq. (II.14) dans l'eq. (II.15) et la solution pour m donne

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

Ensuite m pourrait être énuméré pour tous le spectre où les franges d'interférences apparaissent. Connaissant la valeur de m , l'indice de réfraction de la couche (n_2) dans l'eq. (II.10) est remplacé par :

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

La substitution de l'eq. (II, 17) dans l'eq. (II, 10) et l'ajustement de $k_2=0$ donne deux équations T_M (pour m pair $\rightarrow \cos(\phi)=1$) et T_m (pour m impaire $\rightarrow \cos(\phi)=-1$). Nous avons résolu ces deux équations en minimisant Δ , où :

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

T_{Me} et T_{me} sont les données de la transmittance expérimentale dans le max et la min respectivement. La solution de l'eq (II.18) pour une min et un max consécutif donne la valeur de "d" et "σ". Ensuite, l'indice de réfraction peut être calculé à partir de l'eq (II .17) pour tous les maximums et les minimums. Cette équation est validée pour les films absorbants où la valeur de m pourrait être nettement définie [7]. Le fittage des valeurs de l'indice de réfraction des modèles connus donne les valeurs de l'indice de réfraction pour le spectre entier. Connaissant les valeurs de d , σ et n_2 , l'eq. (II.10) pourrait être résolue pour k_2 , par minimisation Δ_1

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

Ici $T(k)$ est la formule de transmittance (II.10) et T_e est la valeur expérimentale de la transmittance.

II.8.2. Équation de Sellmeier

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où ϵ_r est le constant diélectrique relatif du milieu.

L'équation de Sellmeier peut également prendre la forme :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.8.3. Discussions et commentaires

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

2- Les valeurs de l'ordre des franges d'interférence m pour les couches minces d'épaisseur moins de 2000 nm, pourrait être tout simplement déterminées en utilisant la relation (II.13) par l'approximation des valeurs obtenues à l'entier pair le plus proche pour les maximums et l'entier impair pour les minimums. Pour les couches épaisses où les franges d'interférences sont proches, la relation (II.16) pourrait être utilisée.

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

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

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

II.9. Méthodes approximatives

Dans l'équation. (II.10) la formule de la transmittance inclue la majorité des paramètres qui pourraient affecter la transmission de la lumière à partir d'une couche mince sur un

substrat partiellement transparent (i, e, l'absorption de la lumière par la couche et le substrat, l'irrégularité de la surface de la couche, la réflexion du coté arrière du substrat, etc....) dans le cas d'une surface lisse l'irrégularité de l'épaisseur est ignorée ($\sigma \approx 0$),

L'équation. (II.10) devient :

$$T = \frac{A \exp(\alpha d)}{B \exp(2\alpha d) + C \exp(\alpha d) + D}, \quad (II.20)$$

Où

$$A = 16n_1 n_3 (1 - \rho) (n_2^2 + k_2^2) U, \quad B = st - \rho s v U^2,$$

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

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

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

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

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

L'équation ci-dessus a été calculée par Cisneros [6] et utilisée dans sa méthode pour trouver la solution numérique des constantes optiques. Dans le cas des substrats

transparents (i, e $k_2=0$, $U=1$) l'éq. (II. 20), pourrait être écrite (après le réarrangement des termes) comme :

$$T = \frac{\dot{A}x}{\dot{B} - \dot{C} + \dot{D}x^2}, \quad (II.21)$$

Où

$$\dot{A} = 16n_s (n^2 + k^2), \quad \dot{B} = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+n_s^2) + k^2],$$

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

$$\dot{D} = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-n_s^2) + k^2],$$

$$\varphi = 4\pi nd / \lambda, \quad x = \exp(-\alpha d), \quad \alpha = 4\pi k / \lambda.$$

Ici n , d , k sont l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche. Et n_s est l'indice de réfraction du substrat. Pour $k^2 \ll n^2$, qui est le cas des films semi-conducteurs étudiés, l'éq. (II.21) :

Devient :

$$T = \frac{\ddot{A}x}{\ddot{B} - \ddot{C} + \ddot{D}x^2}, \quad (II.22)$$

Où

$$\ddot{A} = 16n^2 n_s, \quad \ddot{B} = (n+1)^3 (n+n_s^2), \quad \ddot{C} = 2(n^2 - 1)(n^2 - n_s^2)\cos(\varphi),$$

$$\ddot{D} = (n-1)^3 (n - n_s^2), \quad \varphi = 4\pi nd / \lambda, \quad x = \exp(-\alpha d), \quad \alpha = 4\pi k / \lambda.$$

II.10. Conclusion

Nous avons élaboré des couches minces de ZnO, Zn_(1-x)Co_xO [1%,3%,5%,9%] avec différents concentrations de dopants par méthode pulvérisation ultrasonique et déposés sur les substrats en verre. Et on les caractérise par technique d'analyse UV-Visible, en utilisant les calculs optiques.

Chapitre III :
Résultats et
discussions

III.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons exposer les résultats de notre couches minces de ZnO, Zn_{1-x}Co_xO [1%,3%,5%,9%]. et optimiser les paramètres optiques de dépôt.

III.2. Traitement des spectres de transmittance UV/visible [1]

La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle très important dans les communications optique ainsi la conception des composants optiques. Cependant il est très important de déterminer les paramètres de dispersion des couches dans la région transparente (coefficient d'extinction $k \sim 0$). Les paramètres de dispersion ont été évalués en utilisant l'ajustement du modèle basé sur un seul oscillateur proposé par Wemple et DiDomenico [2] suivant la formule :

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

Où $E = hc / \lambda$ est l'énergie du photon, E_0 l'énergie de l'oscillateur harmonique et E_d est l'énergie de dispersion. Il a été trouvé que le paramètre E_d qui est une mesure de l'intensité des transitions optiques inter bandes obéit à la relation empirique simple $E_d = \beta N_c Z_a N_e$, où N_c est le nombre de coordination du cation plus proche voisin de l'anion, Z_a est la valence chimique formelle de l'anion, N_e est le nombre effectif de la valence électronique de l'anion (usuellement $N_e = 8$) pour $\beta_i = 0.26 \pm 0.04 \text{ eV}$. Les valeurs de E_0 , E_d et β du ZnO sont listés dans le tableau III. 1

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

Tableau III.1. Paramètres de dispersion de la structure ZnO Wurtzite ($N_c = 4$, $Z_a = 2$, $N_e = 8$).

[2].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans un solide simple qui consiste en une matrice hôte et un ion impurété, le coefficient d'absorption α de la solution solide peut être considéré comme la somme $\alpha = \alpha_h + \alpha_i$, où α_h est le coefficient d'absorption de la matrice hôte tandis que α_i est la contribution de l'ion impurété dans le coefficient d'absorption. Pour ZnO : Co, α_h est équivalent au coefficient d'absorption de ZnO

non dopé. le coefficient d'extinction k est relié au coefficient d'absorption α par l'expression $4\pi k/\lambda$.

Le coefficient d'extinction k dans la région transparente ($\lambda \geq \lambda_g$) est :

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

Où

λ_g est la longueur d'onde de la région d'absorption (E_g (eV) = 1239.8 / λ_g (nm)),

i-l'état de base,

j-l'état excité

q est le nombre des états excités.

le coefficient d'extinction k dans la région des transitions interbandes ($\lambda \leq \lambda_g$) est :

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

Où k_0 , k_1 , B , λ_g , et sont les paramètres d'ajustage et r peut avoir les valeurs 1/2, 3/2, 2, et 3 dépendamment de la nature des transitions électroniques interbandes tel que les transitions permise directe, interdites indirectes, permises indirects et interdites indirectes respectivement [3,4]. Pour ZnO, la valeur de r est toujours 1/2, i.e. l'absorption fondamentale correspond à une transition permise directe.

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

Le système est plongé dans l'air d'indice réfraction $n_0=1$.en prenant en compte les réflexions multiples aux trois interfaces, il apparait clairement, avec $k^2 \ll n^2$ que l'expression de la transmittance $T(\lambda)$ pour une incidence normale est donnée par [5-6] :

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

Où,

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

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

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

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

$$\varphi = 4\pi nd / \lambda$$

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

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

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

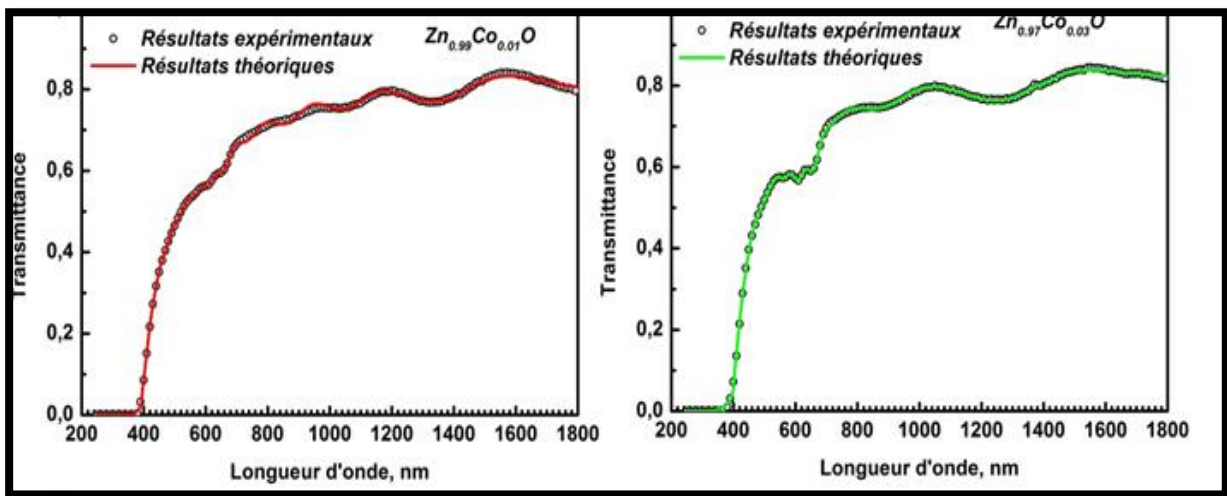
Où σ est la racine de la moyenne des carrés de l'irrégularité de la surface.

Les paramètres n et k sont les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de la couche. Connaissant l'indice de réfraction du substrat et mettant les valeurs de n et k calculés par les équations (III.3), (III.5) et (III.6) dans l'équation (III.7), la valeur théorique de la transmittance correspondant à $T_{\text{Théo}}$ peut être obtenue. Par application de la méthode des moindres carrés de Levenberg-Marquardt les données expérimentales de la transmittance (T_{exp}) sont complètement ajustées sur les données calculées de la transmittance ($T_{\text{théo}}$) par l'équation. (III.7) par une combinaison du modèle de Wemple-DiDomenico, le coefficient d'absorption de la transition électronique et le modèle de Tauc-Urbach.

En minimisant la somme des carrés ($|T_{\text{exp}} - T_{\text{théo}}|$) générées par des valeurs différentes d'épaisseurs (d) et de longueurs d'onde du gap (λ_g) par la technique d'itération et en trouvant les valeurs correspondantes n et k , l'épaisseur exacte de la couche ainsi que l'énergie du bande-gap peuvent être calculées. L'indice de réfraction du verre du substrat prise de la référence [7] est :

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

Les spectres de transmission optique des films minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ déposés sur des substrats de verre ont été enregistré en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 190-1800 nm (soit en énergie : 6.525-0.688 eV) et sont présentés sur la figure III.1. le spectre de la transmittance pour toutes les couches montre le caractère d'absorption du Co^{2+} dans les régions spectrales du visible et du proche infrarouge pour les longueurs d'onde 565, 611, 657, 1297, 1410 et 1648 nm. Les trois premiers pics sont prédominants pour les absorptions. Figure III. 1.



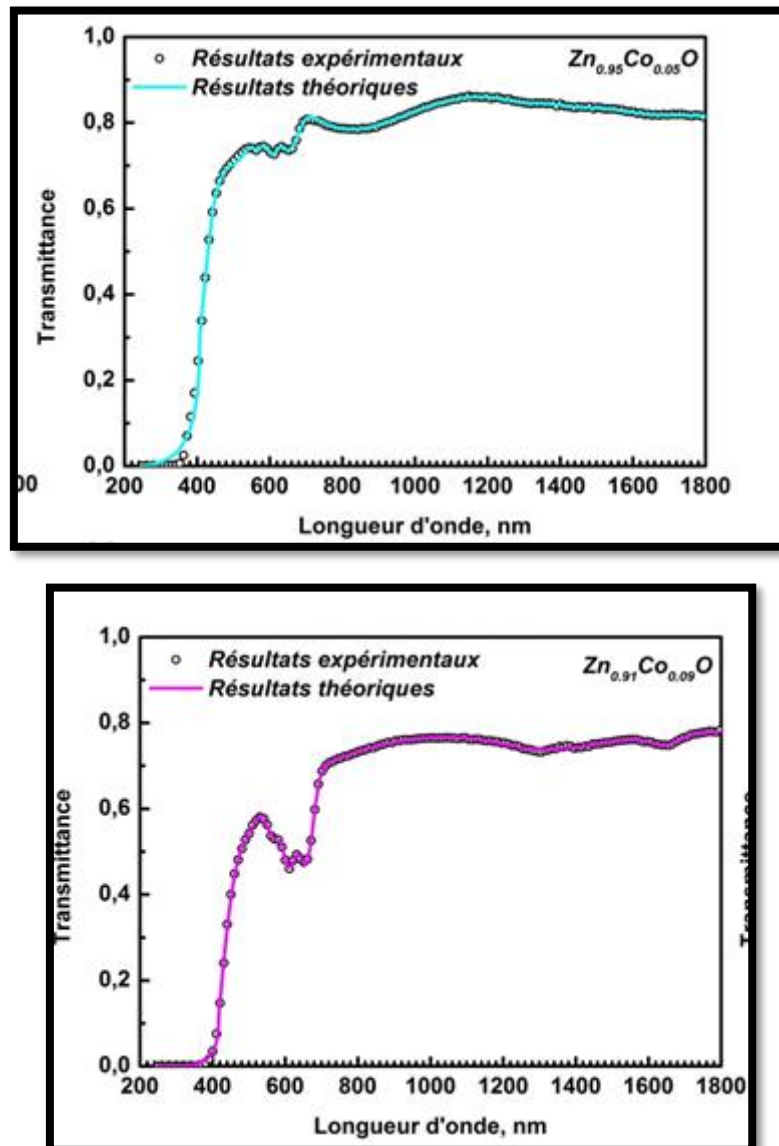


Figure.III.1 : spectre de transmission (expérimental et théorique) des couches minces $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.01-0.09$) déposés par la technique USP sur des substrats de verre.

L'ion dopant (Co^{2+}) transforme la couleur de la matrice hôte (ZnO) en couleur verte. Si la concentration de l'ion dopant est faible, l'interaction entre les ions dopants peut être négligée. C'est pour cette raison qu'ils ont été considérés comme centres absorbants isolés. La distance

réelle entre deux atomes Zn dans le système étudié est environ ≈ 0.326 nm, alors que les atomes Zn dans $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ sont présents dans des structures tétraédrales avec une distance Zn-O de 0.196 nm. Pour une distribution uniforme des ions Co^{2+} , la distance moyenne entre les ions Co qui ont substitué les sites Zn dans le réseau cristallin ZnO peut être estimée par [8] $N_{at} = (4/3) (Z/V_c) \pi r^3$, où r est le rayon moyen de la sphère atomique. Les paramètres structuraux pour $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ sont : $a=0.32572$ nm, $c=0.52162$ nm ; volume de la maille unitaire (V_c)= 47.92×10^{-3} nm³ ; $Z=2$. Pour les atomes de zinc dans la structure wurtzite du $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, Z/V_c vaut 41.73 nm⁻³. Cependant, le vingtième site du zinc à partir de l'atome sonde est occupé par le cobalt. En utilisant les calculs dessus, la distance moyenne entre les ions Co^{2+} est estimée aux environ ≈ 0.48 nm, ce qui indique que le plus proche ion Co^{2+} à l'ion sonde Co^{2+} est localisé dans la cellule unitaire suivante.

Suivant la théorie des champs du ligand [9], le scindement (éclatement) de l'orbital $3d^7$ (Co^{2+}) peut résulter des termes spectroscopiques 4A_2 (A : non dégénéré), 4T_2 , 4T_1 (T : trois fois dégénéré), et 2E (E : deux fois dégénéré). Pour Co^{2+} dans le réseau cristallin ZnO, Co^{2+} substitue quelques Zn^{2+} , et adopte la coordination tétraédrales. Les niveaux 3d sont extrêmement sensibles aux atomes hôtes. Le champ cristallin intense dans ZnO conduit au éclatement des orbitales électroniques 3d des Co^{2+} et produit le niveau de base : 4A_2 et les états excités : 2E , 4T_2 , et 4T_1 , etc. Les transitions de 4A_2 à 4T_2 , et 4T_2 à 4T_1 sont permises pour le spin.

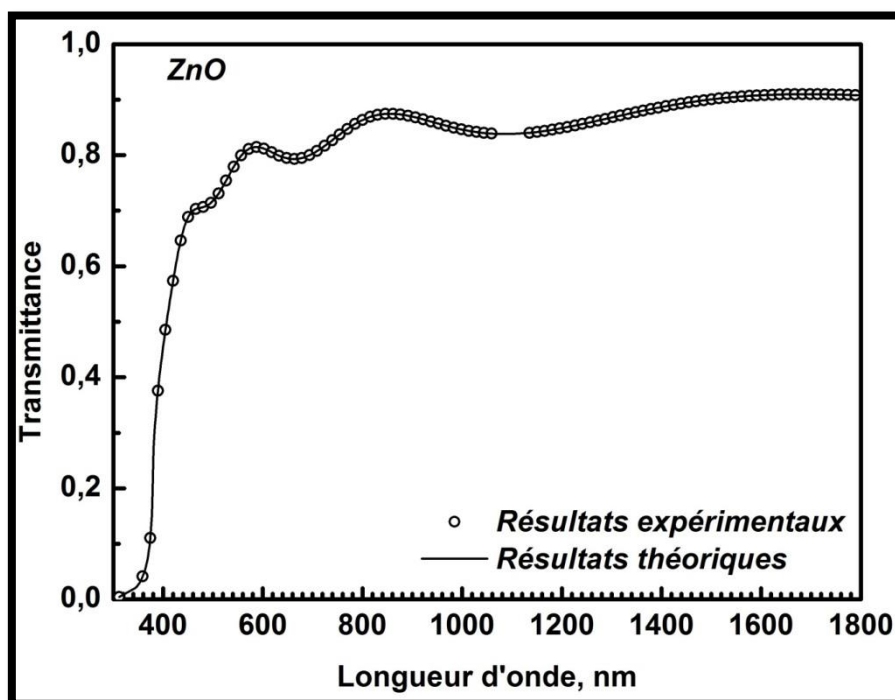


Figure.III.2: Spectres de transmission (expérimentale et théorique) des couches minces ZnO déposées par la technique USP sur substrat de verre.

Les figures III.1. et III.2. montrent que les spectres UV/visible des couches de ZnO, $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.01-0.09$). des pics d'absorption localisés à 657, 610 et 567 nm pour tout les couches peuvent être assignés à ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ et ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_1(G)$ de Co^{2+} et sont attribués aux transitions, champs cristallin, dans l'état haut spin de Co^{2+} dans la coordination tétraédrales, suggérant que les ions Co^{2+} tétraédralement coordonnés substituent les ions Zn^{2+} dans la structure hexagonale wurtzite [10]. Entre 1272 et 1647 nm une transition, champ cristallin, additionnelle a été observée, nommément ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$.

La courbe solide dans les figures III.1. et III.2. correspond à la courbe ajustée en utilisant l'équation (III. 7) et le cercle fermé représente les données expérimentale. Les figures révèlent un bon ajustement raisonnable aux données expérimentales, ce qui implique une détermination précise des paramètres de l'équation (III.7). Les valeurs de d , E_g , E_d , E_0 , rms et n_∞ extraites par ajustement des résultats expérimentaux par l'éq. (III .7) sont listées dans le tableau III. 2.

	Epaisseur , nm	E_g , eV	E_d , eV	E_0 , eV	n at 598 nm	n_∞
ZnO	486	3.258	11.334	6.018	1.771	1.698
Zn _{0.99} Co _{0.01} O	1382	3.133	11.318	6.199	1.749	1.681
Zn _{0.97} Co _{0.03} O	910	3.073	10.821	6.199	1.722	1.657
Zn _{0.95} Co _{0.05} O	419	2.943	10.433	6.199	1.703	1.638
Zn _{0.95} Co _{0.05} O	343	3.045	12.372	5.820	1.854	1.768
Zn _{0.91} Co _{0.09} O	280	2.971	09.929	6.199	1.677	1.613

Tableau.III. 2 : Paramètres de dispersion des films obtenus par ajustement des données expérimentales à l'équation. (III.7).

Le gap optique est estimé à 3.258 eV pour les couches ZnO pur. Cette valeur est un peu inférieure à celle du massif 3.31 eV [11] mais en bon accord avec des données citées précédemment sur les couches minces de ZnO [12]. Le tableau III.3 montre quelques résultats pour la comparaison [12,13]

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

Tableau.III. 3: Résultats obtenus dans Ces films ZnO préparés par la technique de pulvérisation pyrolytique.

III. 3. Détermination de l'indice de réfraction

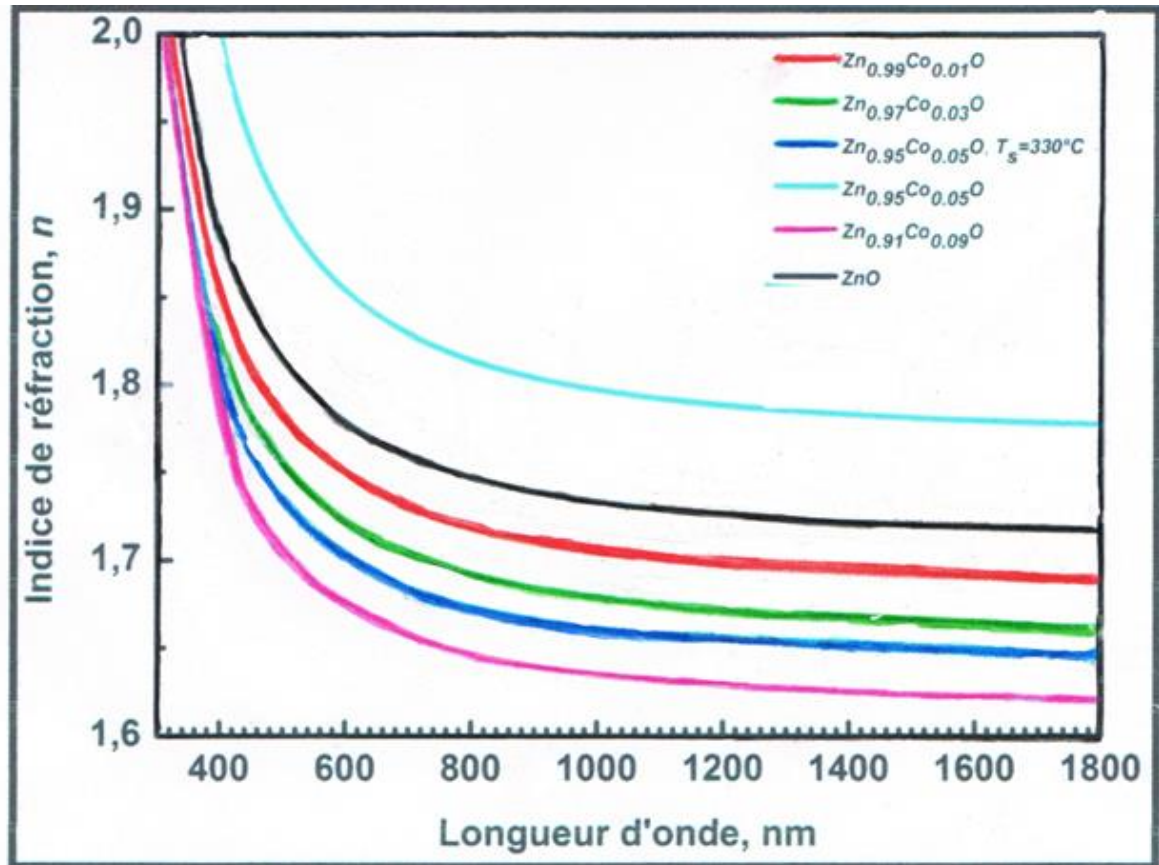


Figure.III. 3: Indice de réfraction des couches minces de ZnO et de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.01 - 0.09$) déposées par la technique USP sur des substrats de verre.

La variation de l'indice de réfraction du film de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.01 - 0.09$) en fonction de la longueur d'onde est représenté sur la Fig.III.3. et se trouve être inférieure à celle de ZnO pure [11]. Mais dans les deux cas, la relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde présentant la même tendance. On constate que les indices de réfraction à 598 nm de couches de ZnO, et $Zn_{1-x}Co_xO$ [$x=0.01, 0.03, 0.05, 0.09,$] sont égaux à 1.77, 1.78, 1.70, 1.85, respectivement. Il faut noter que les indices de réfraction ci-dessus sont égales ou un peu supérieure à celle de ZnO préparé dans les mêmes conditions. Ceci pourrait être dû au fait que l'indice de réfraction est sensible à des défauts structuraux (par exemple, des vides, des inclusions,

des dopants), donc le calcul de l'indice de réfraction peut fournir une information importante concernant la microstructure du matériau. Des gaz comme CH_3COOH , H_2O , etc. peuvent être produits après oxydation du précurseur $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en ZnO . En conséquence, les pores peuvent être facilement formés en raison de la libération de ces gaz.

III.3.1. Variation du paramètre d'Urbach avec la teneur en cobalt

Dans la méthode de dépôt par pulvérisation pyrolytique ultrasonique, la croissance du film se fait par décomposition thermique d'un précipité au niveau du substrat ; ce dépôt résulte de la vaporisation des gouttelettes de l'aérosol. Dans cette situation, le matériau qui se forme renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure. Dans ce cas, les bords de bande du réseau cristallin délimité par E_V et E_C peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés dans la bande interdite qui apparaissent en queues de bande aux frontières des bandes de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_C et inférieures à E_V , on retrouve les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêcher. On définit alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{Urb}) pour caractériser ce désordre. Il est possible d'estimer le désordre existant dans les couches en étudiant les variations du coefficient d'absorption. En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation [14]:

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

E_{Urb} ($=E_0$) mesure l'extension de la queue d'Urbach et constitue une mesure indirecte du désordre de structure et peut être évaluée en tant que largeur de l'état localisé. Srikant et al. [15] ont interprété l'énergie d'Urbach E_{Urb} comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieure de la largeur de la bande interdite. La figure III.4. (α en fonction de l'énergie) montre les régions où se produisent différents types de phénomènes d'absorption optiques : (1) absorption par les excitons, (2) absorption fondamentale (transition de la bande de valence vers la bande de conduction et queue d'Urbach) et (3) absorption d'impuretés. Le paramètre E_{Urb} est la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre, et est comparable à celle trouvée par Srikant et al [15], et se situe entre 77 et 100 MeV pour ZnO . On peut déduire de nos mesures

(figure III.4) des valeurs d'environ 48-374 MeV pour E_{Urb} . Cette énergie vaut environ 30 MeV [14] pour le ZnO monocristallin (après un recuit à l'air). Ce paramètre étant lié au désordre dans le matériau, cela indique que notre dépôt de ZnO est peu désordonné par rapport au monocristal contrairement aux $Zn_{1-x}Co_xO$ couches minces qui sont fortement désordonnées.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs à la variation du gap optique des couches minces et aux désordres (l'énergie d'Urbach de chaque échantillon) est représentée en fonctions des teneurs en cobalt est présenté dans la figure III.4. et III.5. On constate que la bande interdite diminue avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Le schéma de la formation de la queue d'Urbach est présenté sur la figure III.4. et III.5.

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

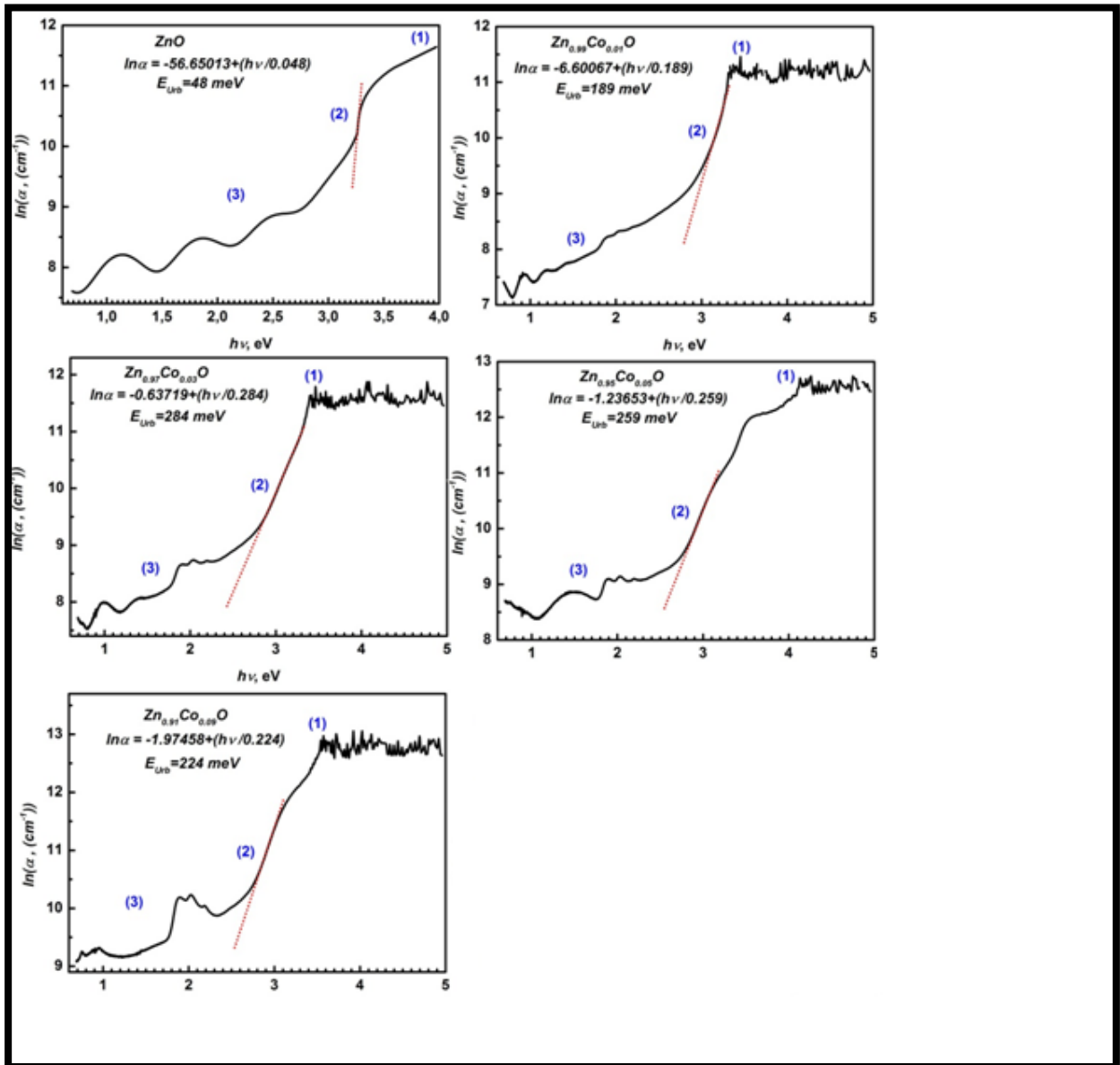


Figure III.4: Evolution du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la teneur en cobalt.

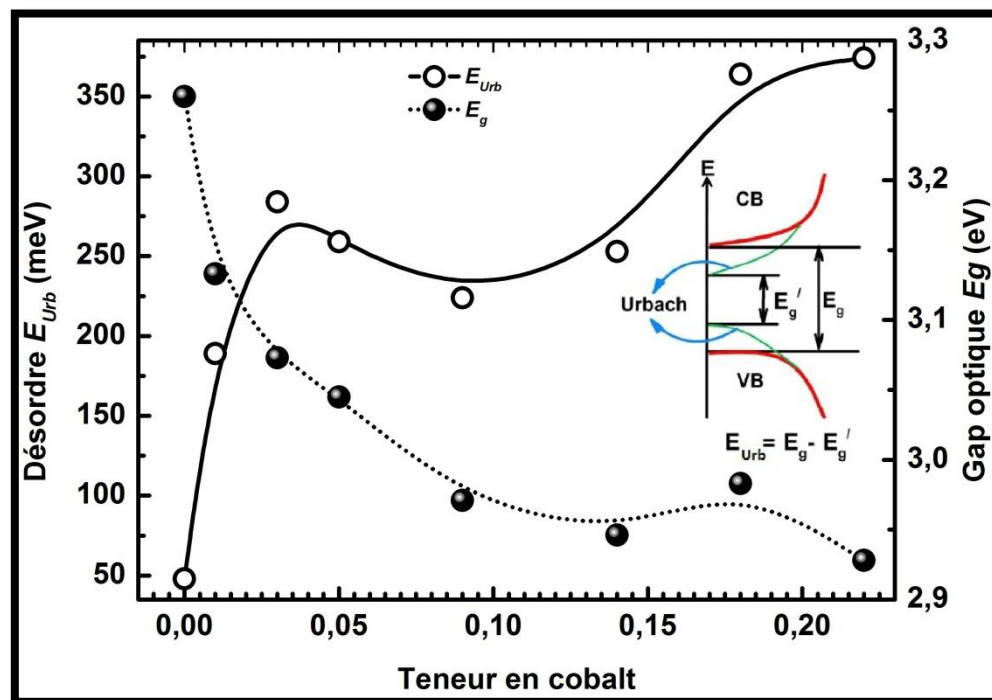


Figure.III.5: Résultat de dopage et de la variation de la largeur de bande interdite et de l'énergie d'Urbach pour différentes teneurs de Co.

III.4. Conclusion

Des films minces ternaires ZnCoO à différentes concentrations initiales de Cobalt allant de 1 à 9 % ont été préparés par la technique de pulvérisation pyrolytique ultrasonique déposée sur des substrats de verre.

Les résultats de la spectroscopie UV-vis montrent un déplacement du gap vers le rouge et une augmentation de l'intensité des pics d'absorption de Co quand la concentration de Co augmente. L'addition de Co augmente la concentration d'états localisés dans les couches minces conduisant à la diminution de la largeur de bande interdite. La courbe de transmittance reproduite en utilisant les paramètres d'ajustement d , n et k , est en bon accord avec les données expérimentales de la transmission.

Conclusion générale

IV. Conclusion générale

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 optiques.

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 la technique UV-Visible.

La caractérisation optique sur une gamme de 190 à 1800 nm a montré que les films de ZnO pure sont transparents avec une transmission optique de 90% dans le visible, et pour le ZnO dopée par le cobalt, $Zn_{(1-x)}Co_xO$ [1%, 3%, 5%, 9%] les valeurs de l'ordre de 70% à 90%.

L'addition de Co augmente la concentration d'état localisés dans les couches minces conduisant à la diminution de la largeur de bande interdite de 3,258 à 2,971.

Annexe

ANNEXE

1-Zinc acetate dihydrate

CAS: 5970-45-6

$C_4H_6O_4 Zn.2H_2O$

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 (SO₄²⁻)	≤ 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

CH₃CO CH₃ (%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
M_w	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 H₂SO₄	Max 20 APHA
Aldehydes (as CH₃CHO)	Max 5 ppm
Aldehyde + ketones (as CH₃CHO)	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%
kettones (as CH₃COCH₃)	Max 10 ppm
Methanol	Max 100 ppm
2-propanol	Max 30 ppm
substances reducing KMnO₄ (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 range	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%

Références

1-Référence de l'introduction générale

[1] T. Ait Ahncene, 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_ diplom/licences/Sciences_technologies_sant/licences.mht.

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

[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.
- [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. 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) 497.
- [20] I.wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288-L 290.
- [21] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/1000061156. IEEE (1991).
- [22] K.Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-547.
- [23] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [24] S. Roy and S. Basu, Ball. Mater. Sci, (2002) 513-515.
- [25] B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A.De battisti, Journal of applied electrochemistry (1996), 83-89.
- [26] L. Holland, Vacum deposited thin films, Chpmann & Hall, London (1966).
- [27] A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.

- [28] L. Pawlowski, "*Dépôts physiques*", presses polytechniques et universitaires romandes, (2003).
- [29] L. Herissi, Thèse de Magister, Université Larbi ben M'Hidi de Oum el Bouaghi.
- [30] M. Addou, A. Mounim, B. Idrissi, M. Regragui, A. Bougrine and A. Kachouane, *J. Chim. Phys.*, 96, 232, (1999)
- [31] S. Matnuzzi, F. Cabane, *Int. Conf. Solar Energy*. Ed (1997)
- [32] C.X. Qui and I. Shih, *Solar Energy Materials*, 13, 75 (1986) *Rev. Lett.* 84, 3149 (2000).
- [33] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi, L. Turek, *Physical Review Letters* **93** (2004) 137202.
- [34] K. Knox, R.G. Shuman and S. Sugano, *Phys. Rev.* **130** (1963) 512-516.
- [35] B.N. Figgis, M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*; Wiley-VCH: New York, 2000.
- [36] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*; Elsevier: Amsterdam, 1992.
- [37] P. Koidl, *Optical absorption of Co²⁺ in ZnO*. *Physical Review B* 15.5 (1977) 2493.
- [38] 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.
- [39] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev.* **B3** (1971) 1338–1351.
- [40] Q.H. Li, D.L. Zhu, W.J. Liu, Y. Liu, X.C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2922–2926.
- [41] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1237–1239.
- [42] R. Swanepoel, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **16** (1983) 1214–1222.

- [43] A. Djelloul, "Propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc", Sciences et Technologie A- N°21, Juin (2004), pp. 41-47
- [44] A. Djelloul, R. A. Rabadanov, Turk. J. Phys., 28 (2004), 309-323.
- [45] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, Mat. Sci. Eng., **B79** (2001) 165.
- [46] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, Polymer, **43** (2002) 6397.
- [47] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447 (1998)
- [48] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986)
- [49] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, 229, 2, 911 (2001)
- [50] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975)
- [51] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999).
- [52] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35, 1193 (2000).
- [53] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002).
- [54] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31, L71 (1998).
- [55] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B169, 59 (2000)
- [56] J. C. Phillips, " Bonds and bands in semiconductors", Academic Press (New York), (1973), p.42.
- [57] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res., **34** (1995) 2981.
- [58] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech., **70** (1997) 2230.
- [59] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am. Chem., **57** (1953) 2850.

- [60] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., J.Am.Chem.Soc., **76** (1954) 820.
- [61] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, J.Elctrochem.Soc., **142** (1995) 428.
- [62] Yasua Iida, AIST Today, **3** (2003) 14.
- [63] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev., **B 50** (1994), 10715.
- [64] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, **17** (1997) 339.
- [65] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, J.App.Phys., **85** (1999) 2595.
- [66] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, **481** (2001) 249.
- [67] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., **349** (1994) 380.
- [68] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., **29** (1994) 6529.
- [69] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. O hmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., **94** (2003) 7768.
- [70] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced Material, **6** (1994) 379.
- [71] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, **2** (1999) 418.
- [72] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., **B75** (2000) 190.
- [73] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, **451-452** (2004) 212.
- [74] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, Mat. Sci. Eng., **B79** (2001)165.

- [75] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka, Y. Hatanaka, *Jpn. J. App. Phys.*, **40** (2001) 6099.
- [76] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, *Vacuum*, **64** (2002) 233.
- [77] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, *Thin Solid Films*, **442** (2003) 121.
- [78] 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.
- [79] A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S.A. Chambers, F. Wilhelm, A. Rogalev, “Absence of Intrinsic Ferromagnetic Interactions of Isolated and Paired Co Dopant Atoms in Zn_{1-x}CoxO with High Structural Perfection”, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 157201, 157201.1-157201.4.
- [80] J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, W. K. Choo, “Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting Zn_{1-x}CoxO thin films by pulsed laser deposition”, *J. Appl. Phys.* **92** (2002), 6066-6071.
- [81] P. Sati, C. Deparis, C. Morhain, S. Schäfer, and A. Stepanov, “Ant ferromagnetic Interactions in Single Crystalline Zn_{1-x}CoxO Thin Films”, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 37204.1-137204.4.
- [82] 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.
- [83] 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.

[84] 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. Djelloul, F.Guerrab ‘Cinétique de formation et caractérisation des couches minces tel que ZnO, formées par pulvérisation ultrasonique’. Thèse de Magister.

[3] O. S. Heaven, *Optical Properties of thin Solid Films*, Dover Publications. Inc.NY (1 955).

[4] R. Swanepoel, *Phys. E: Sci. Instrum.*, **16** (1983) 1 214.

[5] M. Nowak, *Thin Solid Films*, **254** (1995) 200.

[6] R. Swanepoel, *Phys. E: Sci. Instrum.*, **17**(1984)896.

[7] J. I. Cisneros, *Applied Optics*, **37** (1998)5262.

[8] J. Torres, J.1. Cisneros, G. Gordillo, F. Alvarez, *Thin Solid Films*.**289** (1996)238.

[9] J. Szezyrowski and A. Czapla, *Thin Solid Films*, 46 (1977)127.

[10] J. C. Manificier, J Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.***9**

(1976)1002.

[11] M. Kubinyi, N. Benko, A. Grofcsik and W. Jeremy Jones, *Thin Solid Films*, **286**(1996) 164.

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] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1338–1351.

[3] Q.H. Li, D.L. Zhu, W.J. Liu, Y. Liu, X.C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2922–2926.

[4] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T.

Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1237–1239.

[5] R. Swanepoel, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214–1222.

[6] A.K.S. Aqili, A. Maqsood, *Appl. Opt.* 41 (1) (2002) 218–224.

[7] <http://refractiveindex.info/?group=GLASSES&material=BK7.&>

[8] S-Y. Seo, C-H. Kwak, S-H. Kim, S-H. Park, I-J. Lee, S-W. Han, *J. Cryst. Growth* 346 (1) (2012) 56–60.

[9] P. Koidl, *Phys. Rev. B* 15 (5) (1977) 2493–2499.

[10] H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2117–2140.

[11] H.S. Lee, J.Y. Lee, T.W. Kim, D.W. Kim, W.J. Cho, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3525–3528.

[12] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* 252 (22)(2006) 7844–7848.

[13] T.P. Rao, M.C. Kumar, S.A. Angayarkanni, M. Ashok, *J. Alloys Comp.* 485 (1) (2009) 413–417.

[14] J. I. Pankove, *Phys. Rev.* 140, A 2059 (1965).

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 optiques. 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%. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide d'une spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 190 à 1800 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs et les gaps des films. A partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g des films de ZnO, Zn_(1-x)Co_xO. Les valeurs de la bande interdite optique est directement réduit de 3.258 à 2.971 eV.

Mots clés :

Couches minces ; propriétés optiques ; bande interdite.

إعداد ودراسة الخصائص الضوئية للطبقات الدقيقة لأكسيد الزنك، الزنك المطعم بالكوبالت

ملخص

تم تحضير طبقات دقيقة من أكسيد الزنك، والزنك المطعم بالكوبالت $[O_xCo_{(x-1)}Zn;ZnO]$ ، بواسطة تقنية الرذاذ بالموجات فوق الصوتية على حامل من الزجاج بهدف تحسين نوعية هذه الشرائح عن طريق دراسة تأثير المطعومات على الخصائص البصرية؛ قمنا باستخدام الكوبالت كمصدر تطعيم بنسب متفاوتة من 1% إلى 9%. و قد تم تحليلها باستخدام مقياس الأطياف في المجال المرئي و فوق بنفسجي (Visible-UV) في المجال الطيفي من 190 إلى 1800 نانومتر. يسمح لنا تحليل أطراف النفاذية بتحديد السمك و الشريط الممنوع (gE)، بحيث يتغير هذا الأخير من 3,258 إلى 2,971 إلكترون فولت.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الدقيقة، الشريط الممنوع، الخصائص البصرية.

Abstract

Elaboration and study of the optical properties of ZnO thin films ,

Zn_(1-x)Co_xO[1%,3%,5%,9%] :

The thin films of ZnO, Zn_(1-x)Co_xO have been deposited by the ultrasonic spray technique on glass substrats. Our interest is to improve the quality of these films by studying the influence of dopants on Optical properties. For this, we used cobalt as a dopant source. Each time, the doping rate was varied from 1% to 9%. The optical characterization of the films was carried out using UV-Visible spectrometry in the spectral range from 190 to 1800 nm. Analysis of the transmittance spectra allowed us to determine the thickness and gaps of the films. From the transmittance spectra we have deduced the optical gap E_g of the ZnO, Zn_(1-x)Co_xO films. The values of the optical band gap are directly reduced from 3.258 to 2.971 eV.

KeyWords :

Thin films, Optical properties, Optical band gap.