

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

## THESE de DOCTORAT Es-Sciences

Spécialité : Physique

Option : Physique-Chimie des Matériaux

### Intitulée

**Etude des propriétés microstructurales et optoélectroniques  
des couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc dopés  
Co et co-dopés N-Mn élaboré par voie chimique**

*Présentée par : Mlle CHEBBAH Kheira*

Le : 17/01/2019

Devant le jury :

Président	BELTACH Hadj	Professeur	Université M. S. de Mascara
Examineur	BELARBI Habib	Professeur	Université I.K. Tiaret
Examineur	BENRABAH Bediaf	Professeur	Université I.K. Tiaret
Examineur	RIANE Houaria	M.C.A	Université M. S. de Mascara
Co-Directeur de thèse	BELFEDAL Abdelkader	Professeur	Université M. S. de Mascara
Directeur de thèse	BAGHDAD Rachid	Professeur	Université I.K. Tiaret

Année Universitaire : 2018-2019

## *Dédicace*

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut . . .*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance . . . Aussi, je dédie cette thèse . . .*

*A ma grand-mère paternelle*

*Que le bon dieu le tout puissant t'accorde sa sainte miséricorde et t'accueille en son vaste paradis et elle accordé janate al firdaws.*

*A mes chers parents.*

*Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.*

*Que dieu tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie pour que vous demeuriez le flambeau illuminant le chemin de vos enfants.*

*Je vous aime papa et maman*

*A mes chères et adorables sœurs et frères*

*Amel, Hakima, Aicha, Fatima, Mohamed, Habib mon petit frère que j'adore.*

*Que je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*A mes chers petits neveux et nièces*

*Inas, Soumia, Tasnim, Abdelkader, Islam, Madjid, Yacin, Abdelrahmane, Amine.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.*

*A mes amis*

*Il me serait difficile de vous citer tous, vous êtes dans mon cœur, affectueusement.*

*A tous ceux qui me sont chers et proches.*

*El Hamdou li ALLAH qui m'a guidé par sa volonté et sa miséricorde vers le chemin de la lumière et le savoir.*

## **Remerciements**

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

Je remercie aussi le Professeur **A. Belfedal** pour avoir codirigé de mon travail, et qui s'est toujours montré à l'écoute et surtout sa disponibilité tout au long de la réalisation de mon doctorat,

Je remercie très sincèrement le Professeur **H. Beltache**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de notre thèse.

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

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés au Professeur **H. BELARBI**, pour avoir accepté examiner mon travail.

Que le Professeur **B. Benrabah**, trouve ici mes sincères remerciements d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés Madame **H. Riane** maître de conférences, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie vivement les responsables de l'université du Mascara pour le financement de mes séjours scientifiques en France.

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

## *Table des matières*

<i>Introduction générale</i> .....	<i>1</i>
------------------------------------	----------

### *Chapitre I*

#### *Rappels sur l'Oxyde de Zinc*

<i>I-1- Introduction</i> .....	<i>6</i>
<i>I-2- Le choix du ZnO</i> .....	<i>7</i>
<i>I-3- Propriétés de l'oxyde de zinc</i> .....	<i>8</i>
<i>I-3-1-Propriétés physiques</i> .....	<i>8</i>
<i>I-3-1-1-Propriétés structurales</i> .....	<i>8</i>
<i>I-3-1-2-Propriétés optiques</i> .....	<i>11</i>
<i>I-3-1-3-Propriétés électriques</i> .....	<i>13</i>
<i>I-3-1-4-Propriétés piézoélectriques</i> .....	<i>15</i>
<i>I-3-1-5- Propriétés vibrationnelles de l'oxyde de Zinc : modes de vibration (phonons) de la structure Würtzite</i> .....	<i>16</i>
<i>I-3-1-6- Propriétés magnétiques</i> .....	<i>17</i>
<i>I-3-2- Propriétés chimiques et catalytiques</i> .....	<i>19</i>
<i>I-4- Dopage de ZnO</i> .....	<i>20</i>
<i>I-4-1- Dopage de type n</i> .....	<i>20</i>
<i>I-4-2- Dopage de type p</i> .....	<i>20</i>
<i>I-4-3- Do Dopage de ZnO par le Cobalt (Co)</i> .....	<i>22</i>
<i>I-5- Applications de l'oxyde de zinc</i> .....	<i>22</i>
<i>I-5-1- Applications de ZnO en poudre</i> .....	<i>22</i>
<i>I-5-2- Applications de ZnO en couches minces</i> .....	<i>23</i>
<i>I-6- Conclusion</i> .....	<i>29</i>

<i>Références</i> .....	30
-------------------------	----

## **Chapitre II**

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

<b>II- Les Méthodes de dépôt des couches minces</b> .....	<b>35</b>
<i>II-1-Dépôt physique en phase vapeur (PVD)</i> .....	<b>35</b>
<b>II-1-1- Evaporation thermique</b> .....	<b>35</b>
<b>II-1-2- Pulvérisation cathodique réactive (sputtering)</b> .....	<b>36</b>
<b>II-1-3- Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)</b> .....	<b>38</b>
<b>II-1-4- Dépôt par déviation angulaires (GLAD Glancing Angle Deposition)</b> .....	<b>39</b>
<i>II-2- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i> .....	<b>40</b>
<b>II-2-1- Dépôt par solution chimique (SBC: Solution Based Chemistry)</b> .....	<b>41</b>
<b>II-2-1-a- Dépôt par bain chimique (CBD: Chemical Bath Deposition)</b> .....	<b>41</b>
<b>II-2-1-b- Dépôt par l'électrochimie (ECD)</b> .....	<b>42</b>
<b>II-2-1-c- Synthèse par voie sol-gel</b> .....	<b>42</b>
<b>II-3- spray pyrolyse ultrasonique</b> .....	<b>43</b>
<i>Références</i> .....	<b>57</b>

## **Chapitre III**

### **Techniques de caractérisation**

<i>I- Profilométrie</i> .....	<b>62</b>
<i>II- La Spectroscopie Infrarouge</i> .....	<b>63</b>
<i>III- Spectroscopie Raman</i> .....	<b>65</b>
<b>IV- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse (EDS) (Energy Dispersive Spectroscopy)</b> .....	<b>70</b>
<i>V- Mesures de diffraction des rayons X</i> .....	<b>72</b>
<i>VI-Spectrophotométrie UV-Vis-NIR</i> .....	<b>76</b>

VII- Mesures électriques.....	82
VII-1- La technique de deux pointes.....	82
VII-2- Méthode de pointe chaude (type des porteurs) .....	83
VIII- Mesures magnétiques .....	84
Références.....	88

## Chapitre IV

### Résultats et Discussions

#### Partie 1 Cas du ZnO dopé Co

IV-P1-Introduction .....	89
IV-P1-1- Rappels sur la préparation des échantillons et les techniques de caractérisations.....	89
IV-P1-2-Résultats et discussions .....	91
IV-P1-1-a-Résultats de Microscopie Electronique à Balayage et l'EDAX.....	91
IV-P1-2-b- Résultats de la Diffraction des Rayons X.....	94
IV-P1-2-c- Résultats de la Spectroscopie de diffusion Raman .....	101
IV-P1-2-d- Résultats de la Spectroscopie d'Absorption Infrarouge (FTIR).....	106
IV-P1-2-e-Résultats de la Spectrophotométrie Uv-Vis .....	110
IV-P1-1-f-Résultats des mesures magnétiques .....	114
Référence .....	118

#### Partie 2 Cas du ZnO co-dopés N et Mn

IV-P2-Introduction .....	123
IV-P2-1- Rappels sur la préparation des échantillons .....	124
IV-P2-2-Résultats et discussions .....	124
IV-P2-2-a-Résultats de microscopie électronique à balayage et l'EDAX .....	124
IV-P2-2-b- Résultats de la Diffraction des Rayons X.....	127
IV-P2-2-c- Résultats de la Spectroscopie d'Absorption Infrarouge (FTIR) .....	131
IV-P2-2-d- Résultats de la Spectroscopie de Diffusion Raman .....	135
IV-P2-2-e-Résultats de la Spectrophotométrie Uv-Vis .....	138

<i>Références</i> .....	144
<i>Conclusion générale</i> .....	148
<i>Annexe</i> .....	149

## *Liste des figures*

### **Chapitre I**

Figure I-1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c). .....	6
Figure I-2 : Évolution du nombre de publications et de brevets par année sur ZnO depuis 1920 jusqu'à 2011 .....	7
Figure I-3 : la structure cristallographie de ZnO.....	8
Figure I-4 : Structure hexagonale compacte Würtzite.....	10
Figure I-5 : Structure de bande de ZnO.....	11
Figure I-6 : Dispersion des indices de réfraction $n_0(a)$ , $n_e(b)$ .....	12
Figure I-7 : Caractéristique d'une varistance. ....	13
Figure I-8 : Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration de ZnO. ....	16
Figure I-9 : Représentation schématique de trois types de semi-conducteurs. ....	18
Figure I-10 : Exemples de nanostructures de ZnO.....	24
Figure I-11 : Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe .....	24
Figure I-12 : Influence de la taille des cristallites et de la température de mesure pour la sensibilité de détection de CO sur les couches de ZnO. La courbe à gauche présente la sensibilité de CO en fonction de la température de mesure pour les couches déposées à 500 °C, 700 °C et 900 °C respectivement. La courbe à droite présente l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt.....	25
Figure I-13 : Schéma de la structure d'une cellule solaire.....	26
Figure I-14 : Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière	27
Figure I-15 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....	28
Figure I-16 : Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé.....	29

### **Chapitre II**

Figure II-1 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons. ....	36
--	----



Figure II-2: Schéma de principe de la technique de pulvérisation cathodique réactive "Sputtering" .....	37
Figure II-3 : Représentation schématique d'une cathode magnétron. ....	37
Figure II-4: Représentation schématique Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.....	38
Figure II-5: Le mécanisme de croissance de nanostructures par GLAD. ....	40
Figure II-6 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes. ....	41
Figure II-7 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating .....	42
Figure II-8 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating. ....	43
Figure II-9 : Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique. ....	44
Figure II-10 : Schéma du mode de jet conique et de multi-jets. ....	49
Figure II-11 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux sur l'un de nos échantillons ZnO:Mn. ....	50
Figure II-12 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur. ....	53

### **Chapitre III**

Figure III-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur. ....	62
Figure III-2 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge. ....	63
Figure III-3: Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons. ....	64
Figure III-4 : Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ( $\Delta\nu = \nu - \nu_v$ ). ....	68
Figure III-5 : Spectre typique Raman d'un de nos échantillons (ZnO pur). ....	70
Figure III-6 : schéma de principe du dispositif expérimental. ....	72
Figure III-7: Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin. ....	73
Figure III-8: Diffusion élastique. ....	74
Figure III-9 : Interférence des ondes diffusées- phénomène de diffraction. ....	74

Figure III-10 : Cliché de Debye-Sherrer – rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$ .....	74
Figure III-11 : Loi de Bragg. ....	75
Figure III-12 : Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl). ....	75
Figure III-13 : Spectre typique de transmission optique. ....	77
Figure III-14 : Méthode de détermination du gap optique. ....	81
Figure III-15 : Spectre typique de réflexion d'un de nos films. ....	82
Figure III-16: Le principe de la technique dite « la pointe chaude ». ....	84
Figure III-17 : Dispositif de détection d'un magnétomètre à SQUID. ....	85
Figure III-18 : SQUID utilisé pour les mesures magnétiques macroscopiques. ....	86

## **Chapitre IV**

### **Partie 1 : Effet du dopage du ZnO par le Cobalt**

Figure IV-P1-1 : Images typiques obtenue par MEB de l'échantillon de ZnO:Co avec un taux de cobalt de 9 at% (a); en coupe transversal (b) et celle de la poudre nanostructure. ....	92
Figure IV-P1-2 : Spectres EDAX de la couche mince de ZnO pur (a) et dope cobalt à 9 at% (b). ....	93
Figure IV-P1-3: Spectres de diffraction des rayons X obtenues sur nos échantillons avec différents taux de dopage. ....	94
Figure IV-P1-4 : Schéma de la cellule élémentaire de la structure wurtzite du ZnO. L est la longueur de liaison de Zn-O. Les modes de vibrations E1(LO) et A1(LO) sont le long de l'axe "c" et le plan a-b plane respectivement. ....	96
Figure IV-P1-5 : La variation du micro-stress avec les différents taux de dopage en cobalt. .	98
Figure IV-P1-6 : Variation du volume de la maille élémentaire en fonction du taux de dopage en cobalt. ....	99
Figure IV-P1-7: Décroissance de la longueur de liaison Zn-O en fonction du contenu en cobalt. ....	100
Figure IV-P1-8: Spectres Raman des films de ZnO:Co déposés sur les substrats de verre avec les différent taux de dopage .....	102

Figure IV-P1-9: Déconvolution en deux Gaussiennes de la contribution du cobalt et du mode A1(LO) de l'échantillon avec un taux de dopage en cobalt de 15 at%. .....	105
Figure IV-P1- 10 : Variation de la FWHM du mode A1(LO) et celle de la signature du Co en fonction du taux de dopage en cobalt. ....	106
Figure IV-P1-11: Spectres typiques obtenues par FTIR de nos films de ZnO pur et dopés Co. ....	107
Figure IV-P1-12: Variation de FWHM de la vibration de la liaison Zn-O avec le taux de dopage en cobalt.....	108
Figure IV-P1-13: Variation de la constante de force de cette liaison "F" de la liaison Zn-O avec le taux de dopage en cobalt. ....	109
Figure IV-P1-14: Spectres de transmission optique des films de ZnO pur et dope Co. Inset: Spectres de transmission et réflexion du film avec un taux de dopage en Co de 15 at%. ....	110
Figure IV-P1-15 : Bandes d'absorption situées aux énergies 1.9 eV (656 nm), 2.0 eV (612 nm) et 2.18 eV (568 nm).....	111
Figure IV-P1-16: L'aire intégrée calculée caractéristiques des puits d'absorption entre 1.7 et 2.4 eV en fonction du taux de dopage en Co. ....	112
Figure IV-P1-17: Variation des valeurs du gap optique en fonction du taux de dopage. Inset: Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ pour le film de ZnO dope avec $C_{Co}= 15$ at% et $TS= 350^\circ C$ . ....	113
Figure IV-P1-18: Courbes d'hystérésis des échantillons de ZnO dopé Co avec des taux de 1, 7, 9 et 15 at% ainsi que l'hystérésis du substrat nu nettoyé du film de ZnO:Co à 15 at%. ....	114
Figure IV-P1-19: Variation de la susceptibilité magnétique avec la température. Dans l'inset, le fit de Curie-Weiss pour l'échantillon avec un taux en Co de 5 at%. ....	115
Figure IV-P1-20: Variation du moment effective ( $\mu_{eff}$ ) par ion $Co^{2+}$ et la température Curie-Weiss température $\Theta$ en fonction du contenu en Co. ....	116

## ***Partie 02: Effet du dopage du ZnO par l'Azote et le Manganèse***

Figure IV-P2-1: Spectres d'EDAX et micrographies typiques du MEB du ZnO pur (a), du film de ZnO dopé N à 21 at% (b) et le film de ZnO co-dopé N-Mn avec $C_{Mn} = 5$ at% (c). .	127
Figure IV-P2-2: Spectres de diffraction des rayons X de nos films.....	127
Figure IV-P2-3: Dé-convolution du pic de DRX (002) de l'échantillon ZnON:21 at%	

Mn 1 at% déposé à 350°C. ....	130
Figure IV-P2-4: Variation de la taille des cristallites avec le taux de dopage en Mn. ....	131
Figure IV-P2-5: Spectres FTIR de nos films. Inset: Spectre FTIR du substrat nu de silicium. .....	132
Figure IV-P2-6: Déconvolution de la bande d'absorption (350-450 cm <sup>-1</sup> ) du film ZnON:21 at% Mn 5at% déposé à 350°C. ....	133
Figure IV-P2-7: Variation de la FWHM des bandes d'absorption autour de 380 et 410 cm <sup>-1</sup> , en fonction de l'incorporation du Mn. ....	135
Figure IV-P2-8: Spectres Raman de nos films de ZnO co-dopés N-Mn. ....	136
Figure IV-P2-9: Spectres de Transmission de nos films.....	139
Figure IV-P2-10: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de nos films. Inset: Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ et l'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies .....	140
Figure IV-P2-11: Variation du gap optique en fonction du taux de dopage en Mn.....	141
Figure IV-P2-12: Variation de $\ln(1/\alpha)$ en fonction de l'énergie. ....	142
Figure IV-P2-13: Variation de l'énergie d'Urbach en fonction du contenu en Mn.....	143

## *Liste des tableaux*

### **Chapitre I**

Tableau I-1: Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO.	9
Tableau I-2 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....	12
Tableau I-3 : propriétés principale de l'oxyde de Zinc. ....	15
Tableau I-4 : Fréquences expérimentales (A1, E1, E2), et calculs (B1), des modes de ZnO au point $\Gamma$ . ....	17

### **Chapitre IV**

#### **Partie 1 : Effet du dopage du ZnO par le Cobalt**

Tableau I: Les valeurs de : Paramètre de maille, volume, taille des cristallites calculées à partir des pics de DRX (100), (002) et (101), le micro-stress et la longueur de la liaison Zn-O .....	97
Tableau II: Les valeurs des signatures Raman du ZnO pur et massif .....	101
Tableau III: Valeurs de la position E2 (high), des fréquences et la largeur à mi-hauteur (FWHM) calculée, à partir du fit du mode A1 (LO) et la contribution du cobalt.....	104
Tableau IV: Position du mode d'étirement (stretching) et les valeurs du maximum de la largeur à mi-hauteur. Valeurs calculées de la constante de force constante f (Newton/cm)..	108
Tableau V: Valeurs du gap optique.....	113
Tableau VI: Le facteur gyromagnétique effective ( $\mu_{\text{eff}}$ ) de l'ion $\text{Co}^{2+}$ et la température $\Theta$ de Curie-Weiss.....	117

#### **Partie 02: Effet du dopage du ZnO par l'Azote et le Manganèse**

Tableau I: Les valeurs des paramètres de la maille élémentaire, le volume, la taille de cristallites calculées à partir des réflexions des plans (100), (002) and (101), et les valeurs des micro-contraintes. ....	129
Tableau II: Valeurs de la position de la bande Zn-O et la largeur à mi-hauteur calculés à partir de la déconvolution de la bande d'absorption ( $350\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ ). ....	134
Tableau III: Valeurs calculés à partir du fit des fréquences, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'aire intégrée, des modes de vibrations A1 (LO) et la contribution due au Mn. ....	137
Tableau IV: Valeurs de l'épaisseur des Films le gap optique et l'énergie d'Urbach. ....	140

# *Introduction Générale*

*« Il t'a donné d'abord la grâce de l'existence, puis celle de Son assistance ininterrompue. »*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

## Introduction Générale

---

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO. Généralement il apparaît comme une poudre blanche. La poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb. [1]

L'amélioration de la technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19<sup>e</sup> siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson et Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine.

L'oxyde de zinc s'obtient par voie sèche à partir de deux procédés industriels. Un procédé qui passe directement du minerai à l'oxyde et un autre indirect qui fait intervenir le zinc métallique. Les deux procédés fournissent des oxydes de zinc de pureté inégale dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes. Aujourd'hui, la plus grande partie de la production mondiale de la poudre d'oxyde de zinc est utilisée dans les applications électriques pour l'industrie de caoutchouc, les produits chimiques, les peintures, dans l'agriculture et la céramique. La poudre pure est produite à partir de zinc métallique, produit sur terre. Les ressources en zinc dans le monde entier sont d'environ  $1.9 \cdot 10^9$  tonnes [2]. Elles sont utilisées dans des procédés de galvanisations (55%) pour les protections contre la corrosion, 21% dans les alliages à base de zinc.

Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors [3]. Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [4]. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis la dernière décennie en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n vers le type p. Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO sont l'optoélectronique et l'électronique de spin.

Dans le cas de l'électronique ZnO est devenu le concurrent direct du GaN. L'atout fondamentale de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison exciton que (60 meV) qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émission améliorées et exploitant des effets nouveaux par exemples microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort.

## Introduction Générale

---

Dans le cas de l'électronique de spin, des dispositifs à base de ZnO exploitant le spin de l'électron sont envisageables. Un élément moteur important de la recherche sur l'oxyde de zinc est son utilisation comme semi-conducteur à large bande interdite pour les dispositifs émetteurs de lumière [5]. Sa grande énergie de liaison de 60 meV supérieure à l'énergie thermique à 300°K (26 meV) fait de lui un semi-conducteur intéressant pour les mécanismes de gains excitoniques.

Par ailleurs, les propriétés fondamentales attrayantes du ZnO (forte luminescence ultraviolet, grande énergie de liaison de l'exciton) sont cependant largement dégradées à cause des défauts présents dans le matériau réel. Dans le cas de ZnO, ces défauts entraînent une baisse de rendement de l'émission UV à travers une émission visible et une grande difficulté à maîtriser les propriétés de transport du matériau, particulièrement en ce qui concerne le dopage de type p. Ces défauts peuvent être ponctuels ou étendus, et situés dans le volume du matériau ou en surface. Le rapport entre le nombre de défauts en volume et le nombre de défauts en surface dépend logiquement de la taille des structures. On s'attend ainsi à ce que les défauts de surface prennent une importance considérable dans les nanostructures en général et plus particulièrement dans les nanoparticules, qui sont de petites billes nanométriques présentant un rapport surface/volume colossal [6].

Les défauts présents à la surface des nanostructures, et donc leur influence sur les propriétés optiques et électroniques, sont très dépendants de la qualité de la surface. Bien que cette surface soit difficilement maîtrisable à l'échelle atomique, on peut tout de même chercher à en améliorer la qualité grâce à des méthodes de synthèse appropriées. L'influence d'une surface de qualité sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO est à ce jour peu connue. Or, les nanostructures de ZnO prenant une importance croissante dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques, une connaissance précise des défauts propres à la nanostructuration est essentielle.

Une des voies récemment empruntées par la recherche, est la manipulation du spin de l'électron qui ouvre la voie à une nouvelle électronique dite « de spin » ou spintronique [7]. En fait, l'électronique classique, basée sur le transport des électrons et des trous, se trouve enrichie par un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin. De nouveaux dispositifs sont donc susceptibles de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information. De plus, une diminution de la consommation en énergie est une augmentation des performances peuvent être envisagées.

Les premiers dispositifs basés sur cette technologie ont déjà vu le jour. Ils sont basés principalement sur la magnétorésistance géante (GMR) qui est une propriété des



## Introduction Générale

---

hétérostructures réalisées à partir des métaux ferromagnétiques ou semi-métaux. Leur sensibilité est très importante et cette technologie est déjà utilisée dans les têtes de lecture des disques durs. Une autre application de la spintronique est la magnétorésistance tunnel (TMR), qui va permettre dans un futur proche, l'émergence de mémoires non volatiles (Magnetic Random Access Memory : MRAM).

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

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [8-10].

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de ZnO son sa bande interdite de largeur directe (3.37 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé dans divers domaine de la technologie.

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés optoélectroniques [8-13].

La synthèse de tous les films minces et poudres nanostructurées ont été préparés au laboratoire de Génie Physique à l'université Ibn Khaldoun, Tiaret. Par ailleurs ; toutes les caractérisations ont été effectués au laboratoire de Matière Condensée, université de Picardie, Jules Verne, Amiens France. Les mesures magnétiques ont été effectuées au CNR-SPIN, Corso Perrone 24, I-16152 Gène, Italie.

# Introduction Générale

---

L'objectif de notre étude porte a la préparation de couches minces nanostructurées et nanostructures de ZnO dopé Cobalt et co-dopé azote et manganèse.

Notre thèse s'articulera autours de quatre chapitres :

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

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces ZnO.

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

Dans le quatrième chapitre qui est composé de deux parties complémentaires pour étudier la possibilité d'obtenir du ZnO ayant des propriétés ferromagnétiques par la spray pyrolyse ultrasonique.

La première partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales, optiques et magnétiques des films de ZnO dopés Co et la deuxième partie a été dédiée à l'étude des propriétés structurales et optiques des films de ZnO co-dopés N-Mn.

Le manuscrit contient une annexe qui dédiée à décrire l'effet Moss-Burstein.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale sur les résultats obtenus.

## Introduction Générale

---

### Références:

- [1] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting transparent Thin Films, Bristol (1995).
- [2] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. 33, R17 (2000).
- [3] D. Bouchier, these de doctorat, Orsay, p. 122(1985).
- [4] A. Bosseboeuf, these de doctorat, Orsay, p. 223(1989).
- [5] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, Chem. Comm., 120, 439(2001).
- [6] Dimitri Tainof, « Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO », L'université Claude Bernard - Lyon 1, (2009).
- [7] François Virost, « études théoriques de matériaux pour la spintronique », université Aix marseille, (2012).
- [8] D. Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).
- [9] J. A. Thornton. J. vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).
- [10] S. Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- [11] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).
- [12] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp.253-258(2000).
- [13] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505- 1509.

## Chapitre I

# *Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc*

*« Ne demande pas de récompense pour ton acte, car tu n'en es pas  
l'auteur; il doit te suffire comme récompense : qu'Il l'agrée. »*

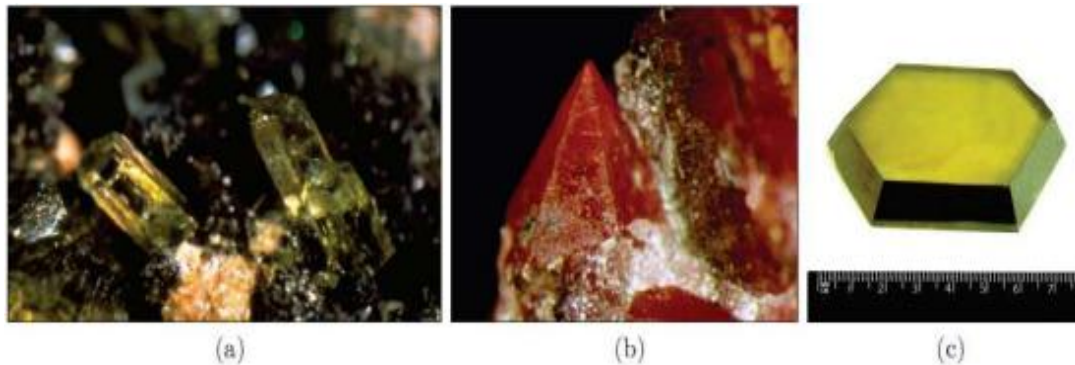
*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

# Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

## I-1- Introduction :

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (Figure I-1). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.



*Figure I-1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c).*

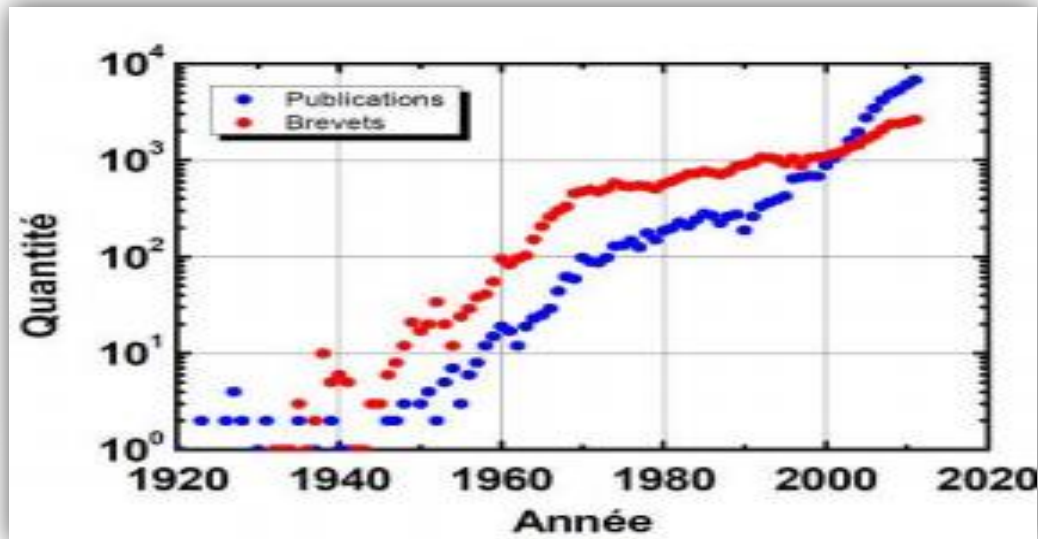
La couleur du ZnO varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent.

En raison de ses propriétés semi-conductrice, optique et piézoélectrique, ZnO en couches minces est largement utilisé dans le guidage d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques, mais aussi dans différents domaines d'applications scientifiques et technologiques telles que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à ondes acoustiques de surface, les varistors [1, 2].

Des les années vingt, ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Il a été étudié de manière importante depuis le début des années cinquante avant d'être relativement délaissé dans les années soixante-dix, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir 1990 (Figure I-2 « Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit » ») en raison de ses propriétés fondamentales très attractives [3].

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Nous montrons dans la suite les principales applications possibles de l'oxyde de zinc en mettant en avant ses propriétés mises en jeu.



*Figure I-2 : Évolution du nombre de publications et de brevets par année sur ZnO depuis 1920 jusqu'à 2011.*

Dans ce chapitre est en général on va parler de l'Oxyde de Zinc (ZnO). Nous nous intéressons à les propriétés physiques et chimiques de ZnO ; le dopage de l'oxyde de Zinc ; Et on prend des exemples de leurs applications.

### I-2- Le choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [4,5]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

# Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

## I-3- Propriétés de l'oxyde de zinc

### *I-3-1-Propriétés physiques*

#### *I-3-1-1-Propriétés structurales :*

➤ *Structure cristalline :*

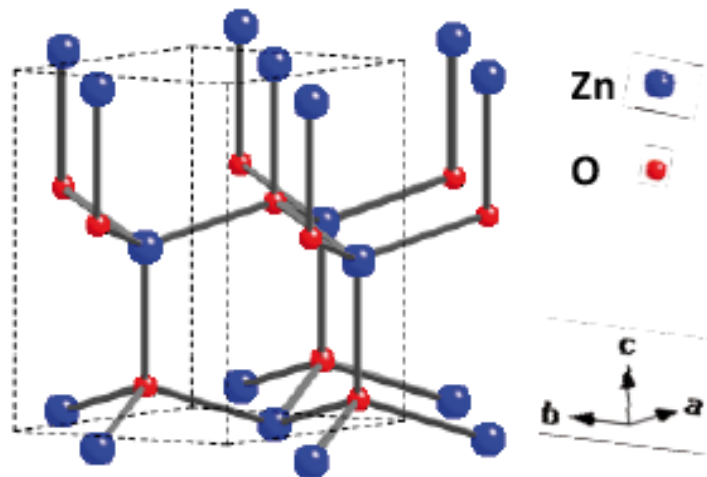
L'oxyde de zinc appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI. On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc: la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). Dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante), ZnO cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale Wurtzite P63mc [6].

Les positions particulières des atomes Zn et O dans la maille sont données dans la notation de Wyckoff:

$$\text{Zn} : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0, 0, u ; 1/3, 2/3, u+1/2 \text{ avec } u = 0,375$$

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 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn–O [7].



**Figure I-3 : Structure cristallographie de ZnO.**

La structure Wurtzite appartient au groupe d'espace P63mc ( $C_{6v}^4$ ) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou II-VI) décalés de  $(3/8)c$ , (figure I-3) [8]. Ils forment un empilement de type ABAB selon

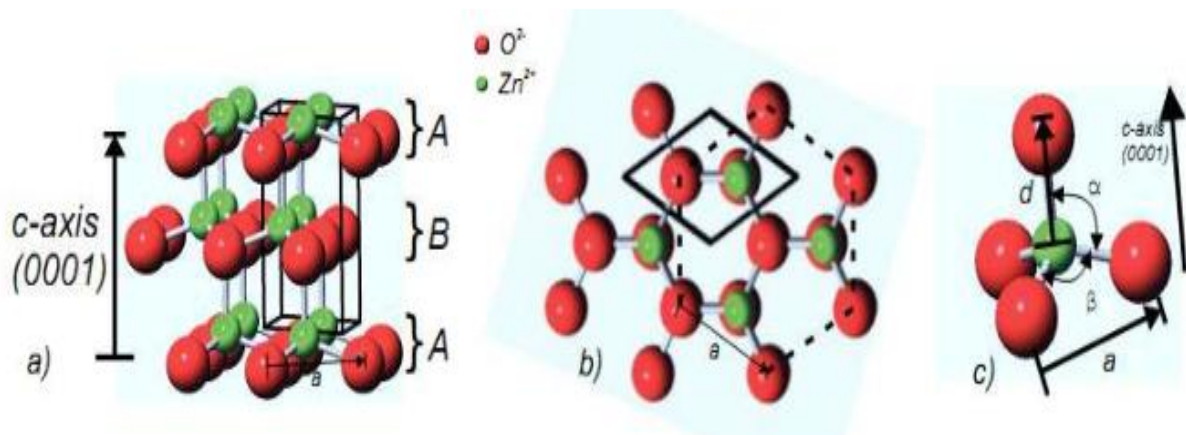
## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

l'axe [0001] aussi appelé axe c de la structure Würtzite. Nous avons résumé les principales valeurs des propriétés physiques et chimiques sur le tableau I-1.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
$a_0$	0,32495 nm
$c_0$	0,52069 nm
$c_0/a_0$	1,602 (1,633 pour la structure hexagonal idéale)
Masse volumique	5,606 g cm <sup>-3</sup>
Phase stable à 300 K	Würtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$ , $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Permittivité relative	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques < 10	< 10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

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





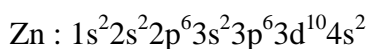
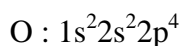
**Figure I-4 : Structure hexagonale compacte Würtzite.**

En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [9], 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 ZnO, liées aux phénomènes de la semi conductivité, la photoconductivité, la luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [10].

➤ **Structure électronique de bande :**

L'oxyde de zinc de structure hexagonale compacte würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact constitués respectivement de  $Zn^{2+}$  et de  $O^{2-}$  décalés. Chaque cation ( $Zn^{2+}$ ) est en configuration tétraédrique, entourés par quatre anions ( $O^{2-}$ ) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente  $sp^3$ .

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO.

L'allure de la structure de bande de ZnO, ainsi que la séparation de ces deux bandes, est illustrée par la figure I.5. Les courbes de cette figure permettent de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct, caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la bande de conduction et une énergie maximale dans la bande de valence. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K [11], correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ.

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

Cette bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO.

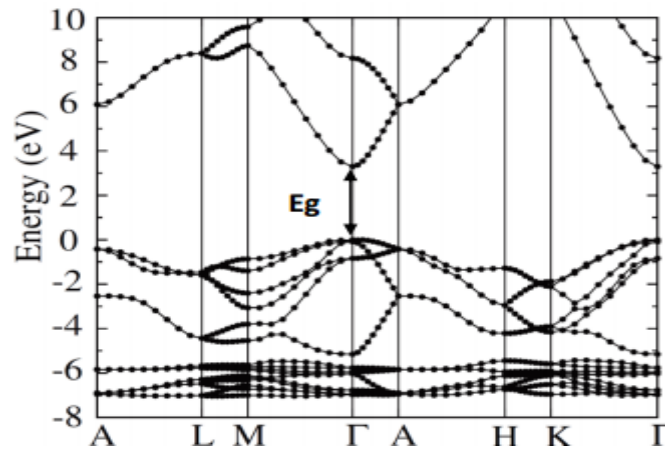


Figure I-5 : Structure de bande de ZnO [12].

### I-3-1-2-Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 %.

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions. Ainsi, elle se propagera d'une part suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) avec un indice de réfraction dit ordinaire noté  $n_o$ . D'autre part, elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté  $n_e$ .

La figure I-6 montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [11].

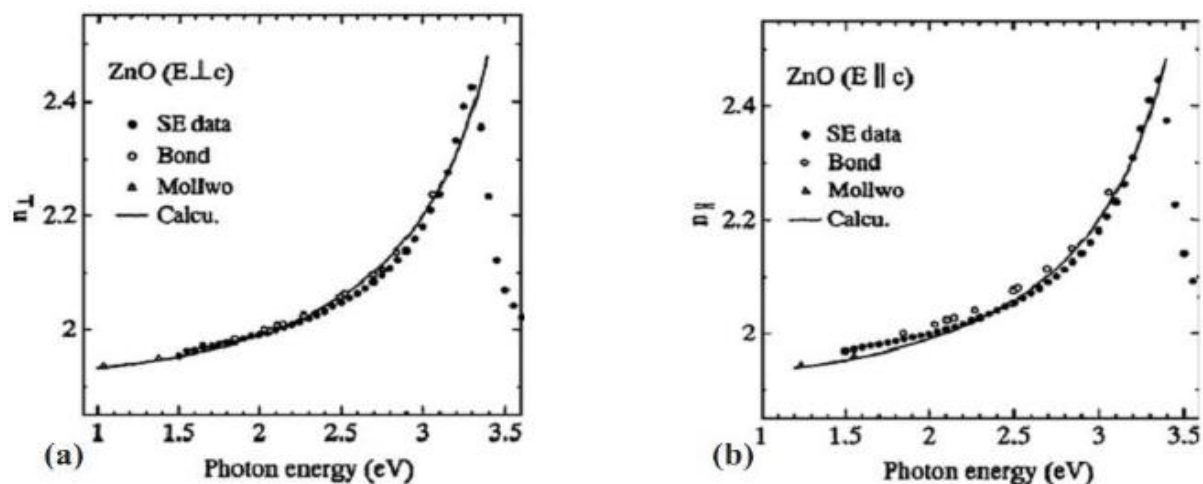


Figure I-6 : Dispersion des indices de réfraction  $n_0(a)$ ,  $n_e(b)$ .

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc massif est égal à 2,0 [13]. 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 [14, 15].

En fonction des conditions d'élaboration et de traitements ultérieurs, la luminescence de ZnO est principalement observée dans deux domaines : l'ultraviolet (et le vert). D'autres bandes dans la région du visible sont quelques fois observées. On peut citer par exemple le bleu (2.88 eV –430 nm) [16], le jaune (2.2 eV –564 nm) [17] ou le rouge (1.9 eV –640 nm) [18].

La partie UV du spectre de luminescence (à environ 3.36 eV –369 nm) correspond à l'exciton [19,20], tandis que la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [21, 22].

Propriétés	Valeurs
Constante diélectrique	$\epsilon_{\perp} = 7.8$ $\epsilon_{//} = 8.7$
Coefficient d'absorption	$10 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction 560 nm	1.8 – 1.9
Indice de réfraction 590 nm	2.013 – 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 Mev
Transmittance	> 90 %

Tableau I-2 : Quelques propriétés optiques de ZnO

# Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

## I-3-1-3-Propriétés électriques :

### a) ZnO, matériau semi conducteur :

Contrairement aux matériaux conducteurs, la résistivité d'un matériau semi-conducteur diminue lorsque la température augmente. Cette propriété électrique est due au fait que l'énergie thermique accroît le nombre de porteurs de charge. ZnO est un semi conducteur intrinsèque c'est-à-dire que l'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La conductivité électrique est alors assurée par les trous créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction. De plus, la conductivité est aussi variable selon l'environnement gazeux. Le ZnO stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.37 eV. Mais en général on obtient plutôt, par les techniques usuelles de fabrication, du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. [23, 24]

### b) Comportement non ohmique de ZnO :

De plus, selon l'état de surface de l'oxyde de zinc, il peut avoir un comportement de varistances (comportement non ohmique avec une transition entre l'état conducteur et l'état isolant). Une varistance est connue comme étant un matériau dont sa résistance varie avec la tension. (Figure I.7) [25].



Figure I-7 : Caractéristique d'une varistance.

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

Une varistance se présente sous forme d'un disque fabriqué à base d'agglomérats de grains de ZnO séparés par une couche riche en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> responsable de l'effet de varistance. [26, 27] Cet effet est dû aux barrières de potentiel aux joints de grains au voisinage desquels sont piégés les charges libres. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains et plus les électrons sont ralentis, et donc, plus leur mobilité est réduite. [28]

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier sa résistivité électrique par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés se comportent comme des donneurs d'électrons, et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [29].

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charge et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. La résistivité  $\rho$  est une grandeur physique d'intérêt selon les domaines d'applications visés. Pour des dispositifs optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, une faible résistivité est préférable afin de faciliter le transport du courant. Pour des applications de transduction électromécanique, on privilégiera une plus grande valeur de  $\rho$  pour éviter que les électrons libres masquent le champ électrique créé par effet piézoélectrique.

La résistivité du ZnO s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs, avec des valeurs s'étendant de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  [30, 31]. Selon les procédés d'élaborations, on aura des films très conducteurs ( $\rho=10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Dans le cas du ZnO, la conductivité électrique est de type n. des études théoriques ont montrés que les lacunes d'oxygène et le Zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [32,33].d'autres auteurs avancent que l'hydrogène interstitiel est aussi un défaut donneur peu profond pouvant être responsable de la présence des électrons libres [34]. La conductivité électrique de la couche mince de type n dépend de la densité d'électrons( $n$ ) dans la bande de conduction et leur mobilité ( $\mu_n$ ) :

$$\sigma = e n \mu_n = 1/\rho$$

La mobilité  $\mu$  est une caractéristique des milieux conducteurs et semi-conducteurs. Elle s'exprime en  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

Propriétés	
Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300 K	$3.4 \pm 2.02$
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.6 m_0$
Densité d'états dans la BC	$3.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans la BV	$1.16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$

*Tableau I-3 : Propriétés principales de l'oxyde de Zinc [35].*

### *I-3-1-4-Propriétés piézoélectriques :*

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement de Zn (0001) et négativement (0001) de O. ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c).

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relativement égale à 8.75 [36]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygène et de Zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique [37].

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

### *I-3-1-5- Propriétés vibrationnelles de l'oxyde de Zinc : modes de vibration (phonons) de la structure Würtzite :*

Pour un cristal de structure würtzite, il y a quatre atomes par maille, ce qui porte à de la zone de Brillouin: trois acoustiques et  $\Gamma$  de la zone de Brillouin: trois acoustiques et neuf optiques. Parmi les modes acoustiques, nous comptons un mode longitudinal (LA, dont la direction d'oscillation est parallèle à la propagation) deux modes transverses (TA, dont la direction d'oscillation est perpendiculaire à la direction de propagation) ; et pour les phonons optiques : trois modes longitudinaux (LO), et six modes transverses (TO). Par la suite, nous nous intéressons uniquement aux phonons optiques. La théorie des groupes permet de classer les modes selon leur symétrie. Car le groupe d'espace  $C_{6v}$  décrit la structure cristalline du type wurtzite de ZnO, les phonons optiques au centre de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation irréductible suivante [38-41].

$$\Gamma^{\text{opt}} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$$

Les déplacements atomiques associés à ces modes de vibration et les valeurs de leurs fréquences sont présentés sur la figure I-11 et le tableau I-4

Les modes de symétries  $A_1$  et  $E_1$  pour lesquels les barycentres des charges positives et négatives oscillent en opposition de phase, créant ainsi un dipôle (champ électrique) lors du mouvement des atomes au passage de l'onde mécanique. Ces modes qui sont qualifiés de polaires sont actifs en spectroscopies infra rouge et Raman.

Les deux modes  $A_1$  et  $E_1$  sont chacun divisés en LO et TO aux composants de fréquences différentes en raison des champs électriques macroscopiques associés avec les phonons LO, ces phonons sont sensibles à la variation de la concentration des porteurs de charge, dans le cas par exemple, des couches minces de ZnO dopé avec des donneurs, l'augmentation de la concentration des porteurs de charge affecter sur les phonons LO, à cause de fort couplage entre les aspects électrique et mécanique associés à ces phonons [42, 43].

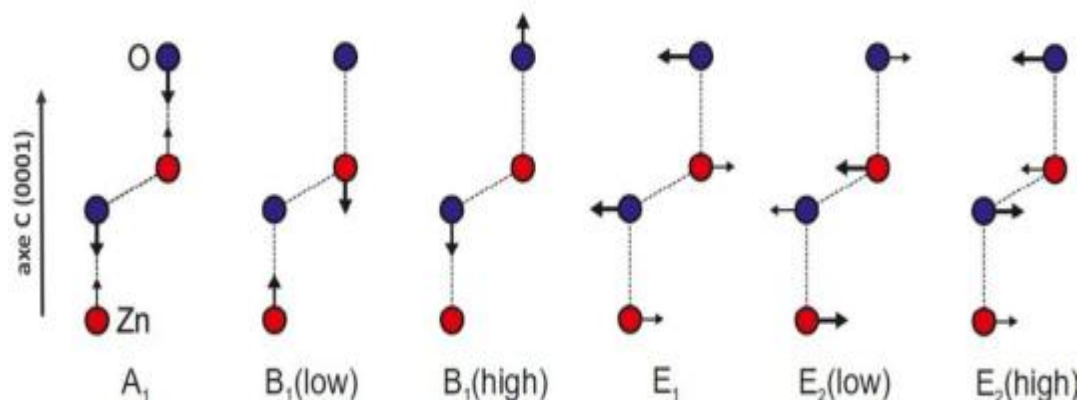


Figure I-8 : Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration de ZnO.

Les modes de symétries  $B_1$  et  $E_2$  pour lesquels barycentres des charges positives et négatives restent confondus lors de l'oscillation. Il n'y a donc pas de dipôle, c'est pourquoi ces modes sont qualifiés de non polaires et sont donc inactifs en spectroscopie infra rouge. Contrairement au mode de symétrie  $B_1$ , le mode de symétrie  $E_2$  est actif en spectroscopie Raman, Par son caractère non polaire, ce dernier est un candidat idéal pour sonder uniquement les effets liés aux déformations cristallines, les contraintes résiduelles dans les cristaux.

Mode	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )
$A_1$ (TO)	378 ; 380
$A_1$ (LO)	574 ; 579
$B_1^{\text{low}}$	240
$B_1^{\text{high}}$	540
$E_1$ (TO)	410 ; 413
$E_1$ (LO)	583 ; 591
$E_2^{\text{low}}$	99 ; 101
$E_2^{\text{high}}$	437 ; 444

Tableau I-4 : Fréquences expérimentales ( $A_1$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ), et calculs ( $B_1$ ), des modes de ZnO au point  $\Gamma$ .

### I-3-1-6- Propriétés magnétiques :

#### ➤ Types de Semi-conducteur :

On peut distinguer trois types de semi-conducteur :

- ✚ Les semi-conducteurs non magnétiques, constitués de cations et d'anions diamagnétiques (spin nul  $S=0$ ),



## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

- ✚ Les semi-conducteurs magnétiques, dans lesquels les cations diamagnétiques ont été remplacés par des cations magnétiques (spin non nul  $S \neq 0$ ),
- ✚ les DMS, encore appelés semi-conducteurs semi-magnétiques, dans lesquels une fraction seulement des cations diamagnétiques est remplacée par des cations magnétiques de façon aléatoire (Figure I-9) [44].

On peut considérer le semi-conducteur comme un ensemble de deux systèmes électroniques, l'un contenant des électrons délocalisés (bande de valence et bande de conduction) et l'autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé.

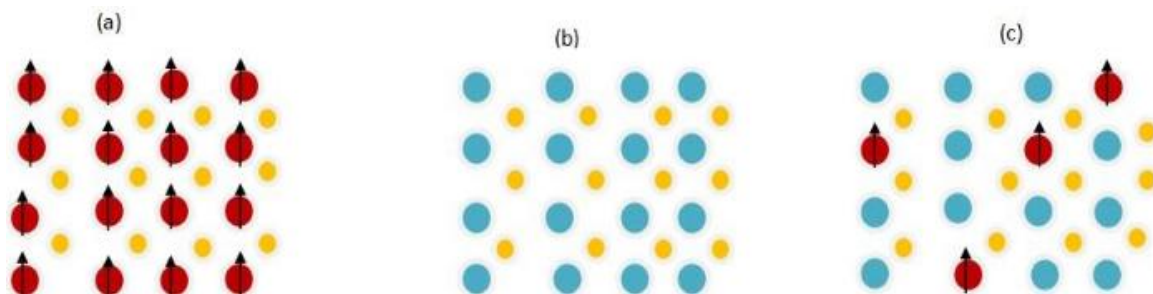


Figure I-9 : Représentation schématique de trois types de semi-conducteurs.

### ➤ Classification des semi-conducteurs magnétiques :

On peut distinguer deux grandes familles de semi-conducteurs magnétiques:

- ✚ La première est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini, et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (pour Concentrated Magnetic Semiconductors). Bien que certains de ces matériaux présentent des comportements ferromagnétiques et des températures de mise en ordre parfois supérieures à la température ambiante, la difficulté à les intégrer dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) rend leur intérêt limité. C'est pour cette raison que l'approche consistant à utiliser des semi-conducteurs magnétiques dilués. (DMS : Diluted Magnetic Semiconductors) semble plus prometteuse [45].
- ✚ L'approche DMS est sensiblement différente de la précédente. Ici, on va encore introduire des ions magnétiques (principalement les métaux de transition) dans une matrice semiconductrice, mais dans des quantités suffisamment faibles pour ne pas modifier la structure cristalline de la matrice. Pour cela, on va travailler avec des concentrations de quelques dixièmes à quelques pourcents en général [45].

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

Aujourd'hui, il apparaît que la classification CMS/DMS ne peut décrire tous les semi-conducteurs magnétiques. En effet, on observe dans de nombreux cas, même en régime dilué, des phénomènes de ségrégation des ions magnétiques conduisant à la formation de précipités cohérents ou non avec la matrice semi-conductrice. Cette séparation de phase peut conduire à l'apparition du ferromagnétisme [45].

### ➤ *Propriétés magnétiques du ZnO :*

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “semi-conducteurs magnétiques dilués” (DMS) [46]. En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure être insérés dans la matrice de ZnO et ce avec des teneurs importantes (5 à 40% suivant l'ion à insérer). [47]

Par exemple l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées manganèse (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [48]. A noter que, dans le cas de Mn, des théoriciens prédisent le passage de l'antiferromagnétisme dans le cas ZnO- type n au ferromagnétisme pour ZnO type p.

### *I-3-2- Propriétés chimiques et catalytiques :*

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

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). 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, ou encore l'oxydation des phénols.

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 [49].

# Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

## I-4-Dopage de ZnO

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et magnétiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage, néanmoins ; le type de dopant, son état de valence, en substitution ou en interstitiel. Le meilleur candidat de dopage doit posséder une solubilité importante, doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, ils existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées ; par exemple pour les propriétés magnétiques Nous pouvons citer le Cobalt (Co). [50]

Le dopage induira une conductivité de type n ou p. Les semi-conducteurs possédants un gap large tel que le ZnO, le GaN, le ZnS, et le ZnSe sont facilement dopés par le type n, mais le type p reste difficile à effectuer. Par contre si on prend le cas du semi-conducteur ZnTe, le dopage de type p s'obtient facilement alors que celui de type n est très difficile à effectuer.

### *I-4-1- Dopage de type n :*

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non stœchiométriques. Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Le zinc interstitiels ( $\text{Zn}_i$ ) et l'oxygène libre ( $\text{V}_o$ ) se définies; dans la plus part des cas; comme les donneurs initiaux dominants dans une formation involontaire d'un film ZnO. Les études effectuées au moyen de la photoluminescence et l'effet Hall ont montrées que le  $\text{Zn}_i$  est le donneur superficiel dominant 30-50 meV. Il a été discuté que la conductivité du type n du film ZnO dopé involontairement est seulement due à l'hydrogène (H), considéré ainsi comme un donneur superficiel possédant une énergie d'activation de 31meV. Cette supposition est valable puisque l'hydrogène (H) est toujours présent dans toutes les méthodes d'élaboration et peut facilement se diffuser en grande quantité dans le ZnO à cause de sa grande mobilité [51]. L'Hydrogène est considéré alors comme un donneur superficiel, pour cela beaucoup de recherches ont été réalisées sur la diffusion de l'hydrogène (H) dans le ZnO. Pendant l'élaboration du ZnO par transport de vapeur chimique (seeded chemical vapor transport), il a été montré qu'une énergie d'activation d'hydrogène de 39meV était très suffisante pour le rendre le donneur principal. Ce donneur disparaît par le processus de recuit [51, 52].

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

Le dopage du type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O [53].

Beaucoup de recherche ont pu élaborer des films ZnO de type n de haute qualité et de conductivité, en effectuant un dopage avec l'Al [54], le Ga [55], et l'In [56]. D'autres chercheurs ont élaboré des films ZnO dopé Al par la méthode MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) possédant une conductivité supérieure à ceux dopé Ga, obtenus par la déposition par vapeur chimique (CVD) [52, 57]. D'autres recherches ont été menées sur d'autres types de dopage : au Fluor et au Bore [58] ou encore au Lithium [59].

### *1-4-2- Dopage de type p :*

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel  $O_i$  et le zinc libre  $V_{zn}$  sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts de maille et des impuretés atomiques.

Théoriquement, le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels. Cependant, l'expérience a montré que les éléments de groupe I ont tendance à occuper les emplacements interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques ; plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieu d'être accepteurs. Aussi, Il a été constaté que la longueur de liaison du Na et K est sensiblement plus grande que celle du idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte de maille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui compensent les dopants superficiels. Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile [60, 61]. Les éléments du groupe V (N, P, As) excepté l'azote (N) ont la plus grande longueur de liaison, c'est pourquoi ils sont susceptibles de former des antisites afin d'éviter les contraintes de maille. Malheureusement pour la conduction p ces éléments ont une tendance vers la formation d'antisites, c.-à-d. qu'ils peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes du zinc, dans ce cas ils agissent en tant que donneurs. Avec une petite énergie d'ionisation, l'azote (N) semble être un bon dopant superficiel de type

## **Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc**

---

p, bien qu'il n'est pas soluble dans le ZnO. Ce type de dopage est réalisé que par l'implantation ionique [52, 57, 62].

Des mesures à l'effet Hall par température (T-Hall) et la photoluminescence (PL) à basse température sur des échantillons élaborés de ZnO subissant un recuit et une irradiation électronique, ont permis d'identifier les énergies et les concentrations de plusieurs donneurs et accepteurs. Les donneurs qui ont été identifiés par ces techniques incluent l'hydrogène interstitiel (H), l'Al et le Ga substitutionnels, le Zn interstitiel complexe, et l'Oxygène (O) libre. Les accepteurs substitutionnels (N, P, As, Sb) et le Zn libre semblent être les éléments les plus importants. Bien que la technologie et la recherche sur le ZnO ait augmenté considérablement ces dernières années, un problème majeur se pose toujours concernant le développement d'un moyen fiable pour produire le matériau type p de conductivité supérieure. L'aspect critique de cette recherche est de comprendre comment les accepteurs (P, As, et Sb) se forment dans le ZnO, et en particulier qu'elle est l'emplacement de chacun dans la maille [63]. Aussi, parmi les sources d'échec du dopage p sont les impuretés profondes qui causent une importante résistance à la formation des niveaux superficiels d'accepteurs.

### ***I-4-3- Dopage de ZnO par le Cobalt (Co) :***

Le cobalt est un élément chimique, métal de transition, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Le cobalt a deux oxydes courants : CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En solution aqueuse, la forme stable du cobalt est l'ion Co<sup>2+</sup>. Le dopage de ZnO avec des ions de métaux de transition tels que Co (substitution des ions Zn<sup>+2</sup> par des ions Co<sup>+2</sup>) induit des propriétés magnétiques en raison de ses applications possibles dans le domaine de la spintronique. De plus, les propriétés optiques excellentes de ZnO et de la possibilité d'ingénierie la largeur de bande interdite par dopage de la matrice par des ions de métaux de transition (TM = Mn, Ni, Co, ...) incite fortement l'exploration des propriétés magnéto-optiques du système de ZnO dopé TM [64-70].

### ***I-5-Applications de l'oxyde de zinc :***

#### ***I-5-1- Applications de ZnO en poudre :***

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons

## **Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc**

---

ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [71]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

### ***1-5-2- Applications de ZnO en couches minces :***

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, 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, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. 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. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et al. 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 triéthylamin.

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. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. 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.

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

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

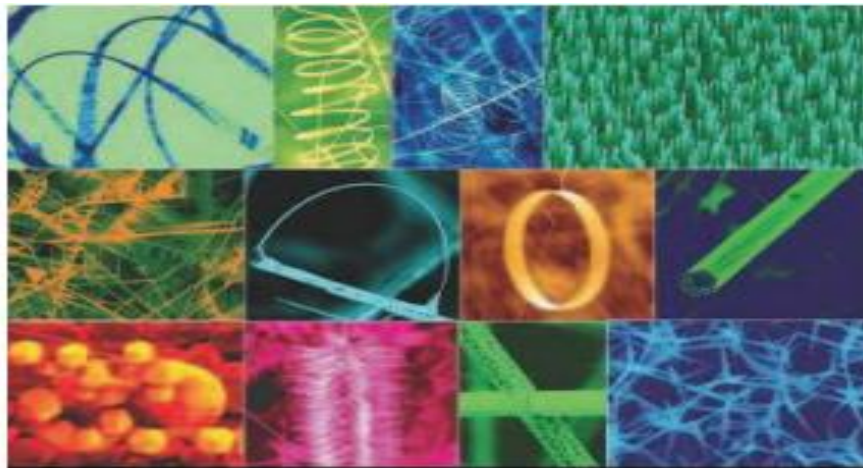
cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires [29].

### ➤ *Quelques exemples d'application de ZnO :*

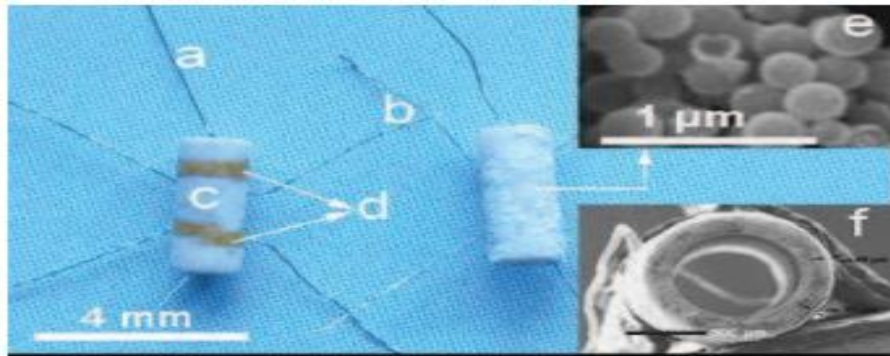
#### *1- Capteurs de gaz :*

Avec le développement de l'industrie, et des nouvelles recommandations environnementales et de sécurité, les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche depuis quelques années. Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure [72].



*Figure I-10 : Exemples de nanostructures de ZnO [73].*

En fonction du mode de préparation, le ZnO peut faire apparaître différentes nanostructures (nanoparticules, nanotubes, nanofils) (cf. Figure I-10), et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection. Nous montrons dans la Figure I-11 l'exemple d'un capteur de gaz constitué d'une couche de ZnO en surface d'un tube d'alumine. Les fils en platine sont collés sur les électrodes en Au pour mesurer la variation de la tension du capteur. Les fils chauffants en alliage nickel-chrome permettent de changer la température de l'atmosphère du gaz afin d'améliorer la sensibilité du capteur.

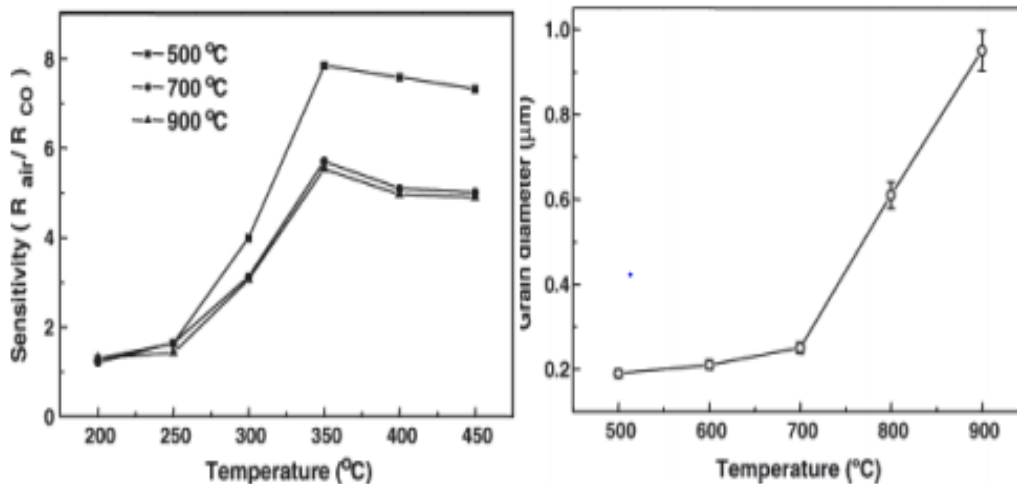


**Figure I-11 : Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe [74].**

Le principe de la détection de gaz sur un matériau semi-conducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être l'hydrogène ( $H_2$ ), l'oxyde de carbone ( $CO_2$ ), l'ammoniac ( $NH_3$ ), l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore ( $Cl_2$ ), le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le monoxyde de carbone ( $CO$ ), l'oxygène ( $O_2$ ), l'ozone ( $O_3$ ) [75,76].

Les performances du capteur de gaz sont caractérisées principalement par la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse. Ces performances dépendent des propriétés du matériau utilisé. A titre d'exemple, *H.W. Ryu et al.* [77] ont montré que les propriétés structurales du ZnO et les conditions de mesure influencent la sensibilité au monoxyde de carbone (cf. Figure I-12). Ils ont trouvé que les meilleures sensibilités au gaz sont obtenues à des températures de mesure supérieures à 350 °C. Ils ont également montré que les couches élaborées à 500 °C et qui présentent les plus petits grains ( $\sim 0,2 \mu m$ ) ont la sensibilité la plus élevée par rapport aux couches déposées à 700 °C ( $\sim 0,25 \mu m$ ) et 900 °C ( $\sim 0,95 \mu m$ ). Ceci met clairement en évidence l'importance des propriétés du matériau sur ses applications.

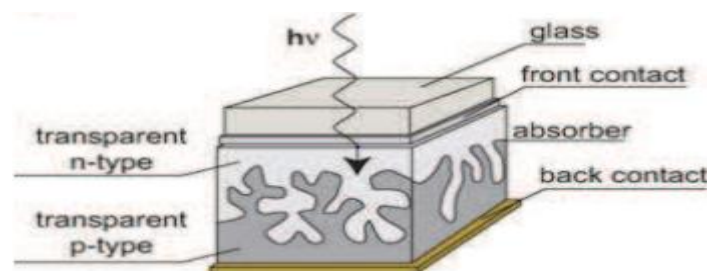




*Figure I-12 : Influence de la taille des cristallites et de la température de mesure pour la sensibilité de détection de CO sur les couches de ZnO. La courbe à gauche présente la sensibilité de CO en fonction de la température de mesure pour les couches déposées à 500  $^{\circ}C$ , 700  $^{\circ}C$  et 900  $^{\circ}C$  respectivement. La courbe à droite présente l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt [77].*

### 2- Cellules solaires :

Denter la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure « front contact » pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (cf. Figure I-13).

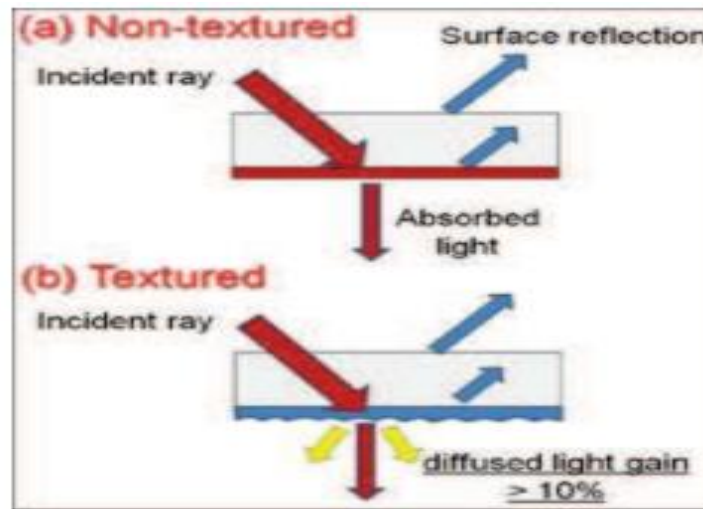


*Figure I-13 : Schéma de la structure d'une cellule solaire [78].*

Une récente étude [79] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau (cf.

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

Figure I-14). Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.



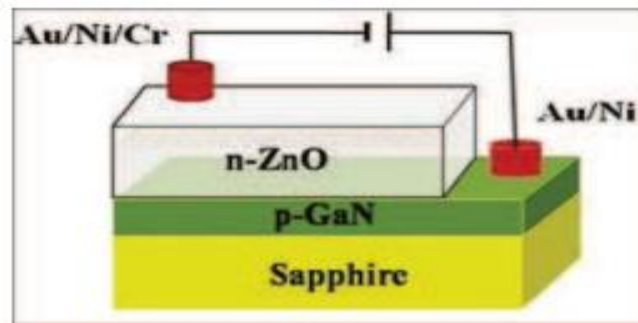
*Figure I-14 : Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière [79].*

### 3- Diodes électroluminescentes :

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.

Nous montrons dans la Figure I-15 une telle hétérostructure élaborée par J.Y. Lee et al. [80]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils montrent par exemple qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.



*Figure I-15 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [80].*

Ces résultats nous montrent l'impact non négligeable des traitements post dépôt du matériau sur ses propriétés optiques.

#### **4- Applications en spintronique [81] :**

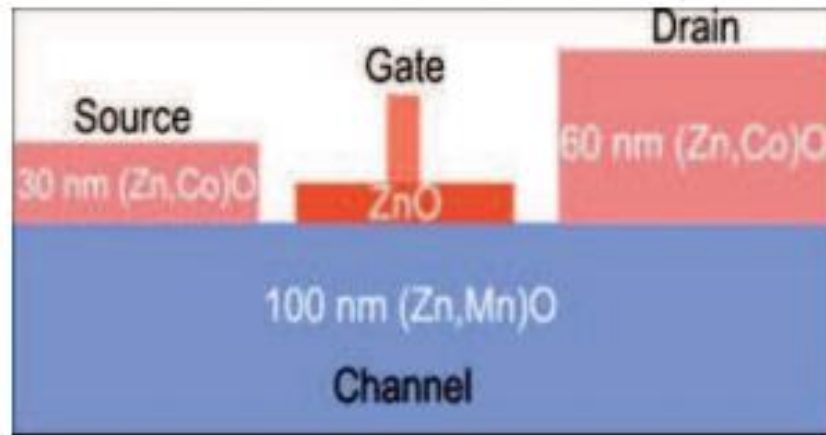
La spintronique exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Elle s'est développée en 1988 après la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) et est aujourd'hui en pleine expansion.

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe.

La spintronique débouche sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs [82].

Une approche pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température de Curie en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS). Parmi ceux utilisés, on peut citer le  $\text{TiO}_2$ , ou le ZnO dopé Co.

Un dispositif emblématique du développement récent de la spintronique, et basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS est le Transistor de Spin à Effet de Champ (SFET). Nous montrons dans la Figure I-16, un exemple de transistor SFET réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé.



*Figure I-16 : Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [81].*

### **I-6- Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physiques, optiques, magnétiques, et piézoélectriques du ZnO ainsi que ses différentes applications potentielles. A noter que le ZnO est déjà largement utilisé à l'heure actuelle dans l'industrie : produits cosmétiques, complément alimentaires pour les bétails, varistors pour l'électronique. Cependant, le développement de certaines applications à base de ZnO, comme la spintronique, nécessite la maîtrise du dopage, dont l'étude est l'objectif principal de ce mémoire.

# Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

---

## Références :

- [1] Sumati Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 15134–15141.
- [2] Hui Lu, Yuele Wang, Xian Lin, Materials Letters, 63 (2009) 2321-2323.
- [3] Stéphane Brochen, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », These de doctorat, université de grenoble (2012).
- [4] F. A.Smith & J-F.Baumard, jour. Of Europ.Ceram.Societ.9(1992) 447-452.
- [5] W.T.Seeber, M.O.Abou- Helal, S. Bath, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, Mate. Scie.in Semi.Processing 2 (1999) 45-55.
- [6] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 700-708.
- [7] Jousot-Dubien, Jacques, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [8] Pierre-Marie CHASSAING, «Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO», Thèse de doctorat, université de toulouse (2009).
- [9] BOUCHENAK KHELLADI Nesrine, «Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique», Thèse de doctorat, universite abou - bekr belkaid de tlemcen (2013).
- [10] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B, 61 (2000) 15019.
- [11] H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [12] A. Janotti et C. G. Van de Walle. « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ». Reports on Progress in Physics 72 (2009) 126501.
- [13] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [14] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films 165 (1999) 348.
- [15] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 193.
- [16] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, Optical Materials 26(2004) 239.
- [17] C. Jagadish and S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures, Elsevier (2006).
- [18] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gillot, B. Hönerlage, C. Ulhaq Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, H. Aubriet, C. Becker, D. Ruch, A. Slaoui, and A. Dinia, Journal of Applied Physics 104 (2008) 113539.

## **Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc**

---

- [19] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se Solid State Communications 103 (1997) 459.
- [20] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, Chinese Physics Letters 16 (1999) 146. Références Page 99.
- [21] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, Applied Physics Letters 68(1996) 403.
- [22] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, Journal of Luminescence 54 (1992) 35.
- [23] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, S. Takata, J. Appl. Phys., (1985), 24, L781.
- [24] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, J. Appl. Phys., (1986), 25, L776.
- [25] T.K. Gupta, J. Ceram. Soc, (1990), 73, 1817.
- [26] Carole Pages, « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2007).
- [27] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, P. O'Brien, R. Ramesh, J. Mater. Chem, (2003),13 , 2586.
- [28] K. Djembo-Taty, L. Plaindoux, J. Kossanyi, J.C. Ronfard-Haret, J. Chim. Phys. & Phys-Chim. Bio, (1991), 95, 595-616.
- [29] Moustaghfir Abdellah, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2006).
- [30] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M ; Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, Physica B 403 (2008) 3326-3330.
- [31] A. Bedia, F. Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B, Benyoucef, Opt. Mater. 36 (7) (2014) 1123-1130.
- [32] M. Mc, Cluskey, S.J. Jokela, J. Appl. Phys. 106(7) (2009) 071101.
- [33] K. Vanheusden, C.H. Seager, W. L. Warren, D.R Tallant, J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (3) (1996) 403.
- [34] C. G Van de Walle, Physical Review Letters 85 (2000) 1012.
- [35] S. Chelouche, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Mémoire de magister, université de Ferhat Abbas, Setif ,2012.

## **Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc**

---

- [36] S.J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y.M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan ; Journal of Crystal Growth. Vol. 285 (2005) 30.
- [37] M. Link, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [38] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. –J. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98, (2005) 041301.
- [39] C. Jagadish et S. J. Pearton. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties and applications. Elsevier, 2006.
- [40] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. Phys. Rev. 181 (1969)1351.
- [41] P. M. Chassaing, thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier France (2009).
- [42] A. K. Pradhan, Kai Zhang, G. B. Loutts, U. N. Roy, Y Cui et A. Burger, J. Phys. Condens. Matter 16 (2004) 7123.
- [43] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, Mater. Lett 134 (2014) 248.
- [44] Nabila MAMOUNI « Etude ab initio des propriétés magnétiques et optiques des semi-conducteurs magnétiques dilués ZnO, GaN, MgO et TiO<sub>2</sub> », Thèse de doctorat , Université Mohamed V, Rabat, Maroc. (2016).
- [45] S. A. Chambers (2009), Adv. Mat., 21, 1-30.
- [46] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures. Vol. 42 (2007) 246-250.
- [47] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernand, J.F. Petroff, J. Cryst. Growth 274 (2005) 156.
- [48] M. Ivill, D.P. Notron, A.F. Hebard and J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, the Electrochemical Society, Inc (2003).
- [49] S. Benramache « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [50] Mahroug Abdelhafid « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant », Thèse de doctorat, Université de Biskra. (2015).
- [51] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, Phys. Rev. letters 82 (12) (1999) 2552.

## Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

---

- [52] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).
- [53] Xiao Wei Sun and Yi Yang, ZnO Nanostructures and Their Applications, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012).
- [54] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, *Journal of Applied Physics* 81(12) (1997) 7764.
- [55] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films* 427(1-2) (2003) 401-405.
- [56] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum* 64 (2002) 281.
- [57] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *Journal of applied physics* 98 (2005) 041301.
- [58] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (10) (2005) 1779.
- [59] A. Ortiz, C. Falcony, J. A. Hernandez, M. Garcia, J.C. Alonso, *Thin Solid Films* 293 (1-2) (1997) 103.
- [60] Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures*, Elsevier Science Edition (2006).
- [61] C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 073202.
- [62] S. Tüzemen, E. Gür, *Optical Materials* 30 (2007) 292–310.
- [63] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383.
- [64] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [65] I. Djerdj, G. Garnweitner, D. Arcon, M. Pregelj, Z. Jaglicic, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5208
- [66] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5257.
- [67] M. Sharma, R.M. Mehra, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2527.
- [66] Y. Caglar, *J. Alloys Compd.* 560 (2013) 181.
- [69] G. Nam, H. Yoon, J. Y. Leem, *Journal of the Korean Physical Society* 63 (2013) 1962.
- [70] L. X. Chao, S. E. Wei, C. Z. Zhan, Z. H. Wei, Z. Tao, S. L. Xin, *Chin. Phys. Soc and IOP Publishing Ltd* 16 (2007) 1770.
- [71] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66 (1987) 1329.
- [72] M. Debliquy, *Capteurs de gaz à semi-conducteurs. Techniques de l'Ingénieur* (2006).



## **Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc**

---

- [73] Z.L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, *Materialstoday* 7 (2004) pp.26-33, ISSN: 1369- 7021.
- [74] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, G. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, S. Wu, ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties, *Sens. Actuator B* 139 (2009) . 411-417.
- [75] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing, *Sens. Actuator B* 149 (2010). 79-86.
- [76] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature, *Sens. Actuator B* 96 (2003). 76-81.
- [77] H.-W. Ryu, B.-S. Park, S.A. Akbar, W.-S. Lee, K.-J. Hong, Y.-J. Seo, D.-C. Shin, J.-S. Park, G.-P. Choi, ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing, *Sens. Actuator B* 96 (2003). 717-722.
- [78] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell, *C.R. Chimie* 9 (2006). 717-729.
- [79] D. Kim, H. Kim, Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells, *Proc. of SPIE* 7603 (2010). 76030G-1-76030G-8.
- [80] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED, *Thin Solid Films*, 517 (2009). 5157-5160.
- [81] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films, *Mater. Sci. Eng. R* 62 (2008). 1-35.
- [82] A. Fert, Présent et futur de la spintronique, *Conférences du LAAS-CNRS* (2008).

## **Chapitre II**

# ***Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc***

***« Les gens te loueront des qualités qu'ils supposent en toi ; mais toi,  
blâme-toi des défauts que tu sais posséder. »***

***Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî***

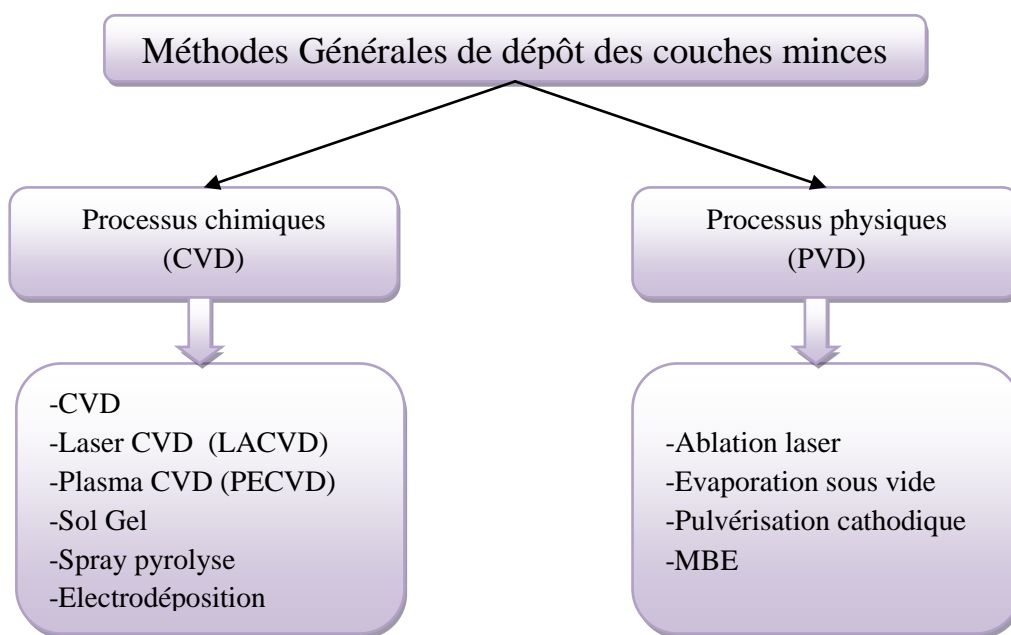
كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

# Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

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

### II- les Méthodes de dépôt des couches minces :

Les couches minces ainsi que les nanostructures d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase vapeur ou en phase liquide, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ». Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel.



### *Méthodes générales de dépôt des couches minces*

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

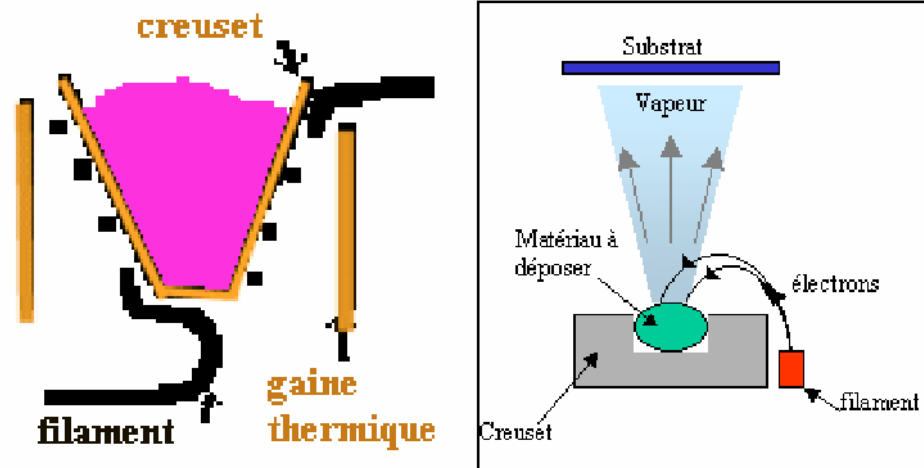
Les méthodes PVD consistent à libérer de la matière à partir d'une source et par la suite elle est transférée au substrat. Ça s'explique par la solidification de la vapeur sur la surface du substrat, sans l'intervention d'aucune réaction chimique. Si une réaction chimique intervient avec la vapeur, et/ou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

#### II-1-1- Evaporation thermique:

L'évaporation thermique suit essentiellement le mécanisme vapeur solide (V-S). Souvent la poudre de ZnO pure est placée dans une enceinte vide, où un vide poussé est mis

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

dans la gamme entre  $10^{-2}$  à  $10^{-9}$  Torr. La poudre de ZnO est chauffée par une source de chaleur jusqu'au point de son évaporation. Le ZnO vaporisé vient se déposer sur les surfaces des substrats plus froids que la source. En faisant varier la température des substrats, la pression et l'atmosphère ambiante dans l'enceinte, nous pouvons produire des films minces de ZnO ainsi qu'une variété de nanostructures (Figure II-1).



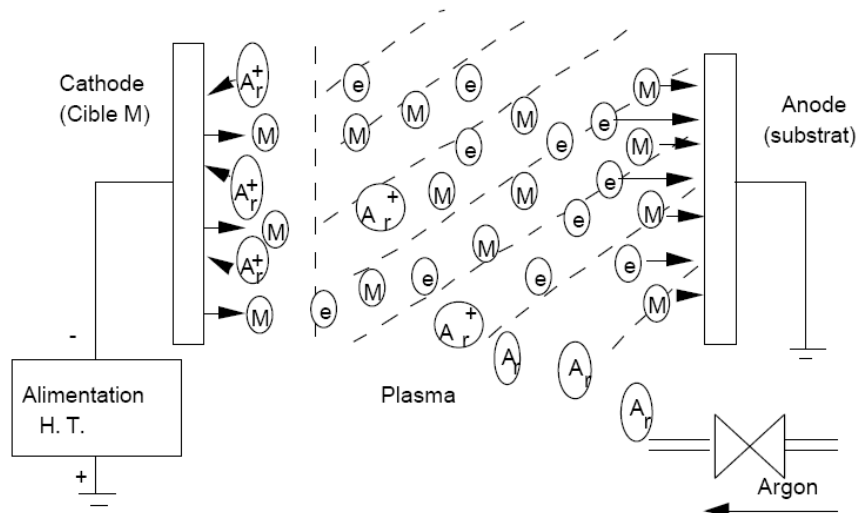
*Figure II-1 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.*

Un faisceau d'électrons, radiofréquence (RF) inductive et chauffage par une résistance sont généralement utilisés comme sources d'évaporation. La chaleur d'évaporation des sources comme le faisceau d'électrons et la RF inductive, est localisée sur le matériaux source et ils sont souvent utilisés pour produire des films de ZnO bien orientés [1,2,3]. Le chauffage par une résistance n'est pas localisé et elle est souvent utilisée dans les fours. Comme exemple un four sous forme de tube est bien approprié pour la création d'un gradient de température spécifique sur sa longueur, qui est très intéressent pour l'élaboration de nanostructures [4-7]. Une variété de nanostructures de ZnO comme les nanorubants (nanobelts), nanocages, nanoanneaux (nanorings) et nanhélices (nanohelix) ont été synthétisés par le groupe de Wang, en utilisant cette méthode [8]. Par ailleurs, une grande énergie est fournie pour le chauffage ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) et le dopage est difficile à concevoir par cette méthode.

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

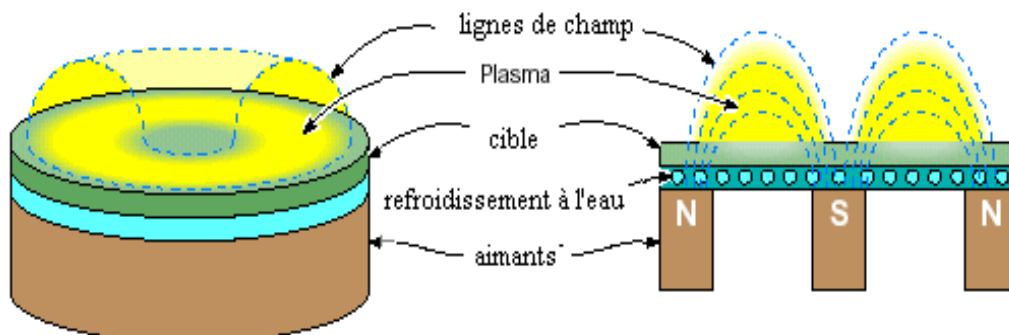
La pulvérisation cathodique réactive est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes très énergétiques, neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une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

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc



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

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



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

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

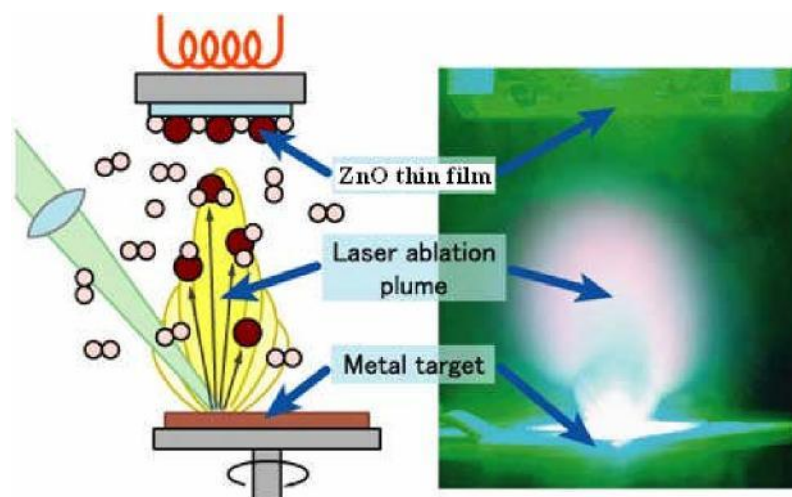
## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

d'adhésion de la couche mince au substrat. Le substrat peut être chauffé afin d'obtenir une bonne cristallisation des films obtenus.

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

### II-1-3- Dépôt par ablation laser pulsé (PLD):

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



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

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

(plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm<sup>2</sup> pour les lasers de type UV. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [10-13].

De l'oxyde de zinc cristallin épitaxié de bonne qualité que celui obtenu par MBE a pu être obtenu par cette technique [14]. Le dopage peut être facilement obtenu en utilisant des cibles contenant des compositions mixtes d'éléments, ainsi on pourra contrôler avec précision le dopage durant le dépôt [15-17]. Les nanostructures de ZnO comme les nanocolonnes (nanorods) peuvent être synthétisé par PLD [18].

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

Cette méthode a été principalement développée par Brett et al [20-25]. Elle peut être accomplis en utilisant les méthodes PVD, comme la sputtering, l'évaporation thermique et la PLD afin de produire de nanostructures. Si on prend comme exemple la pulvérisation cathodique, son principal principe est que le substrat soit incliné pour avoir un angle par rapport à la cible, et la distance substrat-cible ainsi que la pression du vide sont réglés de façon que la distance substrat-cible soit inférieure de celle du parcours moyen des atomes du gaz. La plupart des atomes provenant de la cible ne s'entrechoquent pas avec ceux du gaz avant d'atteindre le substrat, donc tous les atomes ont le même angle d'incidence avec le substrat. Dans ce cas, juste après le commencement du dépôt, les premiers atomes déposés créent une ombre masquant ainsi l'air pour les autres atomes incidents. Aucun dépôt ne peut s'effectuer dans cette région ombrée résultant par la croissance de nanostructures isolées. La figure II-5, illustre le mécanisme de croissance par la méthode GLAD [19].

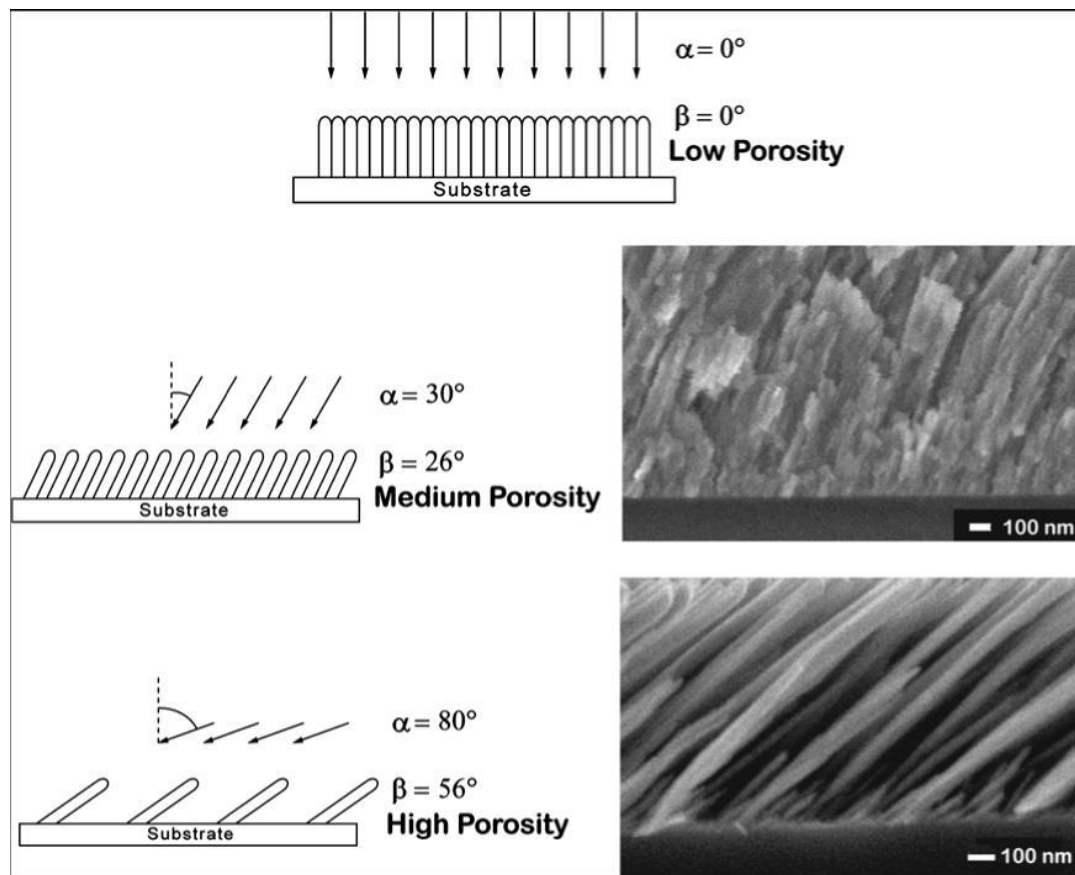
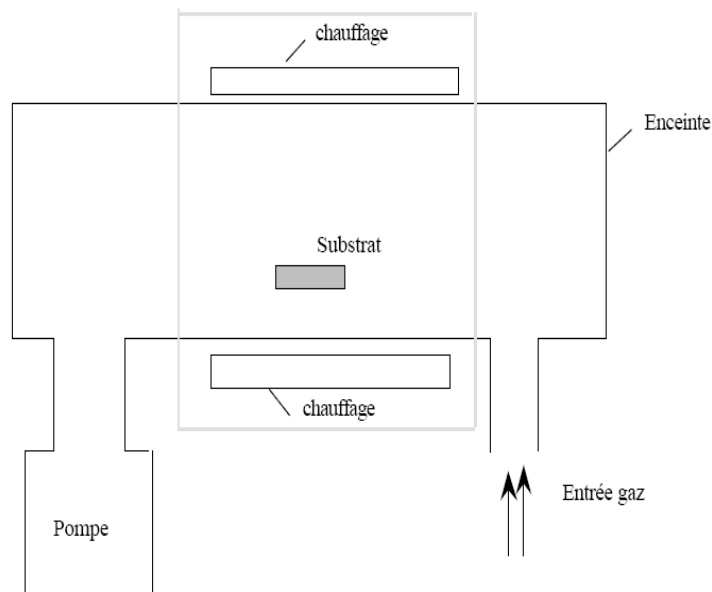


Figure II-5: Le mécanisme de croissance de nanostructures par GLAD[19].

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

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





**Figure II-6 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.**

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

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

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

CBD est lié aux techniques qui produisent une structure solide en l'immergeant tout en contrôlant la cinétique du solide, normalement sans changer l'état d'oxydation du métal [26]. Les Nanocolonnes en ZnO peuvent être élaboré par CBD à une température basse de 60°C [27]. Les germes de ZnO initient l'orientation de la croissance des nanofils (nanowires). La solution utilisée contient  $ZnO(NO_3)_2$  et hexamethyltetramine (HMT), La valeur PH peut varier de 5 à 12. Les principales réactions mises en jeu dans ce processus sont:



La vitesse de déposition est principalement dominée par la vitesse de décomposition du HMT (réaction1), qui dépend énormément de la température. Par conséquent, par l'ajustement de la température, les nanostructures de ZnO peuvent être obtenues avec

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

différentes caractéristiques. La réaction normale de la température est dans la gamme 60°C à 200°C [28]. Les nanostructures de ZnO comme les nanocolonnes [29,30], nanofils [28], nanoplaquette [31,32], et les nanosphères [33], peuvent être obtenues en faisant varier la température, la valeur du pH, le type du sel de Zn, les réactifs de base et les additives. Par ailleurs, les nanostructures de ZnO produites par cette méthode n'ont pas une bonne adhérence au substrat.

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

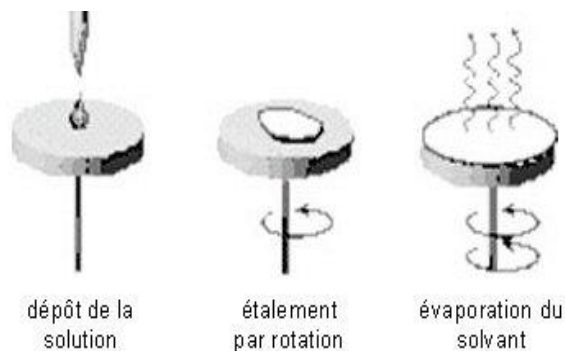
L'oxyde de zinc est déposé cathodiquement à partir d'une solution aqueuse de sel de Zn et la présence d'oxygène dissous. Les nanocolonnes (nanorods), nanotubes [34] et les films nanoporeux [35] peuvent être synthétisés avec succès par l'ECD. Les films poreux de ZnO sont très utilisés intensivement pour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

### II-2-1-c- Synthèse par voie sol-gel:

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

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

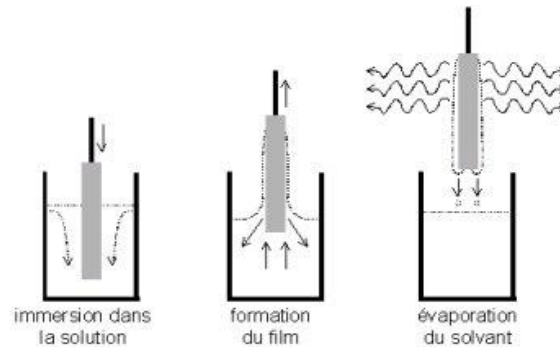
a. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.



**Figure II-7 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating**

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

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



*Figure II-8 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating.*

### La technique utilisée pour nos dépôts

#### *Le Spray pyrolyse ultrasonique*

##### II-3- spray pyrolyse ultrasonique:

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Aux différences d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [44], et dans la production des piles solaires [45].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure II-9, présente le schéma de principe de cette technique.

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

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

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

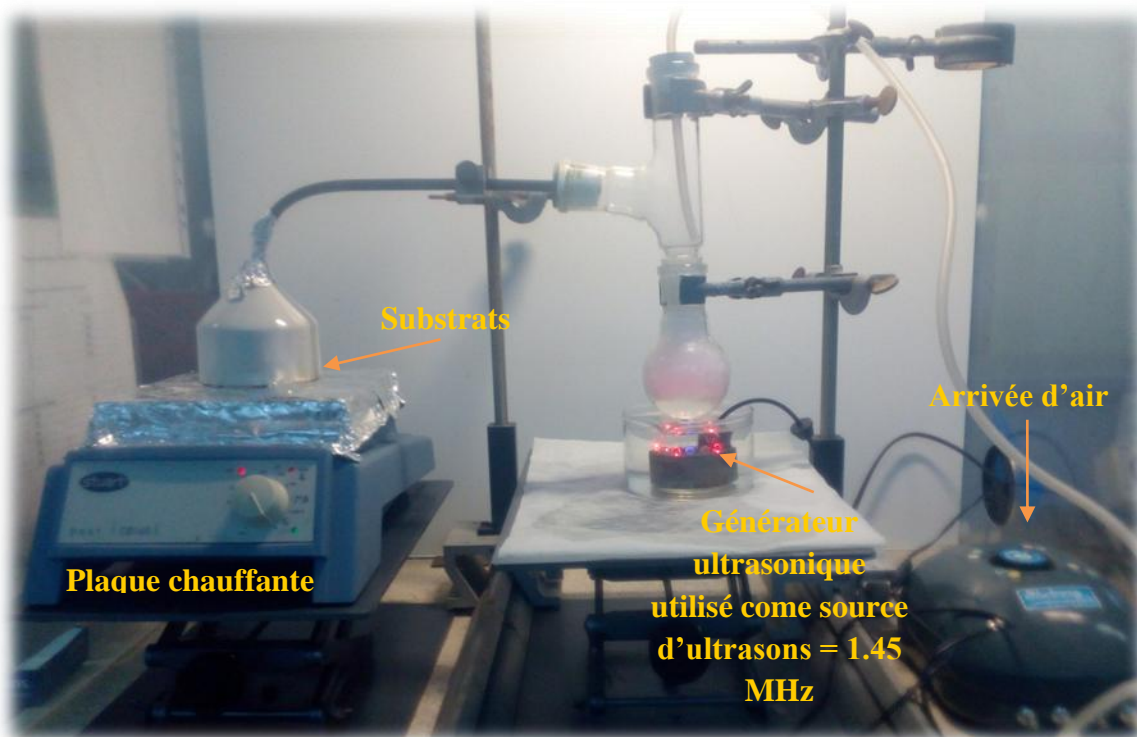
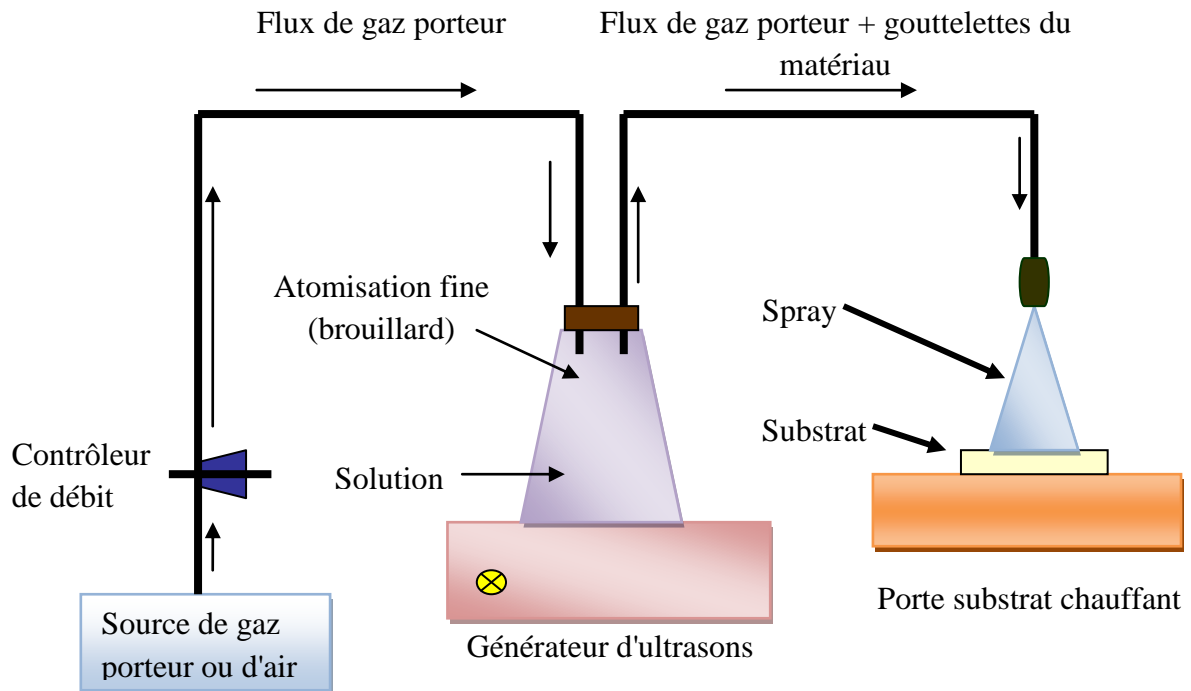


Figure II-9 : Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

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

Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disques du sel de métal étant convertis en oxydes sur le substrat chauffé.

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

### ***a- Influence de la température du substrat:***

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de la gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température du dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracked structure) à une structure poreuse. En effet, beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple, les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [49]. Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température de substrat de 490°C, ont présentées la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420°C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ce qui est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure.

Mirzapur et al [50] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

Des couches d'oxyde d'yttrium dopé à l'oxyde de terbium, ont été déposées par la technique de spray pyrolyse électrostatique [51]. La morphologie de surface a été modifiée en variant les paramètres de dépôt et la composition de la solution. L'augmentation de la

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

température du substrat a conduit à un changement de la structure d'une structure dense à une structure hautement poreuse.

### **b- Influence de la solution du précurseur:**

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [52], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film  $\text{TiO}_2$  déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des électrodes de  $\text{SnO}_2$  transparentes ont été déposées par spray pyrolyse en utilisant la tétra-n-butyltin (iv) comme précurseur [53]. Le rendement de dépôt et la cristallinité déposés à  $340^\circ\text{C}$  ont été améliorés en ajoutant le  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la solution alcoolique du précurseur. Les auteurs ont proposé deux explications par cet effet. La première explication est que le  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose facilement sur un substrat pour produire une atmosphère de l'oxygène, qui favorise l'oxydation du tétra-n-butyltin et réduit les résiduels dans le film. La seconde était que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la tétra-n-butyltin forment des complexes de peroxyde d'étain avec des liaisons atomiques directes entre l'étain et l'oxygène dans la solution du précurseur. La deuxième explication est plus raisonnable, parce que dans le spray pyrolyse il y a habituellement assez d'oxygène en air pour l'oxydation des sels.

Des films de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  ont été préparé en utilisant le spray pyrolyse électrostatique [54,55]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène de type Taguchi. La taille des grains dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à  $10\mu\text{m}$ . On a observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [56] ont étudié l'influence du pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray. Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif  $3.5 \leq \text{pH} \leq 4.3$ . Dans cette gamme de pH des précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption,

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

---

ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminuent jusqu'à ce qu'aucun dépôt ne se produise.

Des couches minces de SnO<sub>2</sub> pour des applications de détecteurs de gaz ont été également préparées par spray pyrolyse en utilisant des solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [57]. Des couches lisses mais pas très uniformes ont été obtenues en utilisant une solution de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> dans l'ethylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de dépôt et du type de la solution du précurseur utilisé. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300°C.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celles obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [58]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et forment ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al [59], ont étudié l'influence des additifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films de MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultants de la vaporisation des gouttelettes.

### ***c- Modèles de dépôt par spray pyrolyse:***

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

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

---

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

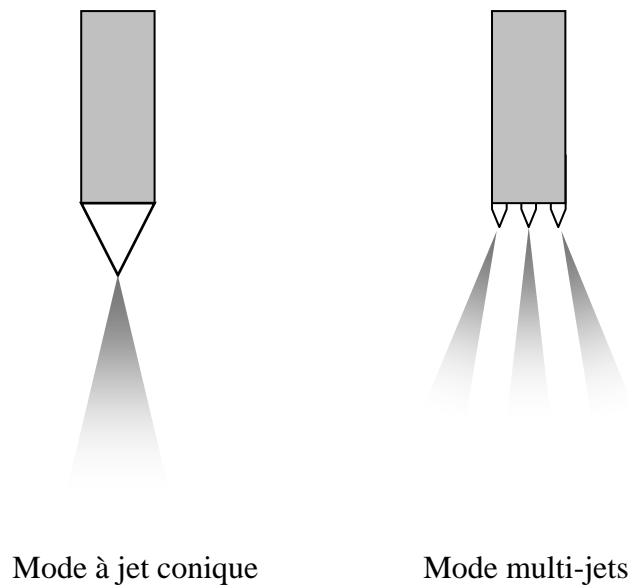
- **Atomisation de la solution du précurseur:**

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation de l'atomiseur utilisé. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affecté par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air [60]. Lampkin a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse [61]. Une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [62]. Ganan-Calvo et al ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduits des lois pour la taille de gouttelettes à partir d'un modèle théorique du transport de charge [63,64].

Comparée à d'autres techniques, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [65]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [66]. Grace et Marijnissen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [67]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de taille des gouttelettes. Cloope et al, ont proposé une classification de ces modes [68]. Le jet conique et multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre. Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir la figure II-10).





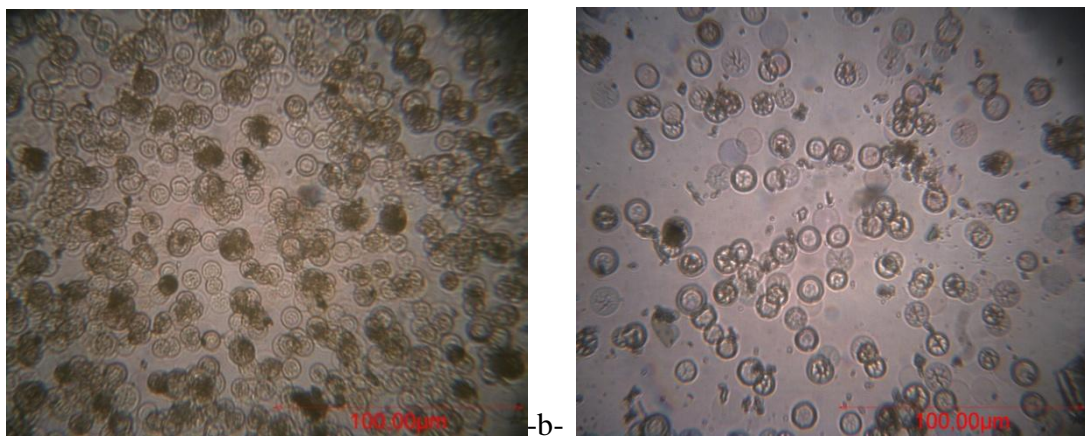
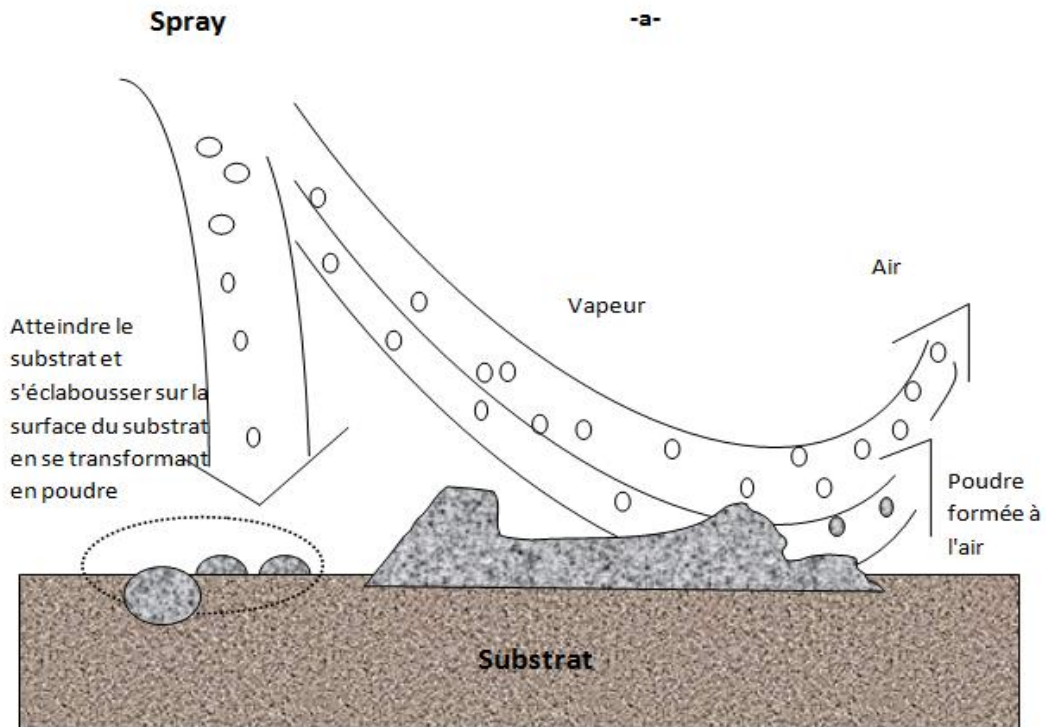
*Figure II-10 : Schéma du mode de jet conique et de multi-jets.*

- **Transport d'aérosol:**

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al, ont étudié le mécanisme de croissance de films de SnO<sub>2</sub> [69]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte des forces de gravitation, électrique, thermophorétique et forces de Stokes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules du gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de substrat de 350 °C et à un gradient thermique de 500 °C/cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophorétiques. En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes sur le substrat, qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux. Cependant, les auteurs ont négligé la propagation des gouttelettes sur le substrat, qui contribue d'une manière d'une manière significative à la croissance du film. Dans le procédé

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent. La figure II-11, présente des images de ce dépôt sur l'un de nos échantillons.



**Figure II-11 : Schéma du transport de l'aérosol (a). dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux sur l'un de nos échantillons ZnO:Mn.**

Seifert a décrit le procédé de transport dans le spray pyrolyse par effet corona. Dans ce dernier les gouttelettes entrent dans une décharge de corona et sont transportées dans un champ électrique au substrat [70]. Les forces suivantes ont été prises en compte: les forces de gravitation, Stokes, thermophorétique, électrique et diélectrique. Les calculs ont montré que seulement, les gouttelettes avec un rayon plus de  $5 \mu\text{m}$  contribueront à la formation des films à la température de substrat de  $430 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette valeur dépend de la composition de la solution appliquées et la température de dépôt. Le solvant est vaporisé dans les plus petites gouttelettes

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

---

qui mèneront par conséquent à la formation de poudre. Cependant, les auteurs n'ont pas considéré la formation de particules creuses pendant le transport de l'aérosol. Les gouttelettes d'aérosol connaissent une évaporation du solvant pendant le transport au substrat. Ceci mène à une réduction de la taille de la gouttelette et au développement d'un gradient de concentration dans la gouttelette. Le précurseur se précipite sur la surface de la gouttelette, quand la concentration à la surface dépasse la limite de la solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et la diffusion lente du soluté. Ceci a pour conséquence, la formation d'une croûte poreuse qui conduit plus tard à la formation de poudres poreuse, qui sont indésirables parce qu'elles augmentent la rugosité du film.

Yu et Liao ont développé un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de l'aérosol avant la formation d'une croûte solide [71]. Le transfert de masse, du moment, de la température en dehors et autour de la gouttelette aussi bien que les effets de précipitation du précurseur ont été pris en considération. Les interactions entre les gouttelettes ont été ignorées. Des augmentations rapides de températures des gouttelettes ont été observées au début de l'évaporation et au moment où la précipitation du précurseur sur la surface de la gouttelette commence. Cette augmentation de la température est due à la chaleur émise lors de la précipitation. Au début de ce processus, le taux d'évaporation atteint très rapidement son maximum, puis il diminue jusqu'à ce que la précipitation ait lieu. Ce taux augmente une nouvelle fois simultanément avec la température de la gouttelette quand la précipitation commence. L'augmentation de la température du gaz provoque un gradient de concentration brusque à l'intérieur de la gouttelette. Les effets de l'humidité du gaz ambiant sont avérés insignifiants. Lenggoro et al, ont étudié la production de poudre par spray pyrolyse en utilisant un réacteur d'aérosol à écoulement laminaire à gradient de température [72]. Ils ont présenté des résultats de calculs concernant le taux d'évaporation et le changement de la concentration du précurseur dans les gouttelettes. Les résultats de la simulation numérique étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations ont indiqué que les particules solides peuvent être formées quand:

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

Des particules creuses sont formées quand les gouttelettes sont grandes et la concentration du nombre de gouttelettes est faible. De plus, les petites gouttelettes produisent des particules pleines parce que la distance de diffusion du soluté est courte, ce qui mène à une distribution plus uniforme de la concentration dans la gouttelette. L'augmentation du

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

nombre de gouttelettes a pour conséquence une plus grande concentration de la vapeur du solvant dans le gaz porteur. Par conséquent, le taux d'évaporation diminue et la précipitation est retardée. C'est pourquoi, une augmentation du nombre de gouttelettes diminue la probabilité des particules creuses.

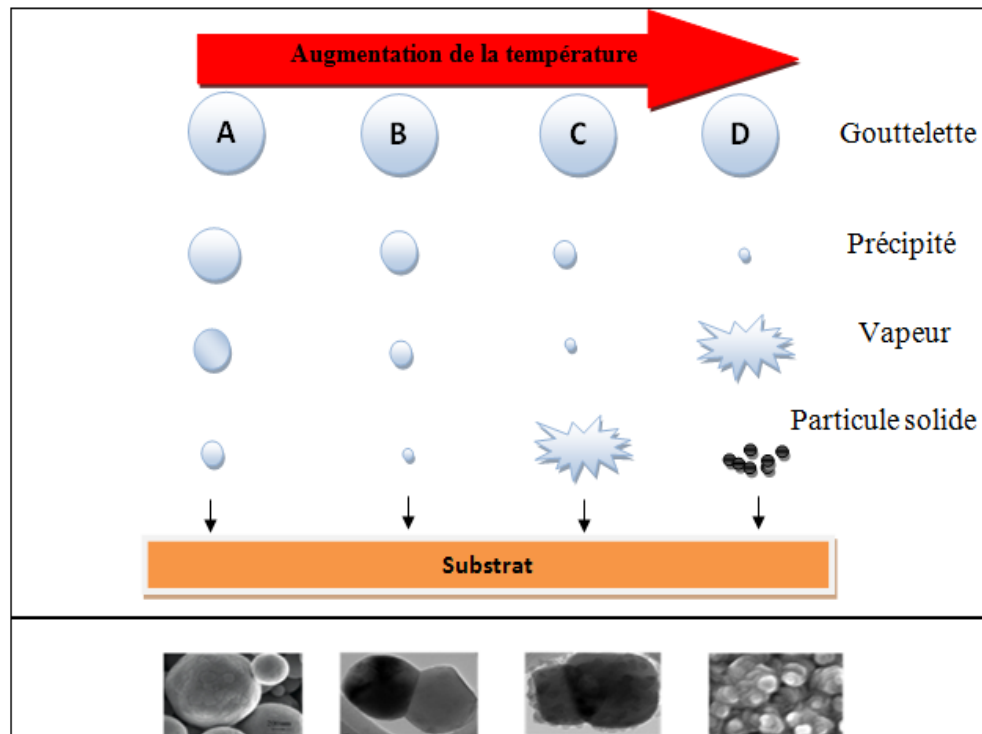
Oh et Kim ont étudié le comportement d'une gouttelette évaporée dans un domaine non isotherme [73]. Une solution alcoolique du tetraethoxyde de titane a été pulvérisée par un nébuliseur ultrasonique. L'azote a été employé en tant que gaz porteur. Les profils d'écoulement et de température du gaz porteur ont été calculés, ensuite le mouvement et l'évaporation des gouttelettes ont été numériquement simulés. Des mesures du rendement de dépôt et de la distribution d'épaisseur du film ont été comparées aux trajectoires calculées des particules. Les comparaisons ont prouvé que le rendement de dépôt et la surface revêtue augmentent avec la quantité de la solution pulvérisée et le débit du gaz porteur, mais diminuent avec la distance bec-substrat.

### **- Décomposition du précurseur::**

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèles existent pour expliquer la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [74]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure II-12). A température élevée (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit. Encore à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant d'atteindre les substrats. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. A température plus élevée (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides pleines sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc



*Figure II-12 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.*

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

Chen et al, ont étudié les corrélations entre la morphologie des films et les paramètres de dépôt [48]. Les films ont été déposés en utilisant le procédé spray à jet conique. Il a été conclu que la morphologie du film déposé par ESD est déterminé par la taille de gouttelettes, la température du dépôt, le taux de gouttelettes, qui s'étale sur le substrat et la chimie de la solution. La température de substrat a été indiquée comme le paramètre le plus important. La concentration de la solution a une faible influence sur la morphologie du film.

Souvent le mécanisme de CVD est assumé pour la formation de films denses. Cependant, la formation des films à partir des nitrates non-volatiles, les basses températures de dépôt et les taches sur la surface des films conduisent à un procédé CVD. Matzusaki et al, ont préparé des films de YSZ (yttria-stabilised zirconia oxide) en utilisant de l'octylates de zirconium et l'acétylates de l'yttrium volatiles comme précurseur à des températures de substrat exceptionnellement élevées de 600 à 750°C [75]. Deux réactions possibles pour la

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

croissance de films ont été considérées, à savoir l'arrivée des précurseurs à la surface du substrat dans un état liquide ensuite ils se pyrolysent, ou les gouttelettes se transforment en vapeurs et forment le film par procédé CVD. Afin de choisir le mécanisme de croissance, le taux d'yttrium dans le film a été mesuré par la fluorescence X. Le même taux d'yttrium dans la solution de précurseur et dans le film déposé a été mesuré. En outre aucune dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film n'a été observée. Ces deux faits sont en contradiction avec un mécanisme CVD. Les pressions de vapeur des acétylates d'yttrium et de zirconium sont différentes, et donc des taux différents d'yttrium sont prévus dans le film et dans la solution. Puisque la pression de vapeur change avec la température, également une dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film est prévue. Comme ce n'était pas le cas, ils ont proposé un mécanisme de dépôt sans caractère CVD.

### **Préparation de nos échantillons**

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

#### **Substrats utilisés:**

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

- Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.
- Les substrats de silicium ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge, XRD et la spectroscopie de diffusion Raman.

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

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

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

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

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

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.3M/L). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé deux séries de couches minces dont l'une est dopée Manganèse et l'autre dopée cobalt (en annexes nous avons aussi procédé au dopage par le lithium et l'étain). Les conditions de préparations des couches sont présentées dans les tableaux II.1, 2 et 3. L'objectif de notre travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée par l'équipe C2MO : Conception et Modélisation de Matériaux pour l'Optoélectronique au laboratoire de Génie Physique, université Ibn Khaldoun, Tiaret. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.



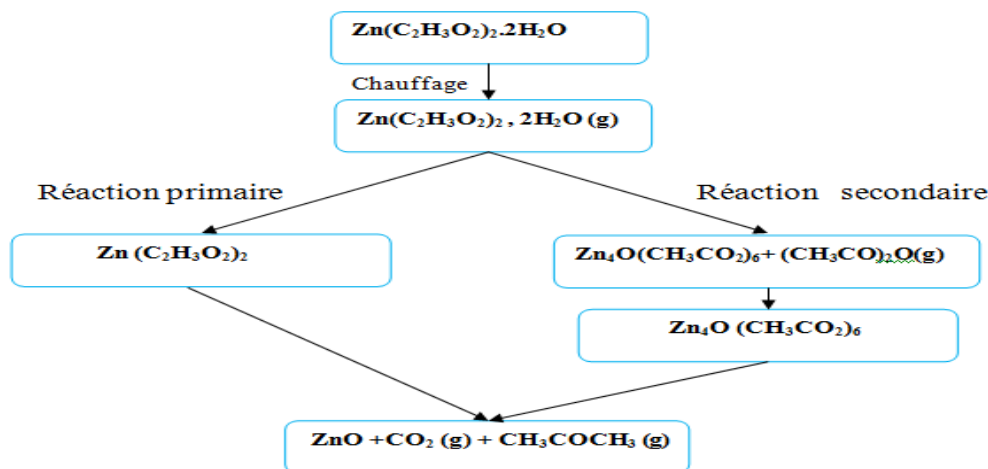
Acétate de zinc: (Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique).

## Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc

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

- **Les dopants**: nous avons utilisé;
- Chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) et l'acétate de cobalt tétra hydraté  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
- Acétate de manganèse ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).
- Ammonium d'azote ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ).
- **Réactions chimiques sur le substrat** :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (250-500°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. La décomposition thermique d'un composé volatil qui est dans notre cas l'acétate de zinc dihydrate produisant le ZnO, se fait selon la réaction suivante:



### *La réaction principale dans notre solution*

#### **Dopage au cobalt**

Les films de ZnO purs et dopés cobalt ont été co-déposés sur des substrats de verre ordinaire et du silicium avec une orientation cristallographique (100) à pression atmosphérique ordinaire. La solution de départ est composée de la masse équivalente de 0.3 Mol/L d'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) qui est dissout dans du méthanol. Le choix du méthanol comme solvant a été dicté pour sa volatilité et la transformation rapide des fines gouttelettes du précurseur en une vapeur. Afin de stabiliser la solution atomiser et éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc, quelques gouttes d'acide HCl ont été rajouté.



## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

L'acidité des solutions était autour pH=5. Le chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) a été utilisé comme source de dopage au cobalt. Les pourcentages du dopage des solutions de départ sont  $[\text{Co}/\text{Zn}] = 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11$  et  $15$  at%. La température des substrats a été fixée à  $350$  °C. Le temps de dépôt est d'une heure. Afin d'avoir une solution homogène et claire, nous l'avons chauffé sous agitation à  $60$ °C durant 2 heures. Un cylindre en céramique de diamètre de  $10$  cm a été utilisé comme chambre de dépôt. La distance entre les substrats et le bec de spray a été fixée à  $5.5$  cm, le débit du gaz porteur était de  $0.26$  l/min et la fréquence des ultrasons était de  $45$  KHz. Concernant la préparation des poudres nanostructurées, nous avons chauffé dans une première étape les solutions de départ à une température de  $80$  °C qui est suffisante pour la condensation de la solution. Dans la deuxième étape, les produits obtenues ont été lavé avec de l'eau distillé et chauffé à  $80$  °C à plusieurs reprise et par la suite, nous les avons chauffé jusqu'à  $350$  °C avec un pas de  $10$  °C/heure.

### **Co-dopage à l'azote et le manganèse**

Les films minces de ZnO co-dopés N et Mn ont été synthétisés par : spray pyrolyse ultrasonique sous la pression atmosphérique ambiante. Les solutions de départ ont été préparés en utilisant la masse équivalente de  $0.3$  Mol/L d'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dissous dans du méthanol et comme source de dopage l'acétate de manganèse ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et l'amonium d'azote ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ). Nous avons fixé le taux de dopage à  $C_N = [\text{N}]/[\text{Zn}] = 21$  at% et nous avons fait varier le taux de dopage en manganèse comme suite :  $C_{Mn} = [\text{Mn}]/[\text{Zn}] = 0, 1, 3, 5, 7, 9$  et  $11$  at%. La température du substrat a été fixée à  $350$ °C; la solution est pulvérisée par intermittence pendant 10 secondes, avec un temps de repos de 2 minutes d'intervalle et le temps total de dépôt a été fixé à 5 minutes; La distance entre le nebulizer est le substrat a été fixée à une distance de  $5.5$  cm. Le flux de l'air a été maintenu à une valeur de  $1.26$  l.min<sup>-1</sup> et la fréquence de l'ultrason est de  $1.7$  MHz. Pour la synthèse des poudres nanostructures; nous avons chauffé la solution de départ à  $80$  °C qui est suffisante pour condenser le matériau. L'étape suivante était de laver le résidu avec l'eau distillée et le chauffer à  $80$  °C plusieurs fois et enfin chauffer graduellement le produit dans un four jusqu'à la température  $350$ °C avec un pas de  $10$  °C/heure.

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

---

### **Références:**

- [1] W.S. Choi, E.J. Kim, S.G. Seong, Y.S. Kim, et al, Vacuum, 2009. 83(5) 878-882.
- [2] Subrahmanyam, A. and U.K. Barik, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. 66(5) 817-822.
- [3] D.R.Sahu, S.-Y. Lin, and J.-L. Huang, Applied Surface Science, 2007. 253(11) 4886-4890.
- [4] P. Gao and Z.L. Wang, J. Phys. Chem. B, 2002. 106(49) 12653-12658.
- [5] J.M.Wu, H.C. Shih, W.T. Wu, Y.K. Tseng, et al., Journal of Crystal Growth, 2005. 281(2-4) 384-390.
- [6] E.C. Greyson, Y. Babayan, and T.W. Odom, Advanced Materials, 2004. 16(15 SPEC. ISS.)1348-1352.
- [7] J.H. Song, X.D. Wang, E. Riedo, and Z.L. Wang, J. Phys. Chem. B, 2005. 109(20) 9869-9872.
- [8] Z.L. Wang, J. Chennupati, and P. Stephen, Thin Films and Nanostructures. 2006, Elsevier Science Ltd: Oxford. 339-370.
- [9] W. Gao and Z. Li, ZnO Ceramics International, 2004. 30(7) 1155-1159.
- [10] W.S. Hu, Z.G. Liu, J. Sun, S.N. Zhu, et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997. 58(6) 853-857.
- [11] D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W.L. Mc, Appl. Phys. Lett. 51, 619 (1987).
- [12] M. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada, Appl. Phys. Lett, 76, 1389 (1998).
- [13] D. Bchisey, G.K. Hubler, Pulsed laser Deposition of Thin films, Wiley (1994).
- [14] Nakamura, T., H. Minoura, and H. Muto, Thin Solid Films, 2002. 405 109-116.
- [15] Ohshima, T., T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen, et al., Thin Solid Films, 2003. 435(1-2) 49-55.
- [16] J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, et al., Journal of Crystal Growth, 2005. 276(3-4)507-512.
- [17] G.H. Kim, B.D. Ahn, D.L. Kim, K.H. Jung, et al. in Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2007.
- [18] Y. Sun, G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, Chemical Physics Letters, 2004. 396(1-3) 21-26.
- [19] K. Robbie, J.C. Sit, and M.J. Brett, Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1998. 16(3): 1115-1122.
- [20] K. Robbie, L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, et al., Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 1995. 13(3) 1032-1035.

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

---

- [21] S.R. Kennedy, M.J. Brett, O. Toader, and S. John, *Nano Letters*, 2002. 2(1) 59- 62.
- [22] R.N. Tait, T. Smy, and M.J. Brett, *Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films*. *Thin Solid Films*, 1993. 226(2) 196-201.
- [23] M.M. Hawkeye and M.J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2007. 25(5): p. 1317-1335.
- [24] J.C. Sit, D. Vick, K. Robbie, and M.J. Brett, *Journal of Materials Research*, 1999. 14(4) 1197-1199.
- [25] B. Dick, M.J. Brett, T.J. Smy, M.R. Freeman, et al., *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2000. 18(4 II): p. 1838- 1844.
- [26] T.P. Niesen and M.R. De Guire, *Journal of Electroceramics*, 2001. 6(3) 169-207.
- [27] L. Vayssieres, K. Keis, S.E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 2001. 105(17) 3350-3352.
- [28] L.E. Greene, B.D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, et al., *Inorg. Chem.*, 2006. 45(19) 7535-7543.
- [29] C.-C. Lin, H.-P. Chen, and S.-Y. Chen, *Chemical Physics Letters*, 2005. 404(1-3) 30-34.
- [30] X. Yan, Z. Li, R. Chen, and W. Gao, *Crystal Growth and Design*, 2008. 8(7) 2406-2410.
- [31] J.P. Cheng, Z.M. Liao, D. Shi, F. Liu, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 480(2) 741-746.
- [32] X. Cao, H. Zeng, M. Wang, X. Xu, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 2008. 112(14) 5267-5270.
- [33] C.L. Kuo, T.J. Kuo, and M.H. Huang, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(43): 20115- 20121.
- [34] J. Elias, R. Tena-Zaera, G.Y. Wang, and C. Lévy-Clément, *Chemistry of Materials*, 2008. 20(21) 6633-6637.
- [35] Y.Y. Xi, Y.F. Hsu, A.B. Djurisic, and W.K. Chan, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008. 155(9) D595-D598.
- [36] M. Ju, Q. Li, J. Gu, R. Xu, et al., *Materials Letters*, 2010. 64(5) 643-645.
- [37] Y. Zhang, B. Lin, X. Sun, and Z. Fu, *Applied Physics Letters*, 2005. 86(13)1-3.
- [38] C.-S. Hong, H.-H. Park, J. Moon, and H.-H. Park, *Thin Solid Films*, 2006. 515(3) 957-960.
- [39] Y. Zhang, Z. Zhang, B. Lin, Z. Fu, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(41) 19200-19203.
- [40] C. Shaoqiang, Z. Jian, F. Xiao, W. Xiaohua, et al., *Applied Surface Science*, 2005. 241(3-4) 384-391.

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

---

- [41] G.K. Paul and S.K. Sen, *Materials Letters*, 2002. 57(3) 742-746.
- [42] S. Jáuregui-Rosas, O. Perales Pérez, W. Jia, O. Vásquez, et al. *Research Society Symposium Proceedings*. 2009.
- [43] S.E. Ahn, J.L. Soo, H. Kim, S. Kim, et al., *Applied Physics Letters*, 2004. 84(24) 5022-5024.
- [44] J.M. Mochel, *US Patent* 2, 564 (1951) 707.
- [45] J.E. Hill and R.R. Chamberlin, *US Patent* 3, 143 (1964) 84.
- [46] A.R. Belkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, et al, *Philips Journal of Research*, 50 (3-4) (1996) 365.
- [47] S.P.S. Arya and H.E. Hitermman, *Thin solid film* 193(1-2) (1990) 841.
- [48] C.H. Chen, E.M. Kleder et al, *J. Mater. Chem*, 6(5) (1996) 765.
- [49] H.H. Afify, S.A. Nasser and S.E. Demian, *J.Mater.Sci: Materials in Electronics*, 2(3) (1991) 152.
- [50] S. Mirzapur, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, *J.Mater.Sci.*, 29(3) (1994) 700.
- [51] N.H.J. Stelzer and J. Schounman, *J. Mater. Synth. Process.*, 4(6) (1996) 429.
- [52] C.H. Chen, E.M. Kleder and J. Schounman, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1439.
- [53] M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I. Yagi et al, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2099.
- [54] H. Gourari, M. Lumbrearas, R. Van Landschoot and J. Schounman, *Sensors and Actuators B*, 47(1-3) (1998) 189.
- [55] H. Gourari, M. Lumbrearas, R. Van Landschoot and J. Schounman, *Sensors and Actuators B*, 58(1-3) (1999) 365.
- [56] F. Caillaud, A. Smith, and J.F. Baumard, *J. American. Ceram. Soc.* 76(4) (1993) 998.
- [57] H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19(3) (1980) 513.
- [58] V. Vasu and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films*, 193(1-2) (1990) 973.
- [59] S. Kim, K.H. Choi, J.H. Eun, H.J. Kim and C.S. Hwang, *Thin Solid Films*, 377 (2000) 694.
- [60] A.A. Rizkalla and A.H. Lefebvre, *J. Eng. Power*, 97(2) (1975) 173.
- [61] C.M. Lampkin, *Prog. Cryst. Growth. Charct. Mater.*, 1(4) (1979) 405.
- [62] R. Rajan and A.B. Pandit, *Ultrasonics*, 39(4) (2001) 235.
- [63] A.M. Ganan-Calvo, J. Davila and A. Barrero *J. Aerosol Sci*, 28(2) (1997) 249.
- [64] C. Pantano, A.M. Ganan-Calvo and A. Barrero *J. Aerosol Sci*, 25(6) (1994) 1065.
- [65] F.R.S. Rayleigh, *Phil. Mag*, 3(2) (1882) 184.
- [66] J. Zeleny, *Phys. Rev*, 3(2) (1914) 69.
- [67] J.M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci*, 25(6) (1994) 1005.

## **Chapitre II Elaboration des couches minces de l'oxyde de zinc**

---

- [68] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, 25(2) (1990) 165.
- [69] W.M.Sears and M.A.Gee, *Thin Solid Films*, 165(1) (1988) 265.
- [70] W. Siefert, *Thin Solids Films*, 120(4) (1984) 267.
- [71] H.F. Yu and W.H. Liao, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 41(8-9) (1998) 993.
- [72] I.W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden, and K. Okuyuma, *J. Mater. Res*, 15(3) (2000) 733.
- [73] E.K. Oh and S.G. Kim, *J. Aerosol Sci*, 27(8) (1996) 1143.
- [74] J.C. Viguie and J. Spitz, *J. Electrochem.Soc*, 122(4) (1975) 585.
- [75] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma and I. Yasuda, *Thin Solid Films*, 340(1-2) (1999) 72.

## Chapitre III

### *Méthodes de caractérisation*

*« Certains devoirs prescrits à temps fixe peuvent être remplis plus tard ; les devoirs de chaque moment (du moment lui-même), cependant, ne peuvent être différés. Chaque moment qui survient comporte pour toi un nouveau devoir envers Dieu et une occupation urgente ; or, comment pourrais-tu, à tel moment, remplir le devoir d'un autre moment, alors que tu ne satisfais même pas au droit divin à l'heure ? »*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

**Introduction :**

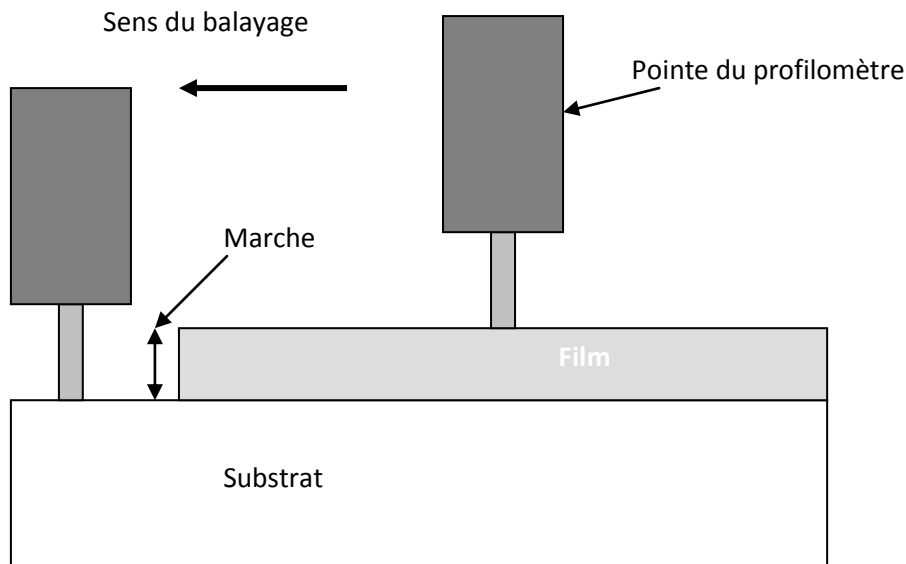
Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées. Toutes les mesures ont été réalisées au sein du Laboratoire de la Physique de la Matière Condensée, université Jules Vernes Picardie, France.

**I- PROFILOMETRIE :**

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

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

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



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

**II- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :**

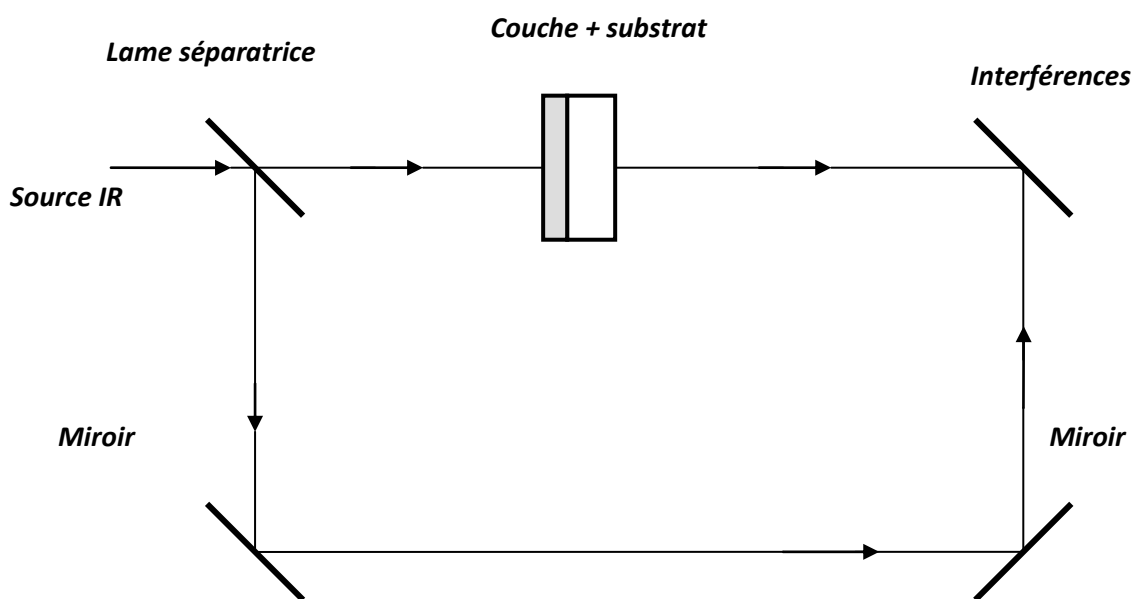
La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

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

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

**1- Traitement des spectres infrarouge :**

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



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

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

$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{III-1})$$

Où  $T_0$  est de la forme :

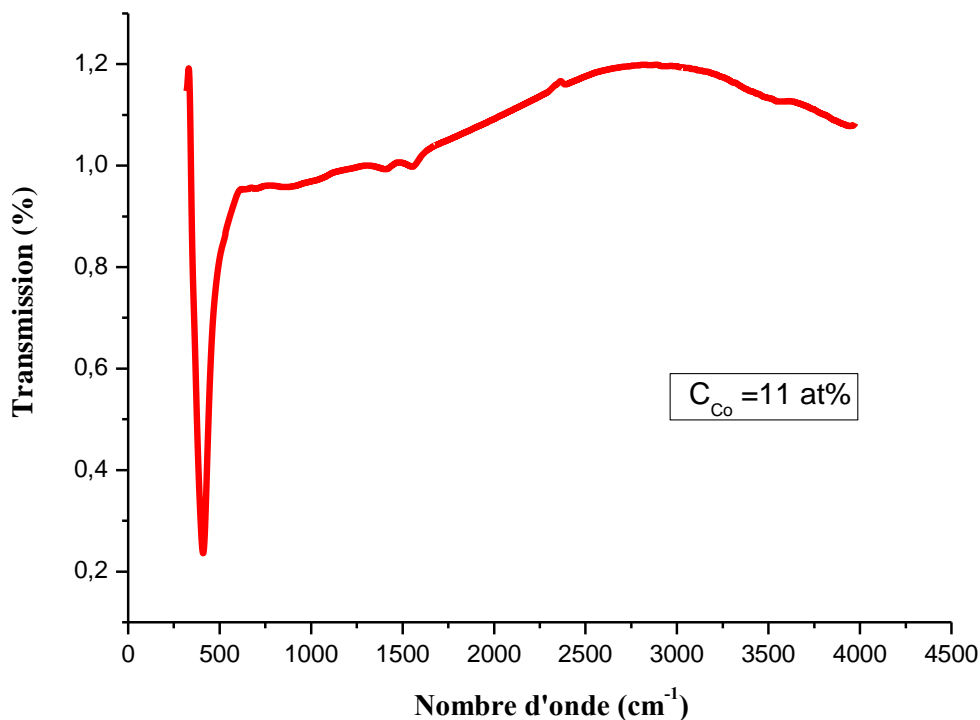


$$T_0 = \frac{1}{A + B \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right)} ; \text{correspondant à } \alpha = 0 \quad (\text{III-2})$$

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

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (\text{III-3})$$

d étant l'épaisseur de la couche,



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

Le calcul du coefficient d'absorption  $\alpha$  passe d'abord par la détermination de  $T_0$ . La détermination de  $T_0$  est très importante pour le calcul de  $\alpha$ , car on peut faire des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de  $\alpha$  si  $T_0$  n'est pas correctement déterminé [1]. Pour cela on repère sur le spectre une zone d'absorption. On sélectionne autour de cette zone les parties du

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

### III- SPECTROSCOPIE RAMAN :

#### 1- Généralités :

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



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

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie

et amplifiée par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

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

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

**2- Effet Raman :**

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

$$\vec{P} = \overline{\alpha} \vec{E} \tag{III-4}$$

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

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \tag{III-5}$$

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

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \tag{III-6}$$

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

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q \tag{III-7}$$

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

L'expression du champ électrique diffusé  $E_{diff}$ , proportionnel à  $P$ , comporte donc, outre un terme en  $\cos(2\pi\nu t)$  qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et

que l'on appelle *diffusion Rayleigh* ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

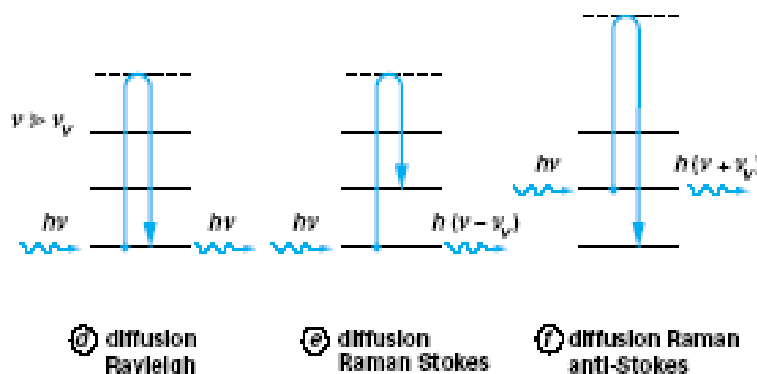
$$E_{diff} \approx P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_V)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_V)t] \quad (III-8)$$

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

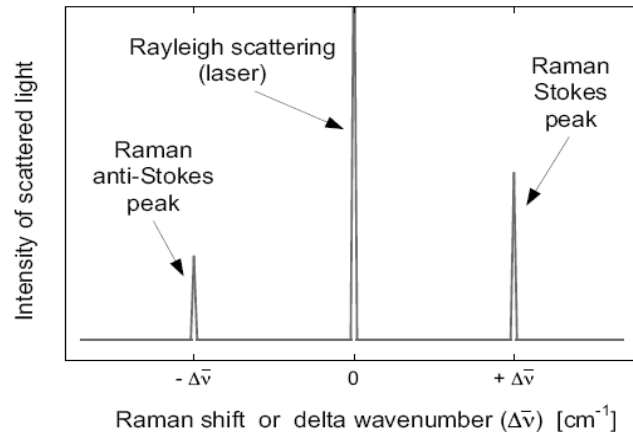
**En résumé :**

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

III-4 :



(a)



(b)

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

$$(\Delta\nu = \nu - \nu_V).$$

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

### 3- Le spectre Raman :

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde ( $\lambda$ ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

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

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{III-9})$$

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

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

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

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

L'oxyde de zinc ZnO appartient au groupe d'espace P63mc ( $C_{6v}^4$ ). Les phonons optique au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin suivent la représentation irréductible [7]:

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

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

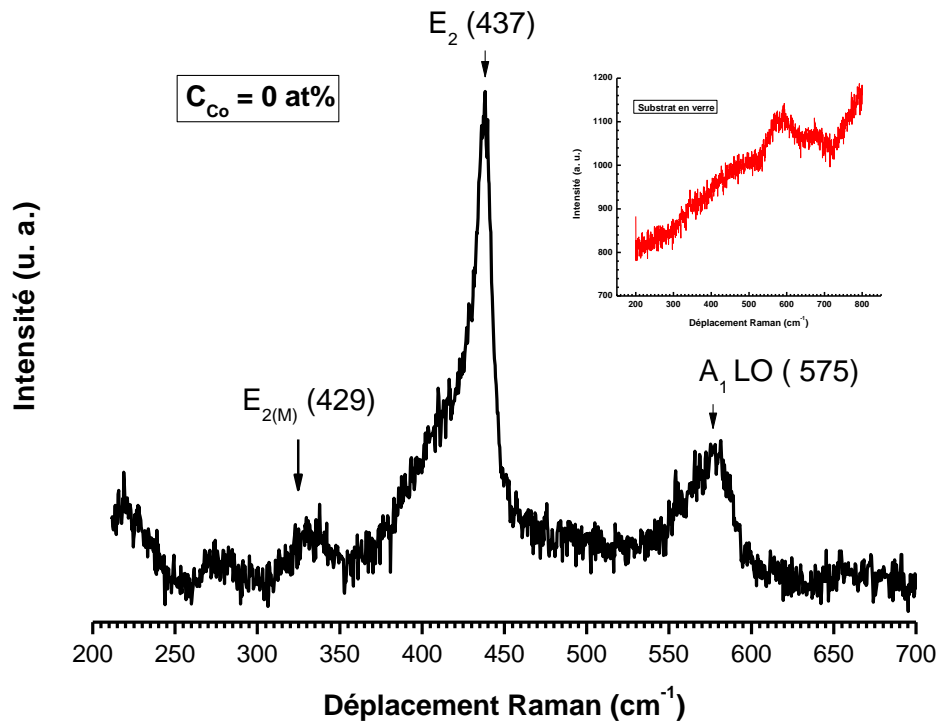


Figure III-5 : Spectre typique Raman d'un de nos échantillons (ZnO pur).

#### IV-Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse (EDS) (Energy Dispersive Spectroscopy)

##### IV- 1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un instrument de base pour l'étude des surfaces. Il possède un gain nettement supérieur au microscope optique, aussi bien en profondeur de champ qu'en résolution latérale.

L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons. Les informations fournies telles que rayons X, électrons secondaires, électrons rétro diffusés, électrons Auger.....peuvent varier d'un point à l'autre de la surface, d'où la nécessité de faire l'étude en plusieurs points de la surface.

Cette technique nous permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains et de déterminer la composition des phases.

La microscopie électronique à balayage permet la caractérisation de la surface des films minces. Elle nous donne l'aspect général des films et détecte la présence d'agglomérats, leur nombre ainsi que leur taille. Comme elle peut donner des informations sur le mode de croissance du film.

Cette technique consiste à mettre un échantillon sous vide, puis le bombarder avec un faisceau d'électrons. Les électrons primaires issus du canon à électron frappent la surface de l'échantillon. En pénétrant dans ce dernier, le pinceau d'électron qui est pratiquement très fin diffuse peu et constitue un volume d'interaction.

Des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont ainsi recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. Les particules et les rayonnements doivent atteindre la surface de l'échantillon pour qu'elles puissent être détectées.

Le microscope utilisé est couplé avec un détecteur de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) qui permet l'analyse qualitative et quantitative des couches. Il faut toutefois noter qu'il ne faut pas dépasser une certaine tension d'accélération pour que notre analyse soit sur la couche et non le substrat.

#### **IV- 2 Analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)**

Le microscope électronique à balayage est couplé à un microanalyseur X à dispersion en énergie où on peut effectuer une analyse qualitative et quantitative de l'échantillon. Lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électron, il laisse une place vacante.

Un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci, dans ce cas, il y a émission d'un rayonnement caractéristique à l'atome excité.

$$E = h\nu = E_k - E_l \quad (\text{III-11})$$

La nature de ce rayonnement permet de connaître la nature des éléments constituant le matériau.

#### **Analyse qualitative**

Pour l'analyse ponctuelle, le faisceau d'électrons est focalisé sur un point précis de l'échantillon. Le comptage des photons émis est effectué pendant un temps suffisant pour obtenir un spectre bien défini, on précisant que l'intensité du pic est le nombre de photons enregistrés.

#### **Analyse quantitative**

Les systèmes de microanalyse sont équipés de logiciels qui permettent d'identifier les pics enregistrés. Des marqueurs K, L et M se positionnent aux niveaux d'énergie correspondants pour chaque élément. A partir de l'intensité des pics identifiés, il est possible de déterminer la composition de l'échantillon.

Cette analyse nécessite l'utilisation d'étalons et des corrections «ZAF».



Z : Correction de numéro atomique.

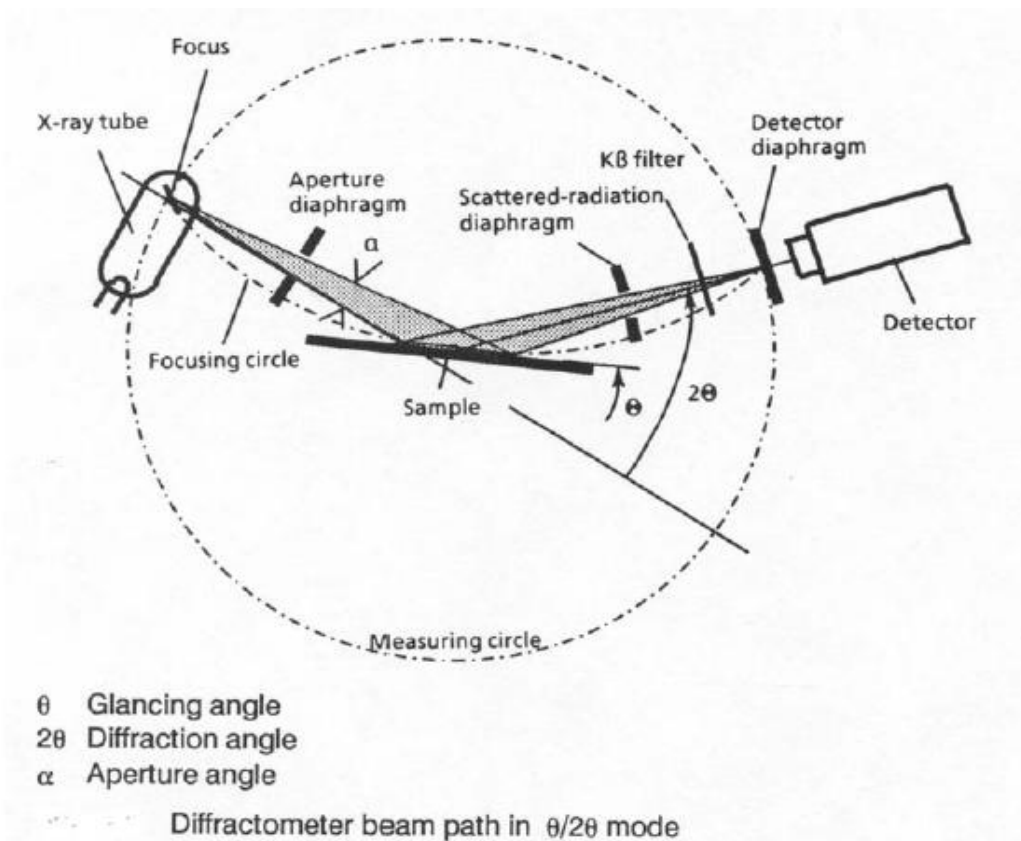
A : Correction d'absorption.

F : Correction de fluorescence.

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

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

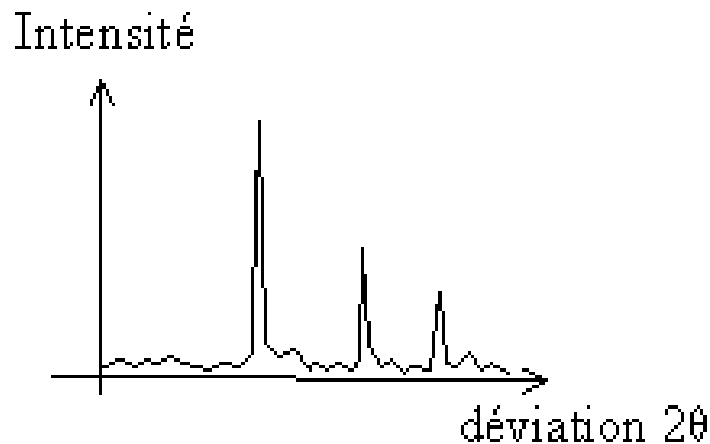
La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. La figure III-6, représente le schéma de principe du dispositif expérimental que nous avons utilisé en mode  $\Theta$ - $2\Theta$ . Dans cette géométrie de balayage symétrique, les rotations de l'échantillon et du détecteur sont couplées : l'angle d'incidence  $\Theta$  (entre le rayonnement et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence (entre la surface de l'échantillon et le détecteur).



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

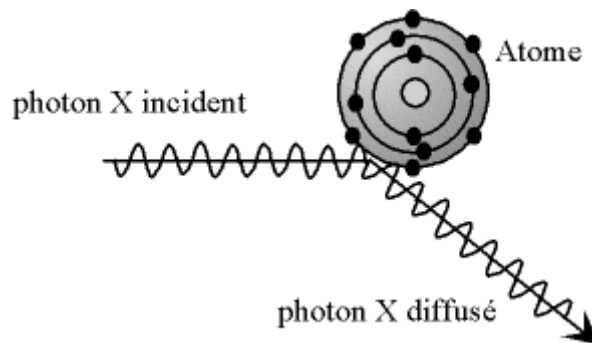
Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de **diffraction**. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\Theta$  du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le

« diffractogramme » ou spectre de diffraction. Nous présentons sur la figure III-7 un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.



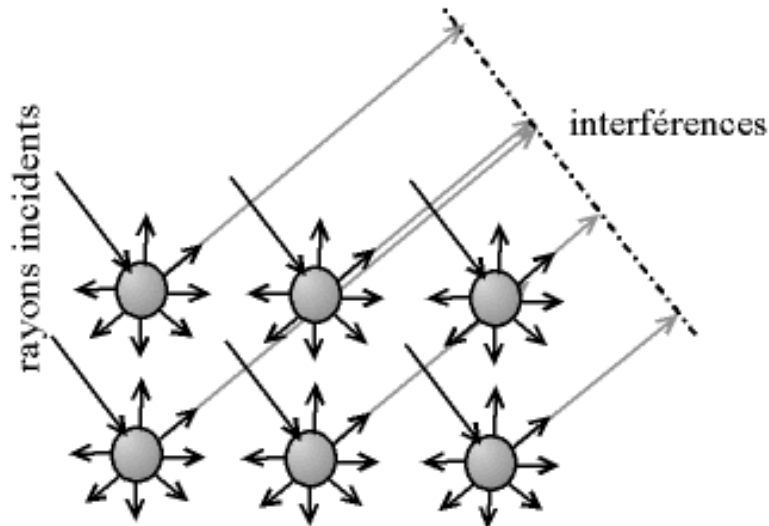
**Figure III-7: Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.**

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la ‘diffusion élastique’, ou ‘diffusion Reyleigh’. Dans la diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l’espace, en gardant la même énergie et la même longueur d’onde (figure III-8).



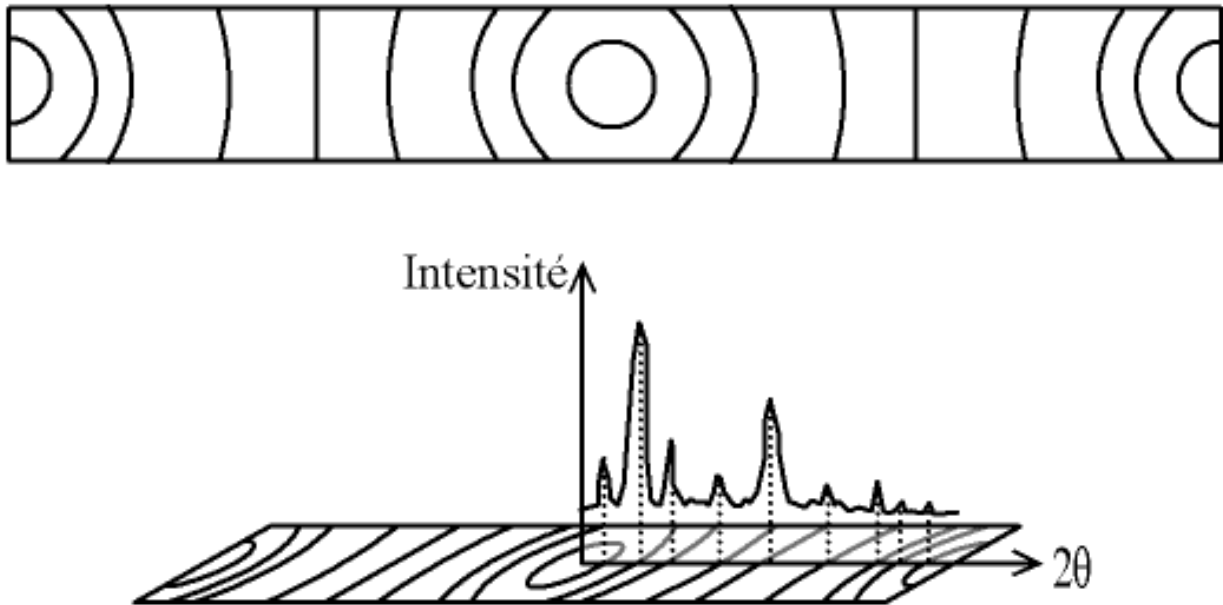
**Figure III-8: Diffusion élastique**

Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e. Placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s’additionnent), destructives dans d’autres (les ondes s’annulent). Ces interférences forment le phénomène de diffraction (figure III-9) :



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

Donc, pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffratogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal (figure III-10).



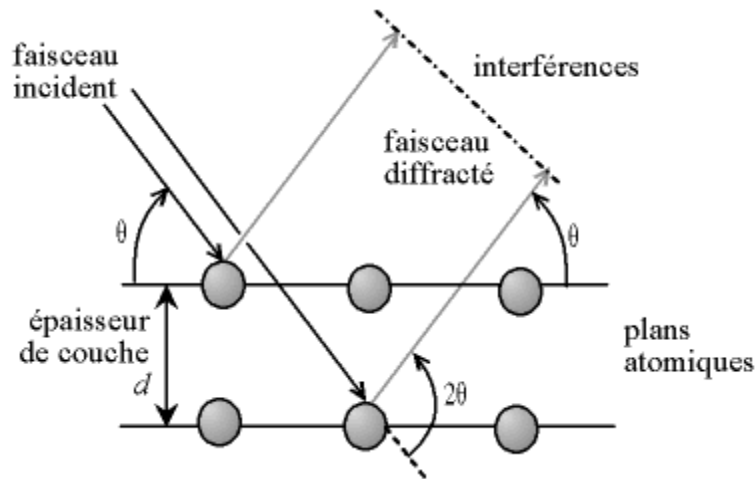
*Figure III-10 : Cliché de Debye-Sherrer – rapport avec une courbe  $I = f(2\theta)$ .*

### Loi de Bragg :

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

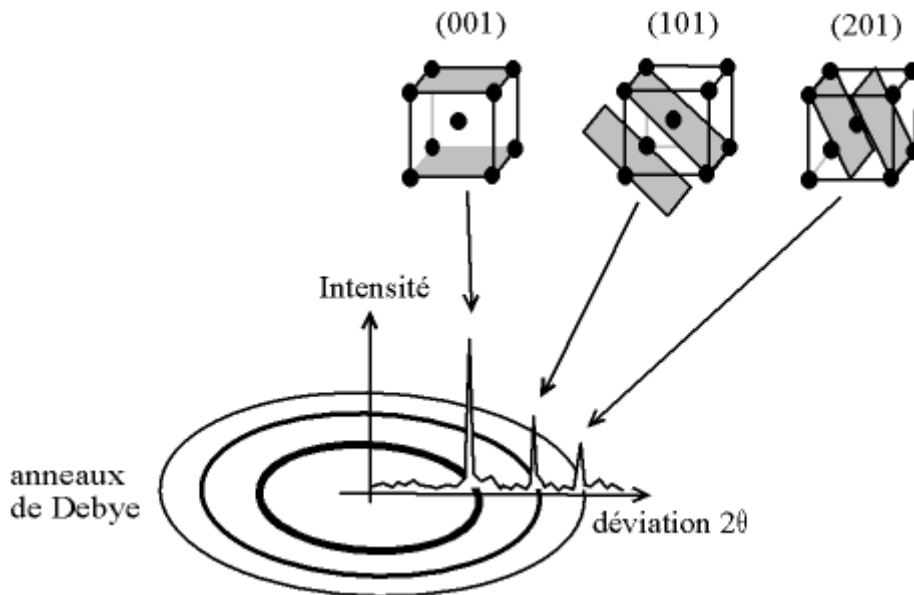
$$2d \sin\theta = n\lambda$$

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



**Figure III-11 : Loi de Bragg.**

Par la loi de Bragg, on peut associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller ( $hkl$ ). On peut donc de même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction. On parle d'*indexation des pics* (figure III-12).



**Figure III-12 : Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan ( $hkl$ ).**

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

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

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{III-12})$$

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

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

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

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

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

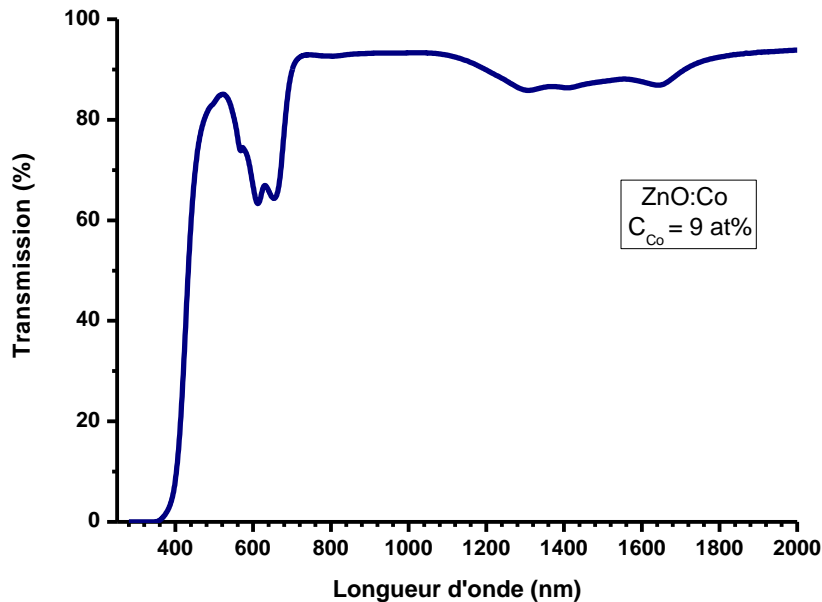
L'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$  optique ainsi que l'épaisseur  $d$  d'une couche mince peuvent être déterminés à partir des mesures de transmission optique de la couche déposée sur un substrat transparent (ex : dans notre cas le quartz).

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

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

1-2- Traitement des spectres de transmission :

Pour traiter ces spectres, nous nous baserons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [10]. La figure III-13 montre le spectre de transmission d'une couche de ZnO dopée cobalt à 9 at%.



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

Sur ce spectre on distingue deux régions :

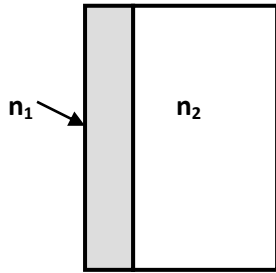
- i- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs presque constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.
- ii- Une région où l'absorption devient de plus en plus grande, ce qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance.

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

$$T_{film} = \frac{A' e^{-\alpha d}}{B - C \cos x \cdot e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d}} \quad (III-13)$$

Où  $A' = 8n_1^2(n_2^2 + 1)$ ,  $B = (1 + n_1)^3(n_1 + n_2^2)$ ,  $C = 2(1 - n_1^2)(n_2^2 - n_1^2)$ ,  $D = (n_1 - 1)^3(n_1 - n_2^2)$

et  $x = \frac{4\pi n_1 d}{\lambda}$ .



Système : **couche + substrat**

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

$$T_{film} = \frac{A'}{B} e^{-\alpha d} \quad (III-15)$$

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

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

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

$$n_1 d = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{Pour un maximum ;} \quad (III-16)$$

$$n_1 d = (2m + 1) \frac{\lambda}{4} \quad \text{Pour un minimum} \quad (III-17)$$

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

$$\frac{3\lambda_m}{2(\lambda_M - \lambda_m)} \quad (\text{avec } \lambda_M > \lambda_m)$$

nous permet de remonter à l'ordre  $m$  du maximum pris en compte et de déterminer ainsi l'ordre de chacun des extrema du spectre. En reprenant l'expression de la transmission établie pour la zone de transparence, on remarque que cette transmission oscille entre deux enveloppes correspondant aux extrema des franges

d'interférences (obtenus lorsque  $\cos x = \pm 1$ ). En prenant une valeur sur chacune de ces enveloppes pour une même longueur d'onde (notées  $T_M$  et  $T_m$ ) il vient :

$$(n_1^2)^2 - n_1^2(1 + n_2^2 + \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M}\right)4n_2) + n_2^2 = 0 \quad (\text{III-18})$$

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

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

$$n(\hbar\omega) = n_0 + n_1'(\hbar\omega - E_0) + n_2'(\hbar\omega - E_0)^2 \quad (\text{III-19})$$

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

$$T_\alpha = \frac{A'e^{-\alpha d}}{\left[(B - Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})(B + Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III-20})$$

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

$$T_\alpha = \sqrt{T_M T_m} \quad (\text{III-21})$$

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

$$\frac{n_0'}{n_0} = \frac{n_1'}{n_1} = \frac{n_2'}{n_2} = \frac{d_0}{d'} \quad (\text{III-22})$$

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

**Détermination du coefficient d'absorption optique  $\alpha$  :**

La transmission dans la zone de plus forte absorption est de la forme  $Ke^{-\alpha d}$  où K dépend des indices de réfraction de la couche et du substrat. L'épaisseur de la couche et la dispersion de l'indice ont été déterminées lors de l'analyse de la zone de transparence. L'utilisation de l'extrapolation de l'indice dans la zone de plus forte absorption s'avère



justifiée par le fait que la détermination du coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction. On calcul alors K et on détermine  $\alpha$  à partir de l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{K}{T_{film}} \right) \quad (III-23)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (III-24)$$

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

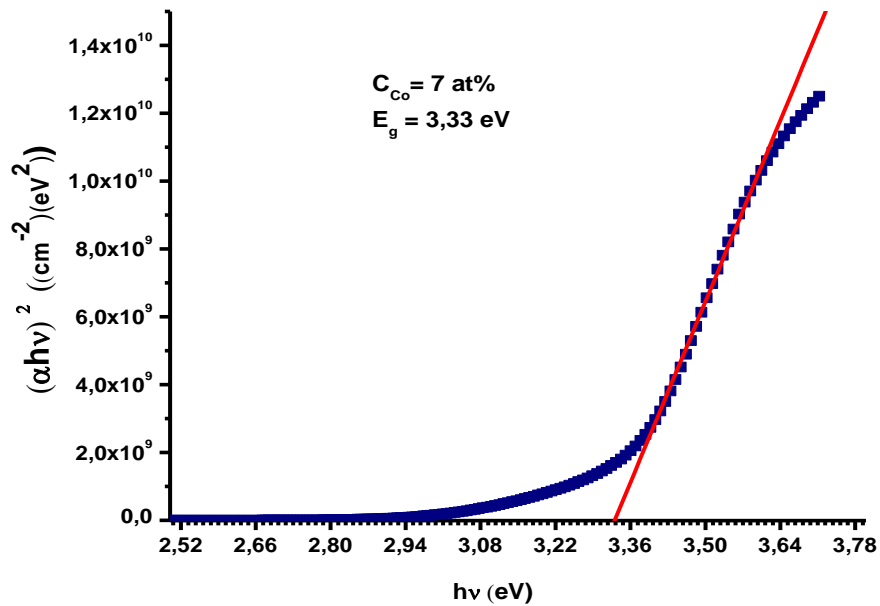
$$\alpha(\hbar\omega) = C_{te} |M|^2 \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (III-25)$$

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

La détermination du coefficient d'absorption optique nous permet de déduire le gap optique suivant deux définitions. La première consiste à déterminer la valeur de l'énergie  $E_{04}$  pour laquelle le coefficient d'absorption vaut  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . La deuxième définition consiste à déterminer le gap de Tauc en faisant l'extrapolation de la partie linéaire de  $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{\frac{1}{2}}$  en fonction de  $\hbar\omega$  jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (voir figure III-12).

Nous avons utilisé cette relation pour calculer (hv) :

$$hv \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (III-26)$$



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

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

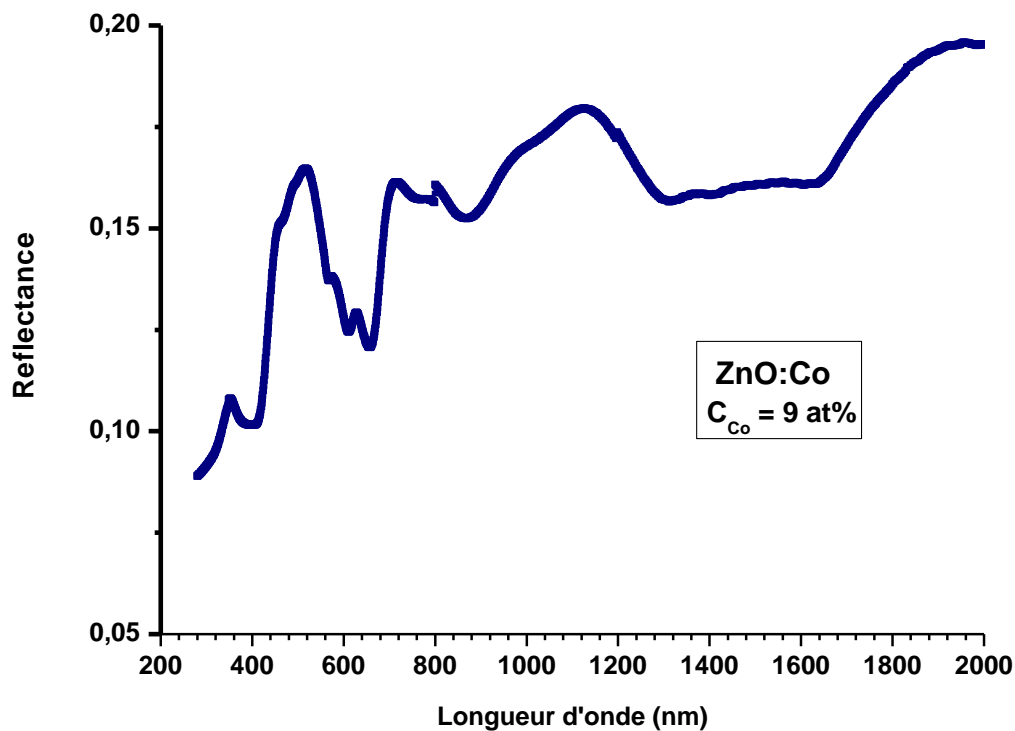


Figure III-15 : Spectre typique de réflexion d'un de nos films.

## VII- MESURES ELECTRIQUES :

### VII-1- La technique de deux pointes

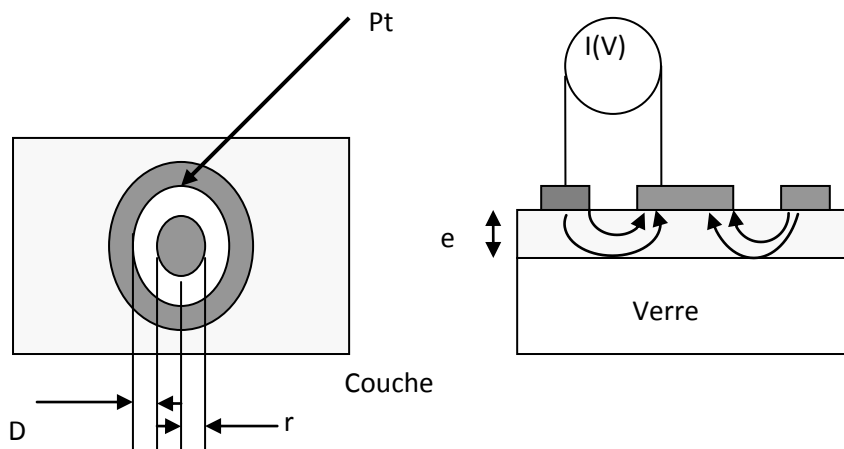
Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité ( $\sigma$ ) alternatif ou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

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

Dans le cas des matériaux en couches minces, la configuration des électrodes permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant conditionne fortement la précision des mesures. Trois paramètres sont à contrôler : le bruit associé à la détection du courant (qui

doit rester négligeable devant la valeur du courant mesuré), la contribution seule de la couche (pour ne pas mesurer de courants de fuites) et la qualité des contacts électriques (afin de ne pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon).

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



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

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

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

Avec  $r$  : rayon du petit cercle est égale 1.5 mm et  $D$  : rayon du grand cercle qui est égale 3 mm

**VII-2- Méthode de pointe chaude (type des porteurs)**

Détermination du type du semi-conducteur par la technique de la pointe chaude Cette technique (voir la figure III-16), consiste à déterminer le type du semi-conducteur [12]. Elle est rapide fiable et efficace pour déterminer le type de sa conductivité. Il suffit simplement d'appliquer une source de chaleur (fer à souder dans notre cas) et de relier les semiconducteurs à un milliampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des électrodes du milliampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou

négative; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)). L'application de la pointe chaude donne de l'énergie aux électrons du semi-conducteur ; ce qui va créer des paires électrons-trous localement et la concentration des porteurs minoritaires augmente. Ces derniers diffusent sous l'effet du gradient de leur concentration, qui est due à l'application d'un gradient de température allant de la pointe chauffée vers l'autre pointe qui donne naissance à un courant électrique, ce dernier est bouclé à travers le milliampèremètre. Le courant dû à la diffusion des porteurs minoritaires est négligé devant celui dû aux porteurs majoritaires. Le courant de diffusion qui en résulte est :

Si les porteurs majoritaires sont des électrons :  $J_n = q D_n \nabla n(x,y,z)$

Si les porteurs majoritaires sont des trous :  $J_p = - q D_p \nabla p(x,y,z)$

Lorsque les trous diffusent loin de la pointe chaude ils suivent le sens du courant dans le semi-conducteur, donc c'est la pointe froide qui fournit les charges positives au milliampèremètre. Contrairement si les électrons diffusent loin de la pointe chaude ils remontent le sens du courant dans le semi-conducteur, c'est la pointe froide qui fournit les charges négatives. Ceci explique le sens de la déviation du milliampèremètre et le signe négatif dans l'équation de la diffusion des trous [13].

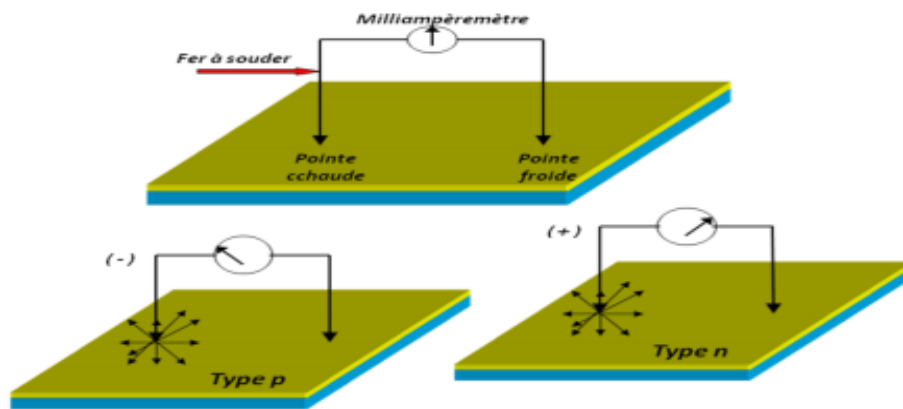


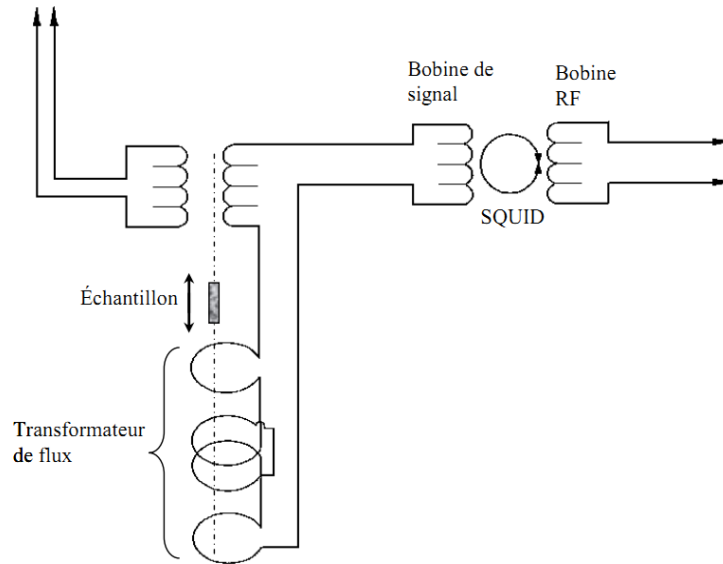
Figure III-16: Le principe de la technique dite « la pointe chaude »

**VIII- MESURES MAGNETIQUES :**

**Principe:**

Le SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), est un dispositif de mesures magnétiques permettant de déterminer avec une grande précision l'aimantation d'un matériau pour de larges intervalles de température et de champ magnétique extérieur. Il consiste essentiellement en une boucle supraconductrice dans laquelle sont insérées une ou deux jonctions Josephson : cette boucle fait partie du circuit de détection permettant la mesure

magnétique. Grâce à l'état quantifié de la boucle supraconductrice et à l'extraordinaire comportement des jonctions Josephson, le SQUID est capable de détecter des modifications de champ magnétique de l'ordre de  $10^{-15}$  T (tesla), tout en fonctionnant jusqu'à des champs d'intensité de l'ordre de 5 T. Le SQUID est l'élément permettant la mesure de champs magnétiques avec la plus grande sensibilité.



**Figure III-17 : Dispositif de détection d'un magnétomètre à SQUID.**

On peut distinguer trois parties principales :

- le circuit de détection composé de quatre bobines  $L_1$ , et de deux bobines  $L_2$  et  $L_{cr}$  servant de relais avec les deux autres composantes ;
- les circuits amplificateur et de contre-réaction ;
- la boucle de SQUID faite d'un matériau supraconducteur, couplée aux deux autres



*Figure III-18 : SQUID utilisé pour les mesures magnétiques macroscopiques.*

Il est principalement constitué de 5 parties:

- Un système de contrôle de la température permettant de réaliser des expériences entre 1.8 K et 400 K.
- Un aimant supraconducteur avec son aimantation permettant en générer des champs magnétiques entre -7 et 7 tesla
- Un ensemble de détection utilisant un amplificateur a SQUID supraconducteur constituant le cœur du système :
  - Un système de gestion et manipulation des échantillons
  - Un ensemble informatique et d'électronique

Lorsqu'un échantillon est placé dans le champ magnétique existant entre les bobines de détection  $L_1$ , une variation de flux proportionnelle à son aimantation provoque l'apparition d'un courant  $i$  dans le circuit. Son expression est donnée par :

$$i = \frac{\Delta Q}{4L_1 + L_2 + L_{Cr}} \quad (\text{III-27})$$

Avec  $\Delta Q = k.M$ ,  $M$  étant l'aimantation du matériau. Lorsque le courant est supérieur au courant critique de la jonction Josephson, la boucle de SQUID laisse alors pénétrer un flux magnétique proportionnel à ce courant  $i$ , grâce à l'inductance  $M_1$ . La deuxième inductance  $M_2$  couple ensuite la boucle avec le circuit amplificateur qui détecte une première variation de flux. Le circuit de contre-réaction injecte enfin un courant  $i_{cr}$  tel que la variation de flux

totale détectée par la suite soit nulle. Le système fonctionne alors en mode verrouillage de flux :

$$\Delta Q = M_1 (i + i_{Cr}) = 0 \quad (\text{III-28})$$

La mesure du courant de contre-réaction permet de connaître la variation de flux qui est proportionnelle au courant  $i$  et à l'aimantation  $M$  du matériau. L'échantillon est placé dans une enceinte cryogénique, dont la température est réglée avec précision. L'ensemble des conditions expérimentales étant alors contrôlable, il est possible de réaliser le relevé des variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur appliqué et de la température [14].



**Références:**

- [1] M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev B 16, 3556 (1977).
- [2] G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik 43, 773. 1927: 45, 442.1927.
- [3] G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [4] C.V. Raman et K.S. Krishnan, Nature 121/3048, 501 (1928).
- [5] W.H.Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer,2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [6] S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2<sup>nd</sup> ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [7] H.M.Zhong, J.B.Wang, X.S.Chen, Z.F.Li, W.L.Xu and W.Lu, J.Appl.Phys.99 (2006) 103905
- [8] N.O.Dantas, I.Damigo, F.Qu, J.F.R.Cunha, R.S.Silva, K.L.Miranda et al, J.Noncryst.Solids 354 (2008) 4827.
- [9] R.Cusco, E.Alarcon-Liado, E.J.Ibanez, L.Artns, J. Jimenez, B.G.Wang, Phys.Rev.B 75 (2007) 165202
- [10] J. Abelson et G. de Rosny, J. Phys (Paris) 44, 993 (1983).
- [11] R.Swanepoel, « Determiation of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum.,: 16, 1214 (1983).
- [12] G. Golan, A. Axelevitch\_, B. Gorenstein, V. Manevych. Microelectronics Journal, 37, 910–915 (2006).
- [13] F. Urbach, Phys. Rev, 92 (1953) 1324.
- [14] M. Arnaud HILLION « Étude des propriétés magnétiques d’assemblées de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu », thèse de doctorat, universite claud bernard lyon 1, 5 Octobre 2012.

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

*« Si tu vois quelqu'un répondre à toutes les questions qu'on lui pose, exprimant toutes ses expériences, mentionnant tout ce qu'il a appris, conclus de là qu'il existe chez lui une certaine dose d'ignorance. »*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

## **Partie 01**

***Effet du dopage du ZnO par le Cobalt***

***IV-P1-Introduction:***

Nous rappelons que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à gap direct avec une structure cristalline würtzite. Son large gap énergétique de l'ordre de 3.37 eV et sa large énergie de liaison de son exciton de 60 meV à température ambiante, le destinent comme un candidat potentiel pour des applications dans des dispositifs en optoélectronique des ultra-violets (UV), diodes électroluminescentes, électronique transparente, laser, et les photo-détecteurs [1-5]. Récemment, le ferromagnétisme à température ambiante (RTFM), la transparence dans la région du visible et la piézoélectricité ont généré auprès de la communauté scientifique mondiale un grand intérêt pour les applications du ZnO dans les transistors à spin et les diodes électroluminescentes à spin polarisé (spin-polarized light-emitting diodes) [6-9]. En particulier, la présence du ferromagnétisme à température ambiante (RTFM) dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) prédit par Dietl *et al.* [10]. Parmi les DMS, les composés à base de ZnO ont suscité une grande attention depuis qu'il était possible de les rendre ferromagnétique (FM) en les dopant par les métaux de transitions [10-12]. Depuis qu'il a été démontré que le cobalt magnétique est hautement soluble dans la matrice de l'oxyde de zinc, les systèmes ZnO:Co sont devenues les semi-conducteurs magnétiques dilués les plus étudiés pour des applications qui requièrent un ferromagnétisme proche de la température ambiante (ferromagnetism near room temperature RTFM) [13]. Plusieurs études théoriques utilisant la DFT [12, 11], et d'autres expérimentales [14, 15] ont montré que le ZnO dopé cobalt de type n posséderait un ferromagnétisme à température ambiante (RTFM) [16]. Il y a lieu de noter que le ferromagnétisme à température ambiante dans le ZnO est actuellement sujet à débats [4]. Récemment des études par la spectroscopie de spin muon (muon spin spectroscopy), suggèrent qu'il pourrait avoir un effet extrinsèque principalement due à la morphologie des grains (texturés/granulaires) des films minces [17].

***IV-P1-1-Rappels sur la préparation des échantillons et les techniques de caractérisations :***

Comme nous l'avons expliqué en introduction de cette thèse, notre travail viens expliquer et/ou apporté plus de lumière sur l'évolution des propriétés structurales, optiques et magnétiques des films minces et poudres nanostructurées de ZnO dopé cobalt (Co), déposés par spray pyrolyse ultrasonique (USP).

Les films de ZnO purs et dopés cobalt ont été co-déposés sur des substrats de verre ordinaire et du silicium avec une orientation cristallographique (100) à pression atmosphérique ordinaire. La solution de départ est composée de la masse équivalente

de 0.3 Mol/L d'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) qui est dissout dans du méthanol. Le choix du méthanol comme solvant a été dicté pour sa volatilité et la transformation rapide des fines gouttelettes du précurseur en une vapeur. Afin de stabiliser la solution atomiser et éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc, quelques gouttes d'acide HCl ont été rajouté. L'acidité des solutions était autour  $\text{pH}=5$ . Le chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) a été utilisé comme source de dopage au cobalt. Les pourcentages du dopage des solutions de départ sont  $[\text{Co}/\text{Zn}] = 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11$  et  $15 \text{ at\%}$ . La température des substrats a été fixée à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le temps de dépôt est d'une heure. Afin d'avoir une solution homogène et claire, nous l'avons chauffé sous agitation à  $60^\circ\text{C}$  durant 2 heures. Un cylindre en céramique de diamètre de 10 cm a été utilisé comme chambre de dépôt. La distance entre les substrats et le bec de spray a été fixée à 5.5 cm, le débit du gaz porteur était de 0.26 l/min et la fréquence des ultrasons était de 45 KHz. Concernant la préparation des poudres nanostructurées, nous avons chauffé dans une première étape les solutions de départ à une température de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  qui est suffisante pour la condensation de la solution. Dans la deuxième étape, les produits obtenues ont été lavé avec de l'eau distillé et chauffé à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  à plusieurs reprise et par la suite, nous les avons chauffé jusqu'à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un pas de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{heure}$ .

En 1962, Lang a proposé une corrélation entre la prédiction du diamètre des gouttelettes  $d_p$  ( $\mu\text{m}$ ), produite par l'atomisation ultrasonique, qui est principalement basée sur la fréquence  $f$  (KHz), la tension de surface de la solution  $\sigma$  ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) et la densité  $\rho$  ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ ) donnée par la relation (1) ; [33-36]:

$$d_p = 0,34 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{IV-1})$$

Cette équation est applicable seulement quand il n'y a pas d'effet de la viscosité de la solution et le débit du gaz porteur sur la taille des gouttelettes. Cependant, ces paramètres ont été prouvés pour être très importants dans la pulvérisation ultrasonique. Dans notre cas, la valeur calculée de  $d_p$  est autour  $20 \mu\text{m}$  pour une tension de surface du mélange d'acétate de zinc + méthanol égale à  $29,63 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , sa densité est de l'ordre de  $885 \text{ kg} / \text{m}^3$  et une fréquence ultrasonique de 45 KHz.

Les épaisseurs des films de ZnO purs et dopés ont été mesurées par un profilomètre Dektak III stylus (Sloan technology). Ces épaisseurs varient entre 700 et 1000 nm. Nous avons utilisé un Microscopie Electronique à Balayage (FE-SEM) (Joel JSM6301F, 15 kV) pour observer la morphologie des surfaces et afin d'obtenir des informations sur la

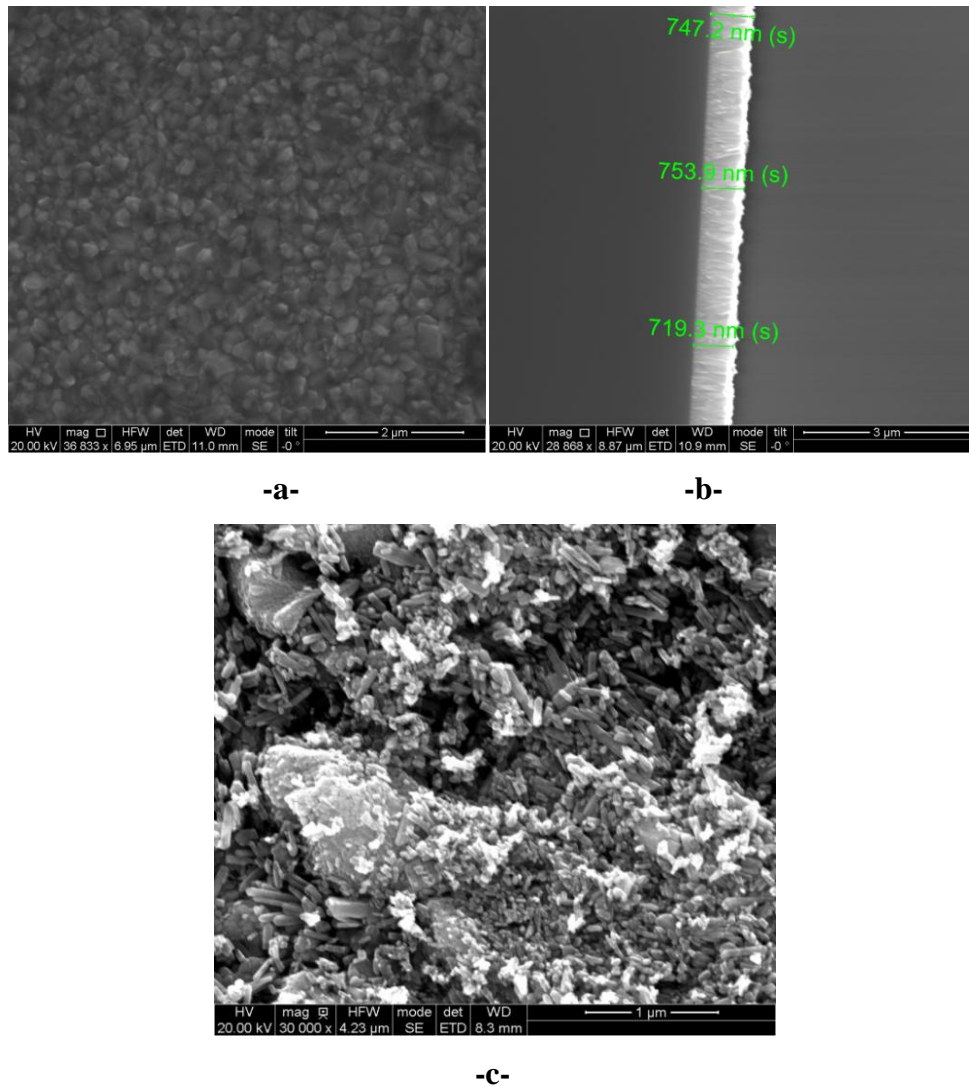
stoichiometrie de nos échantillons ; nous avons utilisé la spectroscopie de diffraction des rayons X dispersive (EDX) (Oxford INCA 350 Energie à 15 kV).

Les échantillons de ZnO pur et dopés Co ont été étudiés par spectroscopie de diffusion Raman [18-22] afin de recueillir des informations sur la microstructure, la morphologie et la composition chimique. Nous avons utilisé un spectrophotomètre JobinYvon T6400 micro-Raman équipé par laser Ar<sup>+</sup> avec une longueur d'onde d'excitation égale à 514.5 nm et afin d'éliminer tout risque de cristallisation induite par la puissance du laser durant les mesures nous avons réglé la puissance à 40 mW. Les résultats ont révélé que les spectres d'excitation non- résonants Raman suivent les règles de sélections de symétrie caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO [19, 20]. Par ailleurs, ces résultats ont révélé une forte dépendance sur la nature et la concentration des impuretés présente dans nos échantillons de ZnO :Co [21, 23]. Certaines caractéristiques des spectres de diffusion Raman trouvées peuvent être reliées aux modes de vibration des impuretés locales [24, 25], quant à d'autres sont due aux défauts du réseau cristallin induits par les impuretés ou bien des changements structuraux [26]. Notons que les phases secondaires ou la taille de cristallites présentes dans les matériaux de ZnO sont aussi responsable de ces particularités de ces spectres [27]. Nous avons également utilisé la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour avoir des renseignements spécifiques sur la structure moléculaire, les liaisons chimiques et l'environnement moléculaire de nos films de ZnO :Co. La diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur un diffractomètre (DISCOVER Bruker D4 endeavor) en configuration 2 $\theta$  entre 10° et 80°. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin de suivre l'évolution des propriétés structurales de notre matériaux tout en l'incorporant avec du cobalt. Finalement, nous avons utilisé le SQUID (superconducting quantum interference device) MPMS2 par une configuration quantique (Quantum Design) pour les mesures magnétiques effectués sur nos échantillons.

#### **IV-P1-2-Résultats et discussion**

##### ***IV-P1-2-a- Résultats de microscopie électronique à balayage et l'EDAX :***

La figure IV-P1-1-a, représente l'image montrant la morphologie de la surface d'un de nos films nanostructurés de ZnO dopé cobalt avec un taux de dopage de 9 at% déposé sur un substrat de silicium. Nous remarquons des nanostructures de tailles uniformes avec une distribution homogène.



**Figure IV-P1-1 : Images typiques obtenue par MEB de l'échantillon de ZnO:Co avec un taux de cobalt de 9 at% (a); en coupe transversal (b) et celle de la poudre nanostructurée.**

La section transversale du même échantillon représentée sur figure IV-P1-1-b, montre clairement une croissance colonnaire et elle met en évidence l'épaisseur du film qui est autour de 750 nm. Nous pouvons aussi voir clairement sur la micrographie (MEB) sur la figure IV-P1-1-c, que la poudre nanostructurée obtenue à partir de la solution de départ utilisée pour la croissance des mêmes couches minces est composée par des nanostructures ressemblant à des nano-bâtes (nanorods) ou des cylindres pleins, avec des longueurs variant de 100 à 300 nm.

Comparé aux méthodes chimiques humides à basse température utilisées pour la croissance des films minces nanostructurés, la texture et la bonne qualité morphologique des couches minces de ZnO :Co obtenue par spray, confirment que les dépôts par spray nous permettent de faire croître des nanostructures de bonnes qualités cristallines [37, 38].

Les films de ZnO déposés sur les substrats de silicium, le cobalt est détecté par les mesures EDAX. L'analyse EDAX montre que le taux d'incorporation du Co est égal à la concentration dans la solution de départ et nous pouvons aussi observer la dominance de l'oxygène dans tous les couches minces exhibant une stoechiométrie riche en oxygène (figure IV-P1-2 -a). Un exemple typique d'un spectre EDAX de ZnO : Co de l'échantillon déposé avec un taux en cobalt de 9 at%. Avec l'analyse élémentaire de la composition chimique représenté sur la figure IV-P1-2-b, confirme la présence du cobalt dans nos films, avec un pourcentage atomique égale au taux de dopage.

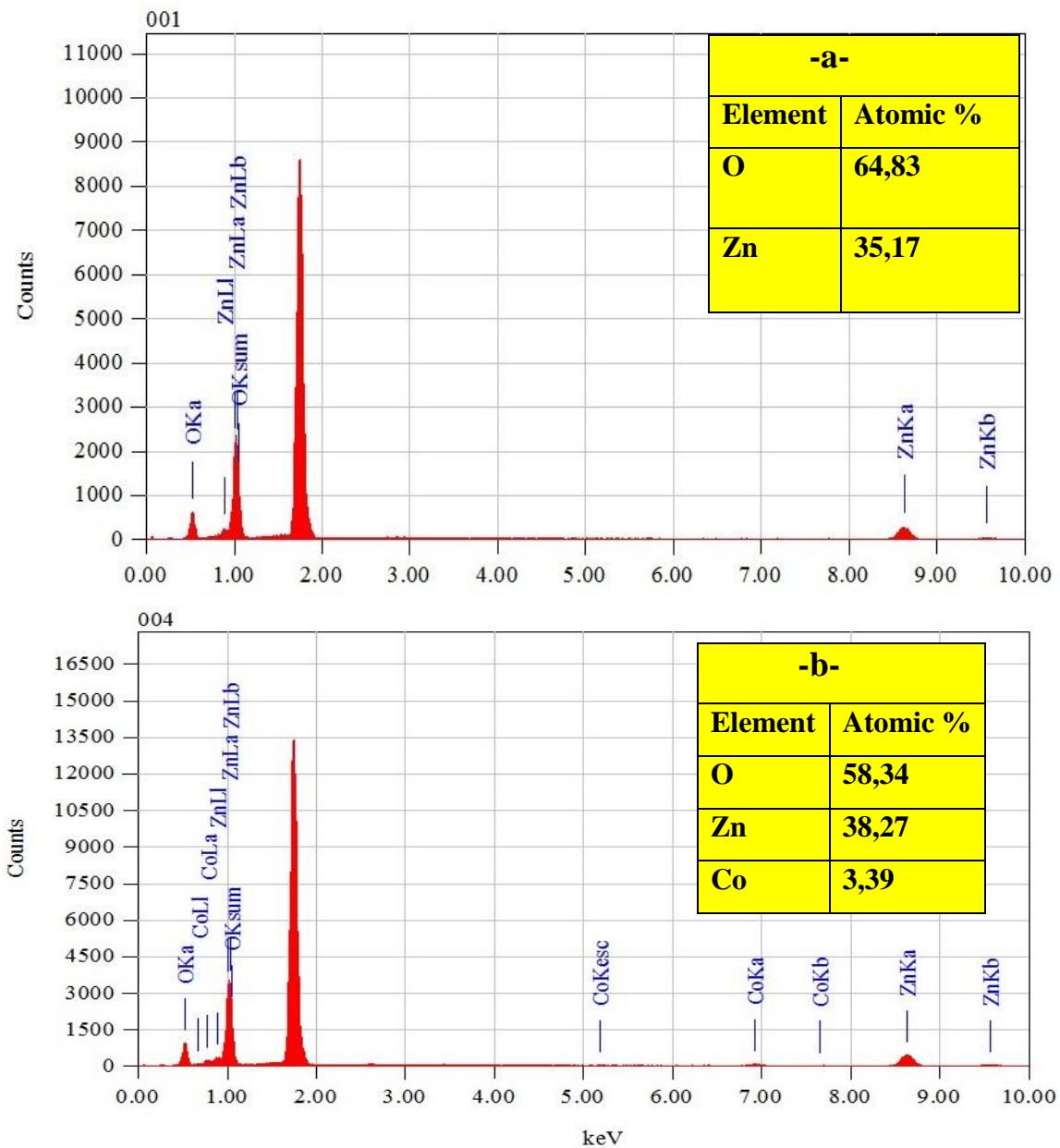
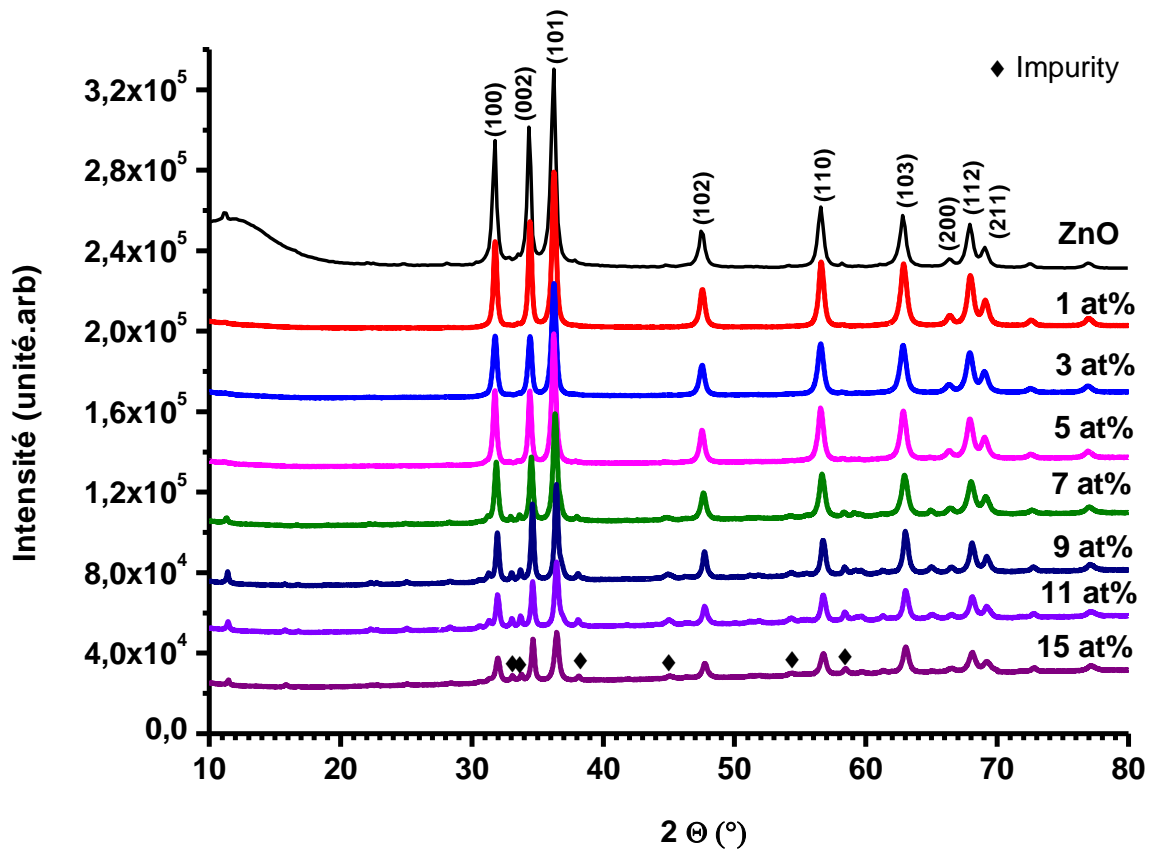


Figure IV-2 : Spectres EDAX de la couche mince de ZnO pur (a) et dope cobalt à 9 at% (b).



## IV-P1-2-b- Résultats des mesures par la diffraction des rayons X (DRX):

Les spectres de diffraction des rayons X des poudres nanostructurés de ZnO pur et dopés cobalt sont représentés sur la figure IV-P1-3.



*Figure IV-P1-3: Spectres de diffraction des rayons X obtenus sur nos échantillons avec différents taux de dopage.*

Les spectres de DRX de nos échantillons de ZnO pur et dopés Co avec différents taux de dopage révèlent une phase unique dominante de la structure hexagonale wurtzite du ZnO. Al-Hardan *et al*, considèrent que le plan (002) est le plus stable énergétiquement avec un minimum d'énergie libre de la structure wurtzite du ZnO [39]. Cependant, les pics caractéristiques avec des intensités élevées correspondent aux plans (100), (002), (101) et avec des intensités faibles à ceux des plans (102), (110), (103), (200), (112) et (201) montrent que les échantillons juste déposés sont indexés à la structure cristalline hexagonale wurtzite (groupe d'espace  $P63mc$  attribué au ZnO).

Nous pouvons observer sur la figure IV-P1-3 que pour les faibles dopages en cobalt ( $C_{Co} \leq 5$  at%), les pics de diffraction sont intenses indiquant bien que ces échantillons sont

hautement cristallin, et nous remarquons aussi l'absence de pics secondaires montrant bien leur pureté de phase ; d'où les impuretés comme le cobalt métallique, les oxydes de cobalt et d'autres composants n'ont pas été détectés. Par ailleurs, en élevant le taux de dopage au cobalt, très faibles signatures liées peut être dues aux impuretés telles que le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et le  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  (à la limite de détection) dans les spectres de la diffraction des rayons X à un taux de dopage supérieur à 5 at%. J. Fu *et al* [40], ont trouvé les mêmes extra pics dans des nanostructures de ZnO dopé Co synthétisés par la méthode hydrothermale. Ils les ont attribué à la phase d'impureté  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Nous avons évalué la taille des cristallites à partir des spectres DRX en utilisant la relation de Scherer :

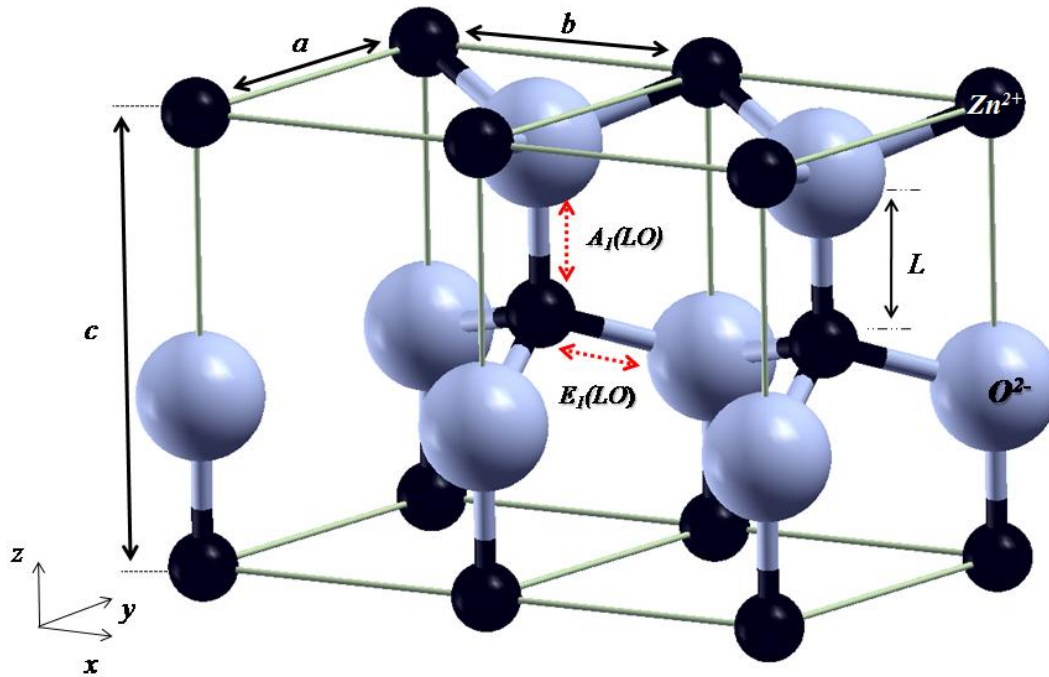
$$D = \frac{C\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{IV-2})$$

$\lambda$  est la longueur d'onde de la  $\text{CuK}\alpha = 0.154$  nm, C est un facteur correcteur pris égale à 0.94, B est la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) (en radian) et  $\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg.

Nous avons aussi calculé les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , en utilisant les relations suivantes (Figure IV-P1-4):

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

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



*Figure IV-P1-4 : Schéma de la cellule élémentaire de la structure wurtzite du ZnO.  $L$  est la longueur de liaison de Zn-O. Les modes de vibrations  $E_1(LO)$  et  $A_1(LO)$  sont le long de l'axe "c" et le plan a-b plane respectivement.*

Les valeurs calculées ont été évaluées à l'exactitude de l'ordre de  $0.004 \text{ \AA}$ , et elles sont résumées sur le tableau I. Il a été aussi observé que les variations relatives dans le déplacement, l'intensité et l'élargissement des pics de diffraction obtenue avec l'accroissement du taux de dopage au cobalt peut aussi être lié au micro-stress qui est due aux imperfections dans la structure cristalline, incluant les vides (les cacunes), les interstitiels, les défauts d'entassement ou d'empilement, etc. L'état de stress dans nos films est indiqué par le léger déplacement des pics de DRX vers les grands angles avec l'accroissement du taux de dopage au Co. Nous pouvons estimer le micro-stress ou micro-contraintes en utilisant la relation [42]:

$$\sigma = -233 \times 10^9 \left( \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \right) \quad (\text{Pa}) \quad (\text{IV-5})$$

Où  $c_{film}$  est la constant de réseau du film et  $c_{bulk}$  celle sans contrainte [JCPDS#79-2205]. Les valeurs calculées sont résumées sur le Tableau I.

Echantillons C <sub>Co</sub> (at%)	(hkl)	2θ position du pic (°)	FWHM (°)	Le volume V (Å <sup>3</sup> )	La taille des Cristallite (nm)	d <sub>hkl</sub> (Å)	Constantes (Å)		Micro- stress (x10 <sup>9</sup> MPa)	Longueur Zn-O L (Å)
							a	c		
0	(100)	31.74	0.36		27.0	2.81	3.249	5.207	0.0004	1.977
	(002)	34.38	0.26	47.63	37.7	2.60				
	(101)	36.22	0.36		28.5	2.47				
1	(100)	31.80	0.35		27.5	2.81	3.247	5.201	0.273	1.976
	(002)	34.45	0.33	47.50	30.2	2.60				
	(101)	36.28	0.39		25.8	2.47				
3	(100)	31.76	0.39		24.5	2.81	3.249	5.205	0.094	1.977
	(002)	34.41	0.36	47.59	27.3	2.60				
	(101)	36.24	0.42		24.0	2.47				
5	(100)	31.79	0.35		27.7	2.81	3.250	5.204	0.140	1.977
	(002)	34.45	0.33	47.61	30.0	2.60				
	(101)	36.27	0.41		25.0	2.47				
7	(100)	31.86	0.32		29.7	2.80	3.243	5.192	0.675	1.9732
	(002)	34.53	0.32	47.31	30.6	2.59				
	(101)	36.35	0.42		24.4	2.46				
9	(100)	31.95	0.29		33.5	2.79	3.238	5.179	1.257	1.969
	(002)	34.62	0.26	47.04	38.6	2.58				
	(101)	36.43	0.35		29.5	2.46				
11	(100)	31.97	0.30		31.9	2.79	3.237	5.177	1.347	1.969
	(002)	34.64	0.29	47.00	34.1	2.58				
	(101)	36.45	0.38		26.9	2.46				
15	(100)	31.99	0.35		27.7	2.79	3.237	5.174	1.481	1.968
	(002)	34.66	0.29	46.95	33.9	2.58				
	(101)	36.47	0.39		26.3	2.46				

Tableau I: Les valeurs de : Paramètre de maille, volume, taille des cristallites calculées à partir des pics de DRX (100), (002) et (101), le micro-stress et la longueur de la liaison Zn-O.

Le signe positif des contraintes (micro-stress) de tous les films suggèrent que les cristallites sont à l'état de compression ; c'est-à-dire la compression de la maille élémentaire. La variation du micro-stress est représentée sur la figure IV-P1-5.

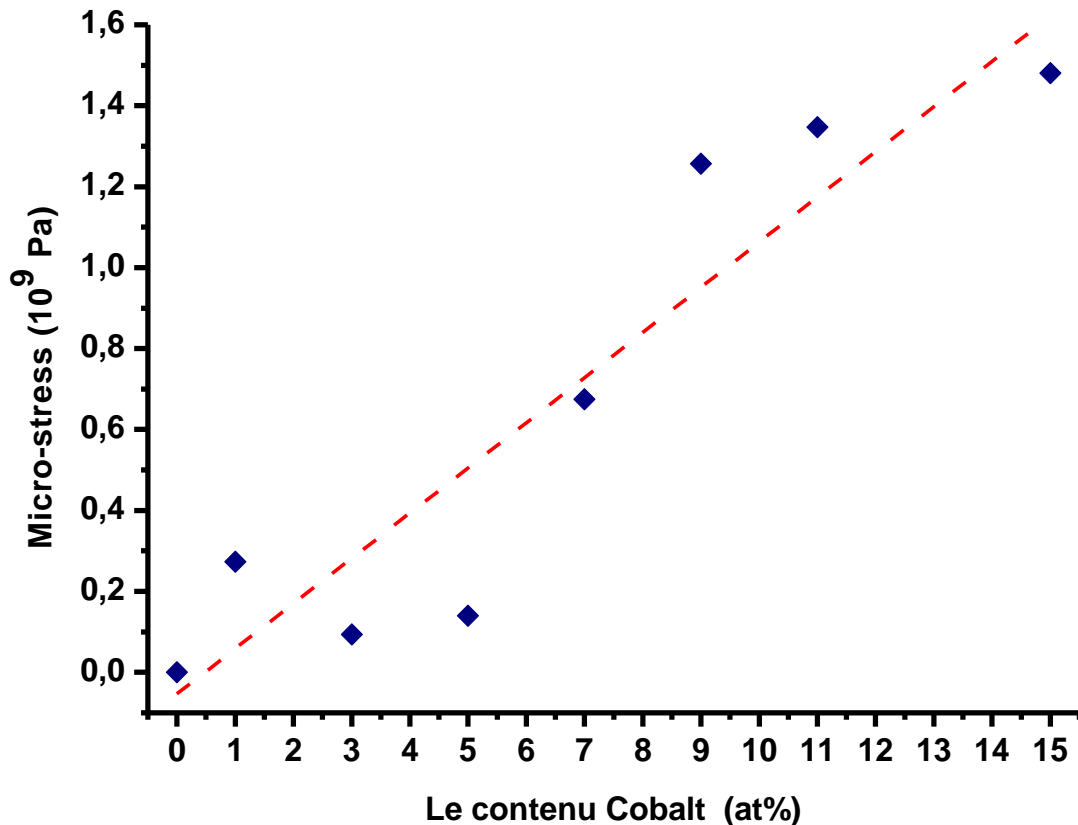
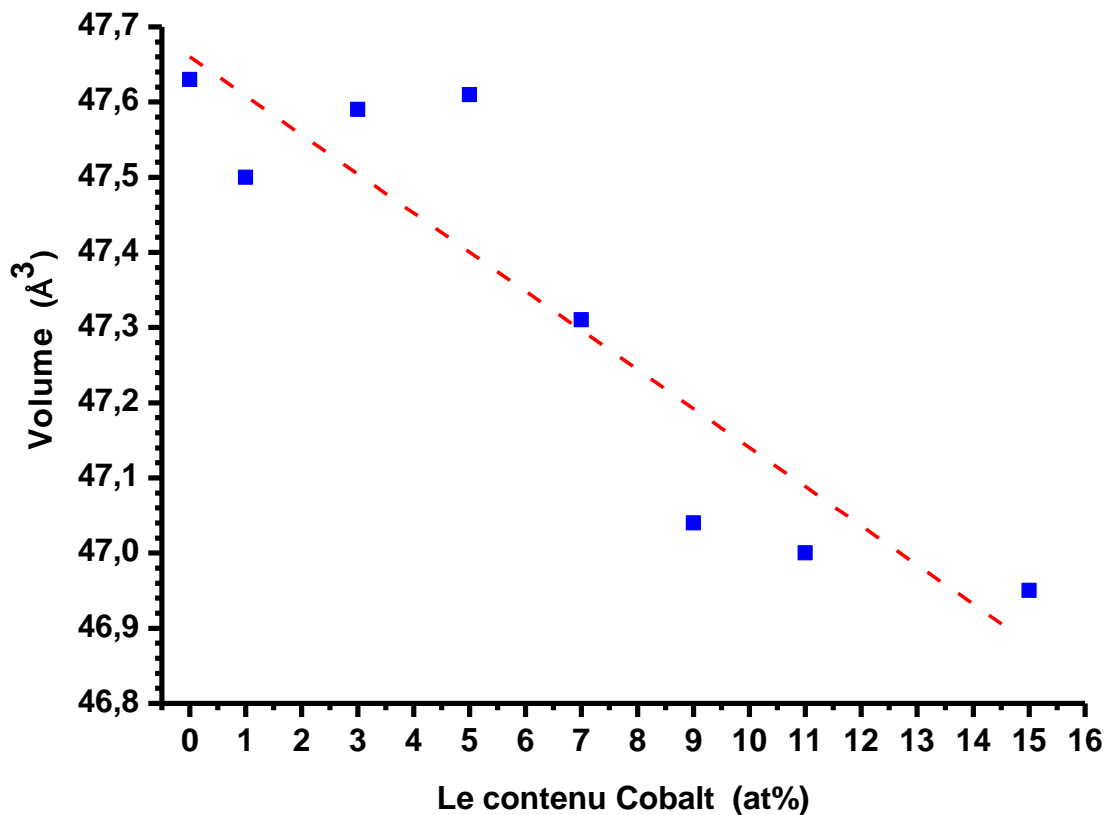


Figure IV-P1-5 : La variation du micro-stress avec les différents taux de dopage en cobalt.

Nous avons démontré que les paramètres de maille élémentaire de la matrice hôte du ZnO décroissent légèrement avec l'augmentation du contenu en cobalt dans les échantillons; laissant entendre qu'une grande partie des ions de Co ( $\text{Co}^{2+}$ ) avec un petit rayon ionique d'une valeur de  $0,72 \text{ \AA}$  remplace les ions de zinc ayant un rayon ionique de  $0,74 \text{ \AA}$  dans le réseau cristallin de ZnO, sans changer sa structure cristalline würtzite [43]. A partir du tableau I, nous notons aussi que le volume de la cellule élémentaire décroît avec le taux de dopage en Co, cette variation est représentée sur la figure IV-P1-6. Nous pouvons attribuer cette variation dans le volume de la maille élémentaire à l'évolution des plans cristallins dans les différentes directions, suggérant une distribution globale de l'énergie libre de surface qui est minimale [44].



*Figure IV-P1-6 : Variation du volume de la maille élémentaire en fonction du taux de dopage en cobalt.*

Ce phénomène de compression de la structure de nos films nanostructures de ZnO:Co a été aussi observé par Lim *et al* [45]. A partir des tableaux établis par Shanon *et al* [46], la coordination quadruplée du rayon ionique de  $\text{Co}^{2+}$  est légèrement inférieure à celle du  $\text{Zn}^{2+}$  ce qui conduit à une large solubilité des ions de cobalt dans la matrice de ZnO. La taille des cristallites varient de 27 à 38 nm dépendants directement des axes cristallographiques et du taux de dopage en cobalt et indirectement à la vitesse du spray, la température du substrat, l'environnement de la croissance, la concentration de la solution de départ [47,48]. D'autres groupes de recherche ont aussi reporté le même comportement concernant les changements dans les paramètres de maille causé par le dopage de l'oxyde de zinc par les métaux de transitions [49-51]. Par ailleurs, ces résultats suggèrent aussi que nous n'avons pas de petites proportions de  $\text{Co}^{2+}$  dans des positions interstitiels qui induisent une augmentation dans les paramètres de maille, c'est-à-dire l'augmentation du volume de la maille élémentaire,

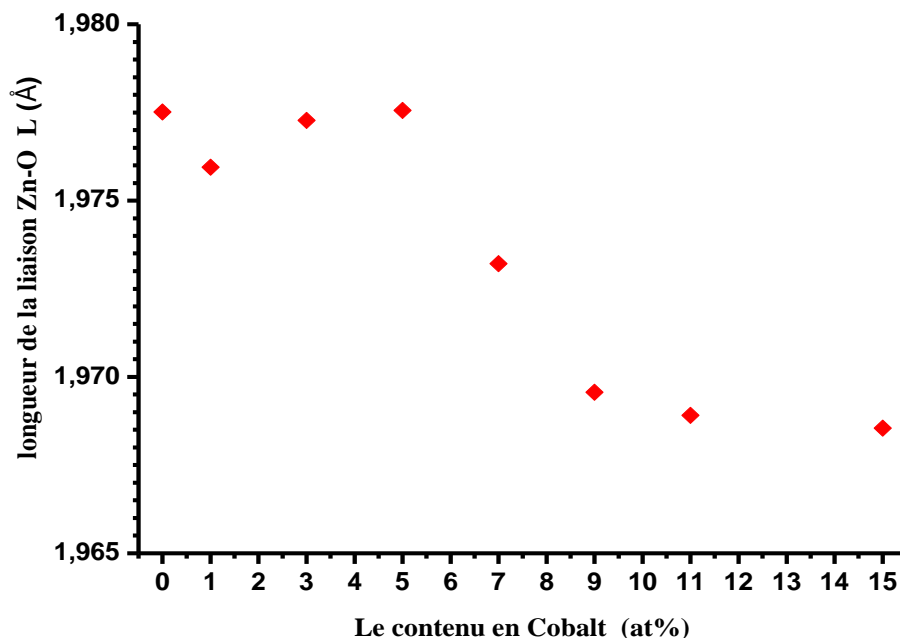
puisque une telle insertion est observée pour le numéro de coordination qui est plus élevé pour  $\text{Co}^{2+}$  associé à un plus grand rayon ionique [52-54].

Afin de calculer la longueur de liaison ( $L$ ) entre le plus proche voisin ou bien la longueur de liaison Zn-O, nous avons utilisé la relation suivante [55]:

$$L = \sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (\text{Å}) \quad (\text{IV-6})$$

Où  $a$ ,  $c$  sont les paramètres de maille et  $u$  est le paramètre de position de la structure wurtzite de ZnO.  $u$  est une valeur de la mesure du déplacement d'un atome par rapport au plus proche voisin le long de l'axe "c". Nous avons résumé les valeurs calculées de  $L$  sur le tableau I et nous avons présenté sa variation en fonction du contenu en cobalt sur la figure IV-P1-7.

Le sub-réseau (ou sous-réseau) dans un cristal réel de ZnO possède quatre atomes par cellule unitaire, et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de zinc, et vice-versa, qui sont positionnés aux frontières du tétraèdre. La structure hexagonale dévie de l'arrangement idéal, par le changement de la valeur de  $u$  ou par  $c/a$  qui est le rapport des deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ . Il a eu plusieurs études par des mesures expérimentales et des calculs théoriques afin de déterminer les paramètres de maille du réseau de ZnO [55,56].



*Figure IV-P1-7: Décroissance de la longueur de liaison Zn-O en fonction du contenu en cobalt.*

Dans ces études, la variation du paramètre  $u$  et le rapport  $c/a$  est entre 0.383 et 0.3856 Å et de 1.593 à 1.6035 Å, respectivement. Cependant, les valeurs du rapport  $c/a$  observés expérimentalement sont inférieures à ceux du cas idéal [57-59]. L'écart trouvé entre ces valeurs et le cas idéal du réseau cristallin würtzite est due probablement à la stabilité du réseau et son ionicité.

Nos valeurs calculées de la longueur  $L$  de liaison Zn-O sont en bon accord avec ceux de la cellule élémentaire et nous remarquons une légère diminution de  $L$  avec l'augmentation du contenu en cobalt confirmant ainsi les résultats déjà cités avant. De plus, il est connu que le rayon ionique de  $O^{2-}$  est d'une valeur de 1.21 Å, et le celui de  $Zn^{2+}$  est d'une valeur 0.74 Å. Par conséquent, la longueur de la liaison Zn-O est de 1.95 Å. Les valeurs obtenues sont légèrement supérieure suggérant la présence de défauts de structure, spécialement les lacunes dues aux atomes de l'oxygène.

**IV-P1-2-c- Résultats des mesures de la spectroscopie de diffusion Raman:**

La structure hexagonale de ZnO appartient au groupe d'espace  $P63mc (C_{6v}^4)$  avec deux unités de formule dans la cellule primitive. Les phonons optiques au centre de la zone  $\Gamma$ , appartiennent à la représentation irréductible [60]:

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \tag{IV-7}$$

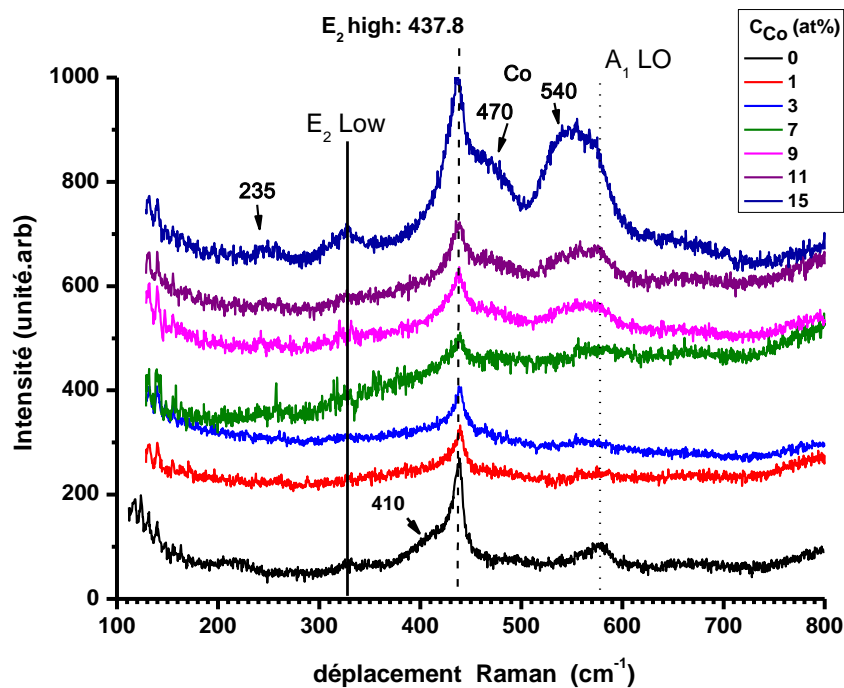
Où les modes de vibrations symétriques;  $A_1$ ,  $E_1$  et  $E_2$  sont actifs en Raman et  $A_1$ ,  $E_1$  sont actifs en infrarouge. Les modes polaires  $A_1$  et  $E_1$  s'éclatant en phonons transversal optique (TO) et en phonons longitudinal optique (LO). Les modes  $B_1$  sont inactifs en Raman. Nous avons inscrit sur le tableau II, les fréquences avec les symétries des pics Raman dans le ZnO pur et massif [61, 62].

Les modes de vibration	Première order	Deuxième order
	Frequence (cm <sup>-1</sup> )	
<b>E<sub>2</sub> (low)</b>	<b>102</b>	<b>208</b>
<b>A<sub>1</sub> (TO)</b>	<b>379</b>	<b>334</b>
<b>E<sub>1</sub> (TO)</b>	<b>410</b>	<b>540-670</b>
<b>E<sub>2</sub> (high)</b>	<b>439</b>	<b>986</b>
<b>A<sub>1</sub> (LO)</b>	<b>574</b>	<b>1050</b>
<b>E<sub>1</sub> (LO)</b>	<b>591</b>	<b>1084-1149</b>

Tableau II: Les valeurs des signatures Raman du ZnO pur et massif.



La spectroscopie de diffusion Raman peut être aussi utilisée pour estimer le degré de désordre dans la structure cristalline étudiée. Le désordre structural se manifeste dans la largeur et l'asymétrie du pic lié au pic  $E_2$ . Par ailleurs, cette largeur est corrélée à la variation du stress (contraintes) résiduel, aux dommages structuraux, les impuretés et les défauts. La fonction de corrélation spatiale des phonons dans un cristal parfait, est infinie et résulte en un moment  $q = 0$  à partir des règles de sélection de la diffusion Raman [63]. Cependant la symétrie est détruite par n'importe quel désordre structural dans les matériaux et peut résulter dans la destruction des règles de sélection menant à la longueur de corrélation finie des phonons. Les spectres Raman des films minces de ZnO:Co sont représentés sur la figure IV-P1-8.



*Figure IV-P1-8: Spectres Raman des films de ZnO:Co déposés sur les substrats de verre avec les différents taux de dopage.*

Nous pouvons observer que les spectres exhibent cinq bandes permises par les règles de sélection de symétrie caractéristiques de la structure cristalline hexagonale wurtzite [19,20].

Les résultats suggèrent que les spectres Raman des échantillons pur et dopé Co présentent les signatures caractéristiques des modes de vibrations de l'oxyde de zinc massif ; qui sont localisées autour de 332, 410, 437, 581, et 670  $\text{cm}^{-1}$ , comme il a été indiqué sur le tableau II, et qui sont le mode non polaire  $E_2$  (high) et le mode de phonons  $E_2$  (low), les phonons  $A_1$  (LO) et les phonons transversal optique  $E_1$  (TO). Le mode  $E_1$  (LO) autour

de  $584\text{ cm}^{-1}$  sur la plage  $587\text{-}591\text{ cm}^{-1}$ , ne peuvent pas être observé dans la configuration rétrodiffusion « Backscattering » géométrie comme mode de dipôle permis [20, 64]. Comparé avec le film de ZnO pur, nous observons l'apparition de modes de vibrations additionnels autour de  $235$ ,  $470$  et  $540\text{ cm}^{-1}$  pour les films dopé cobalt et cela ne pourra être interpréter que par l'effet du cobalt sur la structure du ZnO.

La présence du large pic à  $332\text{ cm}^{-1}$ , du ZnO pur sur le spectre Raman est attribuée au processus Raman de second ordre impliquant les phonons acoustique. La présence de ce pic est une bonne indication de la qualité cristalline de nos films. La caractéristique importante à  $437\text{ cm}^{-1}$  lié au mode de phonons optiques non polaires  $E_2$ , est présente dans les films pur et dopé cobalt avec pratiquement la même forme. Les valeurs du mode  $E_2$  sur le tableau III sont déplacées vers les hautes fréquences en augmentant le taux de dopage en cobalt sauf pour celui avec le contenu en cobalt de 15 at%. Nous avons lié ce phénomène à la technique de dépôt utilisée, puisque la méthode et les conditions de dépôt ont un effet sur toutes les propriétés physico-chimiques des matériaux.

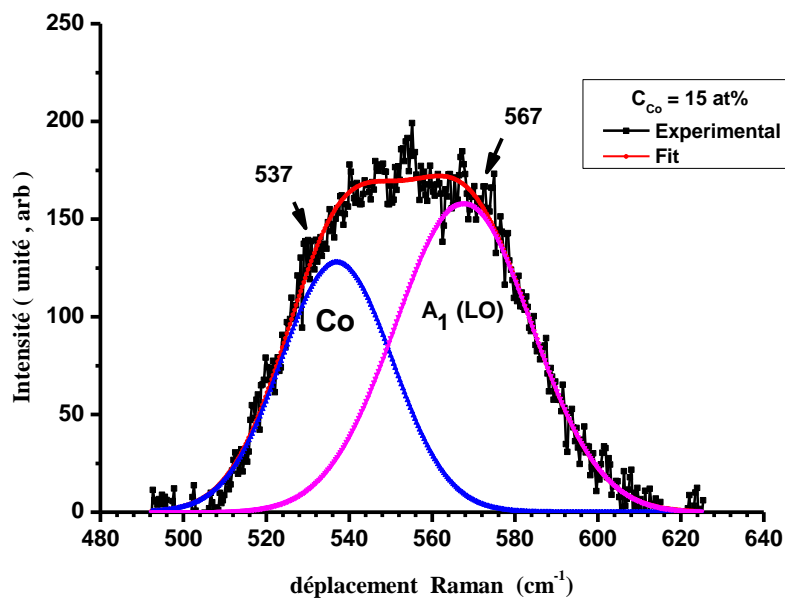
La présence du mode lié au cobalt autour de  $540\text{ cm}^{-1}$  est apparente sur tous les spectres Raman de nos films. Nous devons noter cependant que dans nos films déposés par SPU, ce mode de vibration apparait uniquement quand les atomes de cobalt sont présent et sont intensité s'accroît avec l'augmentation du taux de dopage en Co [65, 66]. Nous croyons que c'est une bonne indication que les atomes de cobalt se substituent à ceux du zinc dans les sites du réseau cristallin et les modes à  $470$  et  $540\text{ cm}^{-1}$  sont reliés aux vibrations locales concernant l'atome de cobalt. En effet, le rayon ionique de  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.72\text{ \AA}$ ) est légèrement inférieur à celui du  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74\text{ \AA}$ ) et plus petit que celui d' $\text{O}^{2-}$  ( $1.21\text{ \AA}$ ). Par ailleurs, des modes Raman similaires à des fréquences près de  $530\text{ cm}^{-1}$  ont été reportés pour des échantillons de ZnO ne contenant pas du Co [64, 26], d'où nous ne pouvons pas exclure que le mode à  $524\text{ cm}^{-1}$  soit lié indirectement à la présence du Co dans les échantillons ; ou il pourrait être associé aux défauts induits par le dopage dans la matrice hôte du ZnO [26]. Plus encore, ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats rapports par d'autres groupes de recherché [67, 68, 26] sur les alliages  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ; Ils ont mis en évidence un mode additionnel à  $530\text{ cm}^{-1}$ , qui est due aux défauts des donneurs peu profonds se liant sur les sites tétraédrique du Co.

$C_{Co}$ (at%)	La position $E_2$ (high) ( $cm^{-1}$ )	La Position ( $cm^{-1}$ ) A1(LO)	FWHM ( $cm^{-1}$ )
		<b>Déplacement du Co</b>	
		<b>580.5</b>	<b>23.87</b>
<b>0</b>	<b>437.8</b>	-----	-----
		<b>557.56</b>	<b>9.581</b>
<b>1</b>	<b>438.2</b>	<b>578.27</b>	<b>24.83</b>
		<b>554.38</b>	<b>13.66</b>
<b>3</b>	<b>438.2</b>	<b>573.35</b>	<b>26.42</b>
		<b>554.36</b>	<b>14.74</b>
<b>5</b>	<b>438.2</b>	<b>572.7</b>	<b>26.64</b>
		<b>549</b>	<b>26.2</b>
<b>7</b>	<b>438.2</b>	<b>571.39</b>	<b>31.01</b>
		<b>542.6</b>	<b>29.5</b>
<b>9</b>	<b>438.2</b>	<b>571.5</b>	<b>33.4</b>
		<b>540.62</b>	<b>29.73</b>
<b>11</b>	<b>438.2</b>	<b>571</b>	<b>36</b>
		<b>537.01</b>	<b>31.64</b>
<b>15</b>	<b>436.8</b>	<b>567.58</b>	<b>38.67</b>

**Tableau III: Valeurs de la position  $E_2$  (high), des fréquences et la largeur à mi-hauteur (FWHM) calculée, à partir du fit du mode  $A_1$  (LO) et la contribution du cobalt.**

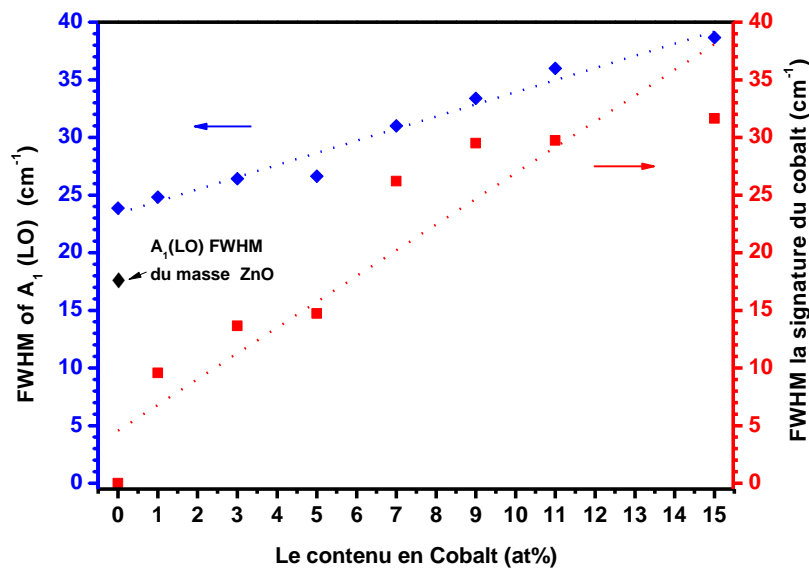
Nous avons quantifié la variation des deux modes  $A_1$  (LO) et  $540\text{ cm}^{-1}$ , en déconvoluant le large bande en deux Gaussiennes (le choix des Gaussiennes est dicté par l'asymétrie et l'élargissement des pics Raman). Le tableau III résume les valeurs des fits détaillés de la large bande entre  $460$  et  $640\text{ cm}^{-1}$  des échantillons purs et dopés.

Un exemple de cette déconvolution en deux Gaussiennes est présenté sur la figure IV-P1- 9.



**Figure IV-P1-9: Déconvolution en deux Gaussiennes de la contribution du cobalt et du mode  $A_1(LO)$  de l'échantillon avec un taux de dopage en cobalt de 15 at%.**

Nous suggérons que l'accroissement du mode  $A_1(LO)$  est induit généralement les vacances des atomes d'oxygène ou bien par les atomes de zinc sur des positions interstitiels. Nous pouvons voir que la valeur du maximum de la largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) pour les deux contributions  $A_1(LO)$  et  $538\text{ cm}^{-1}$ ; croissent avec l'augmentation de la concentration en cobalt dans les films, suggérant le désordre et/ou les dommages de la structure cristalline causé par le dopage par le cobalt. Les variations du maximum de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du mode  $A_1(LO)$  et celle de la bande attribuée à l'incorporation du cobalt dans la matrice du ZnO est présenté sur la figure IV-P1-10.

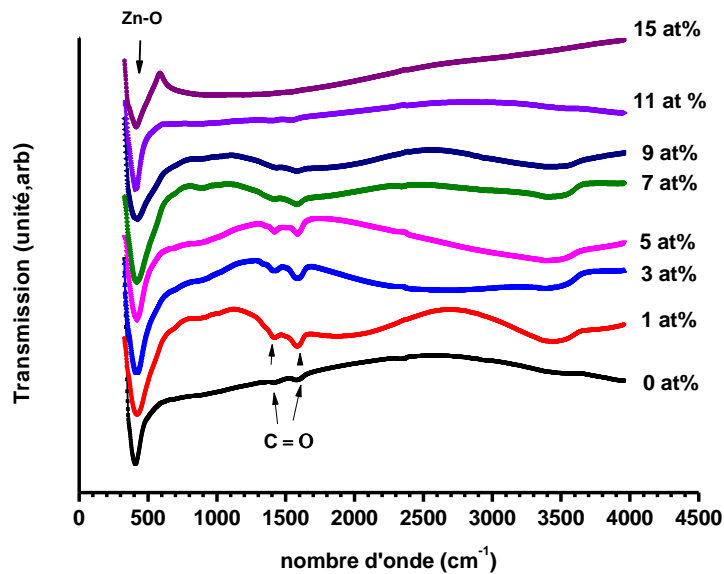


*Figure IV-P1- 10 : Variation de la FWHM du mode  $A_1(LO)$  et celle de la signature du Co en fonction du taux de dopage en cobalt.*

La figure IV-P1-4, représente la structure wurtzite du ZnO dans sa forme idéale. La structure cristalline est composée de deux sub-réseaux hexagonaux s’imbriquant l’un dans l’autre, chacun d’eux est constitué d’une seule espèce d’atomes placés en respectant la distribution le long de l’axe “c”, d’où les défauts causés par l’oxygène le long de l’axe “c” peut directement affecter le déplacement des ions pour les modes  $A_1(LO)$  (le long de l’axe “c”) et  $E_1(LO)$  (dans le plan a – b), conduisant aux changements sur les spectres de diffusion Raman [55, 69].

#### **IV-P1-2-d- Résultats des mesures de la spectroscopie d’absorption infrarouge FTIR:**

Les spectres des mesures par spectroscopie d’absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des films de ZnO pur et dopé cobalt enregistrés sur une gamme de nombre d’onde entre 400 et 4000  $cm^{-1}$  sont présentés sur la figure IV-P1-11.



**Figure IV-P1-11: Spectres typiques obtenues par FTIR de nos films de ZnO pur et dopés Co.**

Les bandes d'absorption d'étirement symétriques et asymétriques des groupements carboxyle (C=O) sont observés entre 1400 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ . La bande d'absorption dans la gamme spectrale 400-550  $\text{cm}^{-1}$ , est liée aux bandes d'étirement des liaisons Zn-O et celles de (Zn, Co)-O. Tous les spectres FTIR, ne montrent aucune présence de la signature de la liaison O-H autour de 1650-1750  $\text{cm}^{-1}$  et 2550  $\text{cm}^{-1}$ , suggérant ainsi qu'aucune humidité n'a été adsorbé dans nos films après déposition et montrent aussi que les films sont compacts. La bande large dans la région 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  qui est due peut être aux modes d'étirement du OH provenant de la solution de départ. Les bandes d'absorption observées ordinairement entre 2300 and 2400  $\text{cm}^{-1}$  et la bande d'absorption de déformation de C=O autour de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , due à l'adsorption des molécules de  $\text{CO}_2$  de l'air sont absents dans tous les spectres FTIR de nos films. Les mêmes spectres d'absorption FTIR du ZnO pur et dopé cobalt ont été relevés par d'autres groupes de recherche [70-73].

La figure IV-P1-12-a, représente la FWHM de la bande d'absorption entre 460 et 640  $\text{cm}^{-1}$ , qui est attribué au mode d'étirement (stretching mode) de la liaison Zn-O et (Zn, Co)-O, qui décroît avec l'augmentation du contenu en cobalt dans nos films. Le tableau IV résume les détails du fit effectué sur cette bande d'absorption. Un exemple de fit est représenté dans la figure IV-P1-12 (inset). Afin de corréler la décroissance du maximum de la largeur à mi-hauteur FWHM et le déplacement de la fréquence d'absorption avec l'accroissement du taux de dopage en cobalt, nous suggérons que l'origine est la différence dans la force de liaison causée par la substitution des ions de  $\text{Zn}^{2+}$  par ceux du

Co<sup>2+</sup> dans la matrice hôte de ZnO et la création des défauts dues aux vacances de l'oxygène, et/ou le positionnement des atomes d'oxygènes en interstitiels.

Co (at%)	0	1	3	5	7	9	11	15
Position (cm <sup>-1</sup> )	410.7	422.8	419.7	420.4	419.0	417.0	410.8	414.6
FWHM (cm <sup>-1</sup> )	45.0	57.2	51.8	51.2	45.9	43.6	41.3	37.0
<i>f</i> (N/cm)	3.08	3.263	3.216	3.226	3.205	3.174	3.081	3.138

Tableau IV: Position du mode d'étirement (stretching) et les valeurs du maximum de la largeur à mi-hauteur. Valeurs calculées de la constante de force constante *f* (Newton/cm).

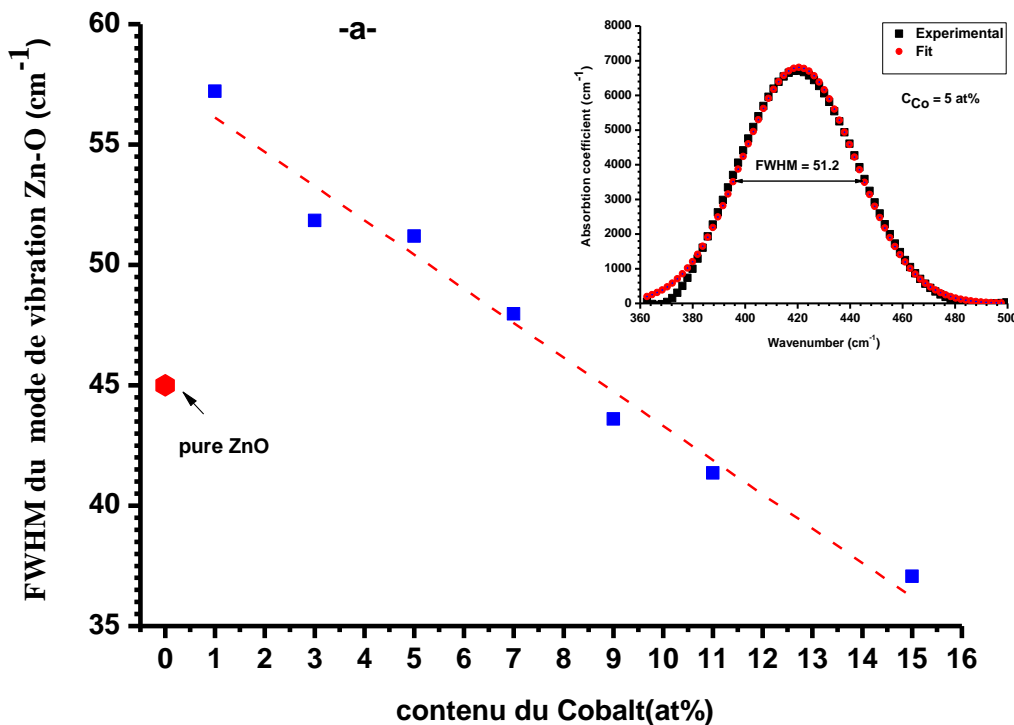


Figure IV-P1-12: Variation de FWHM de la vibration de la liaison Zn-O avec le taux de dopage en cobalt.

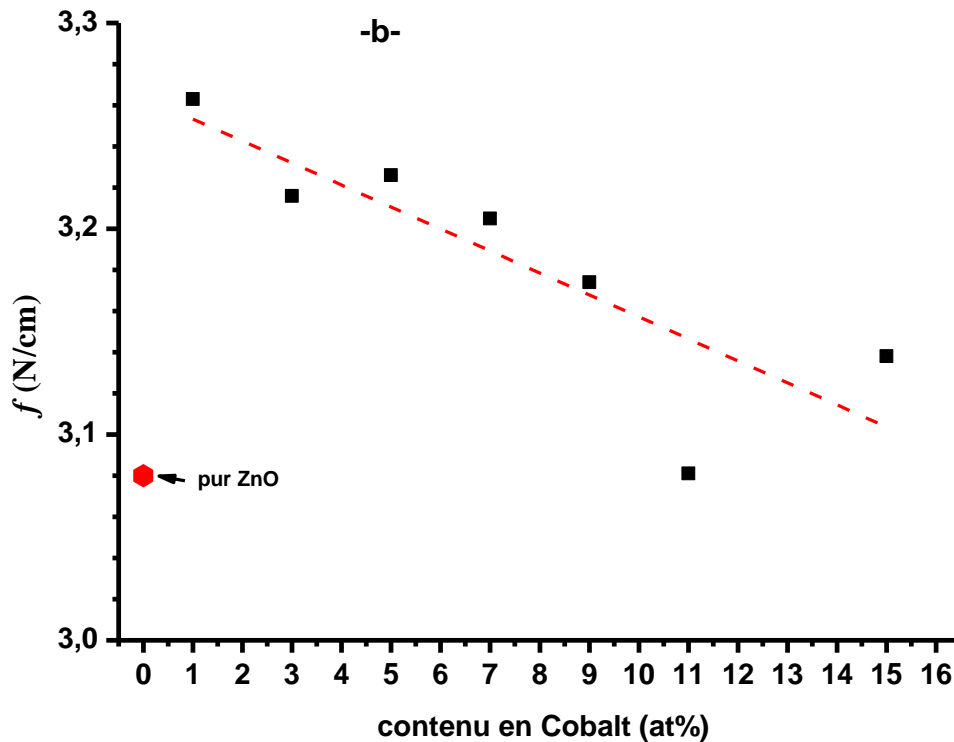
Par ailleurs; la différence entre les masses atomique du Zn (65.39 amu) et le Co (58.9332 amu) et la décroissance dans la longueur (*L*) de la liaison Zn-O avec l'augmentation du taux de dopage en Co déduit des mesures de DRX ; confirment ce comportement. Ces modifications qui s'initient dans le réseau de ZnO affaiblissent la force de la liaison Zn-O, c'est-à-dire la décroissance de la valeur de la force "*f* " ; résultant dans le déplacement de la bande d'absorption infrarouge liée au ZnO.

Afin d'estimer la constante de force “ $f$ ”, nous avons utilisé la relation (IV-8) qui décrit bien la fréquence des vibrations de la molécule diatomique composé par les deux atomes de Zn et Co [74]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \left( \frac{1}{m_{zn}} + \frac{1}{m_{co}} \right)} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{IV-8})$$

Où “ $f$ ” est la constant de force de la liaison et  $c$  est la vitesse de la lumière.

Les valeurs calculées de “ $f$ ” sont résumées dans le tableau IV et la figure IV-P1-13, montre bien la décroissance de la valeur de la constante de force avec l'accroissement du taux de dopage en Co.



**Figure IV-P1-13: Variation de la constante de force de cette liaison “ $f$ ” de la liaison Zn-O avec le taux de dopage en cobalt.**

Franco *et al* [48] ont décrit bien ce phénomène, ils suggèrent qu’avec l’augmentation du dopage au cobalt de plus en plus les ions de  $\text{Co}^{2+}$  remplacent progressivement les ions de  $\text{Zn}^{2+}$ , induisant la création des défauts d’oxygènes (vide du à l’absence de l’oxygène) et ainsi il résulte le déplacement des bandes d’absorption infrarouge vers les bas nombres d’ondes, comme ça était observé de la bande d’absorption autour de  $551 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode  $E_1$  (LO) mode (Figure IV-P1-4). D’une autre manière la différence entre les masses molaires des atomes de Zn et Co se retrouvent dans le déplacement des bandes d’absorption vers les

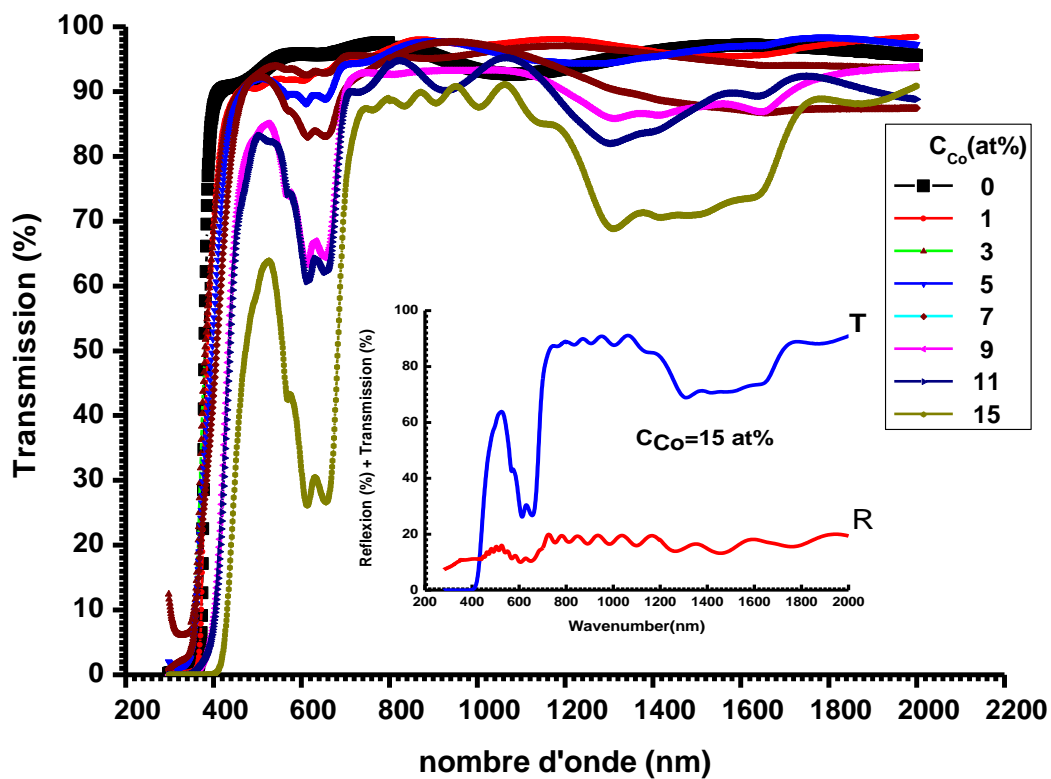


grands nombre d'onde, comme ce qui a été observé pour la bande centrée à  $435\text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode  $A_1$  (LO).

#### IV-P1-2-e- Résultats des mesures de la spectrophotométrie optique

##### UV-Vis-NIR :

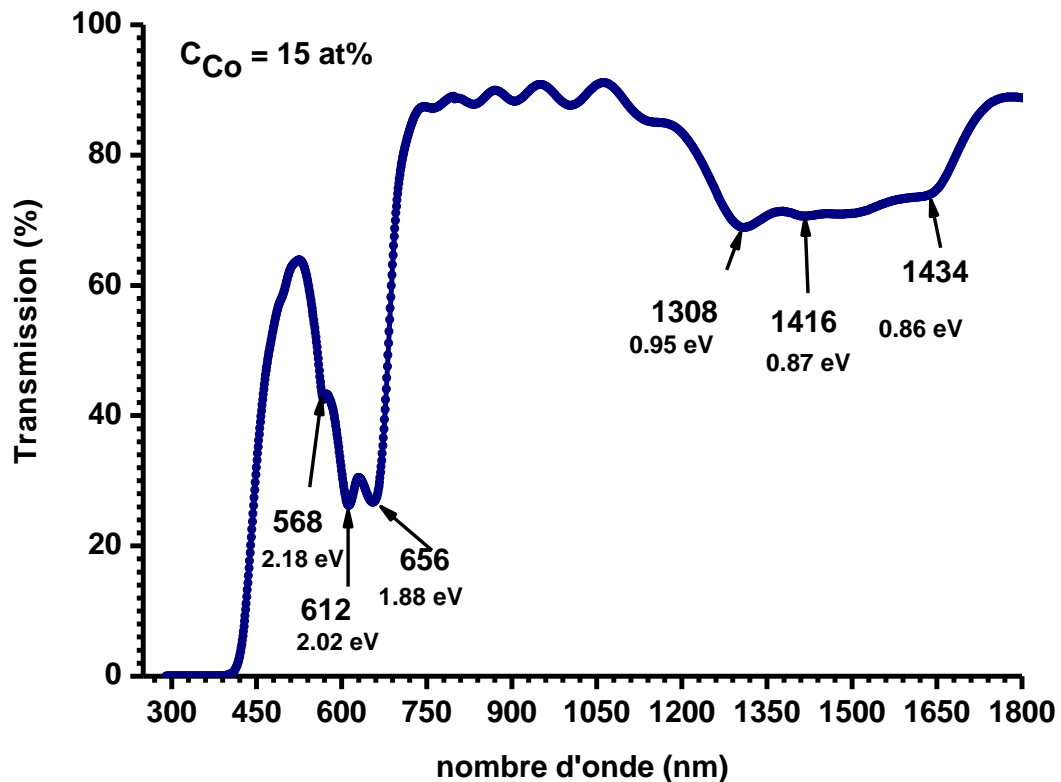
L'évidence de la substitution des atomes de zinc par ceux de cobalt dans la matrice hôte de ZnO pour le cas de nos échantillons peut être démontrée par les mesures d'absorption optique. La figure IV-P1-14, montre les spectres de transmission optique de nos films déposés sur des substrats de verre. Un film de ZnO non dopé est utilisé comme référence.



*Figure IV-P1-14: Spectres de transmission optique des films de ZnO pur et dope Co. Inset: Spectres de transmission et réflexion du film avec un taux de dopage en Co de 15 at%.*

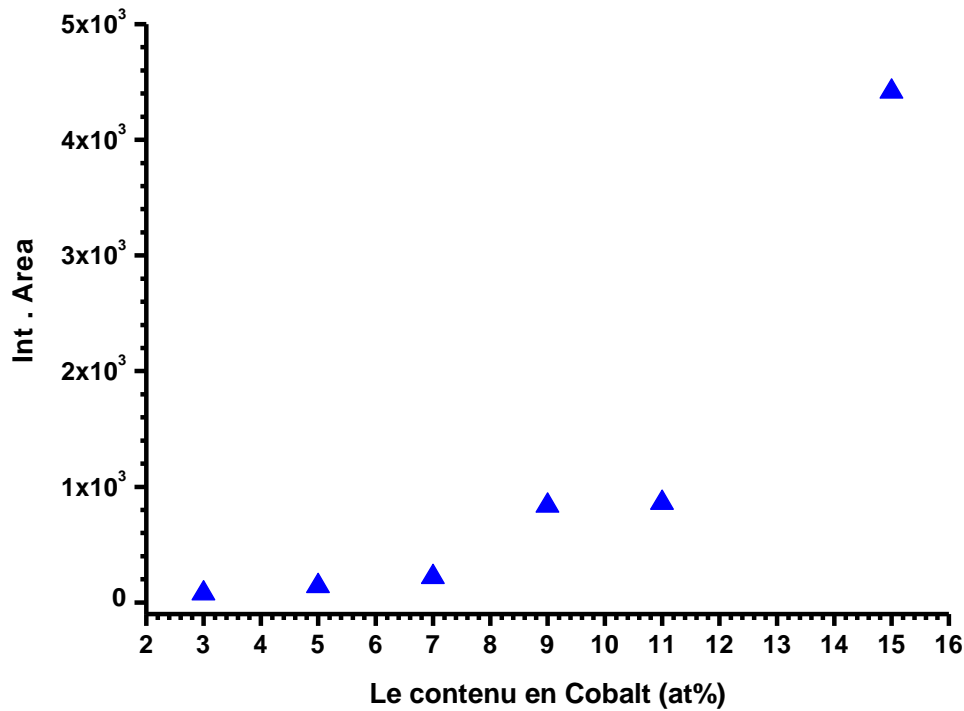
Tous les films ont une transmission moyenne supérieure à 90% dans la région du visible, ce qui indique le caractère typique de transparence de ces films de ZnO avec bien sur quelques pertes en absorption et une faible diffusion de la lumière. Trois bandes d'absorption sont observées sur les spectres dopés Co. Ces bandes d'absorption sont généralement attribuées aux niveaux de transition d-d attribuées à l'occupation du  $\text{Co}^{2+}$  des positions du réseau tétraédrique, et cela indique que vraiment le cobalt se substitue en forme d'ions  $\text{Co}^{2+}$ . Les bandes d'absorptions (puits d'absorption) situées aux énergies 1.9 eV (656 nm), 2.0 eV

(612 nm) et 2.18 eV (568 nm) correspondent aux transitions  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E(G)$ ,  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  et  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2A_1(G)$ , respectivement [75] (figure IV-P1-15).



*Figure IV-P1-15 : Bandes d'absorption situées aux énergies 1.9 eV (656 nm), 2.0 eV (612 nm) et 2.18 eV (568 nm).*

Nous pouvons examiner l'absorption due aux caractéristiques de transitions des ions  $Co^{+2}$ , en traçant le coefficient d'absorption par rapport au taux de dopage en Co et l'aire intégrée calculée des bandes d'absorption entre 1.7 et 2.4 eV. Le coefficient d'absorption est utilisé à partir de la normalisation en utilisant l'épaisseur des films. L'aire intégrée calculée en fonction du dopage en cobalt est présenté sur la figure IV-P1-16. L'absorption due aux ions  $Co^{2+}$  augmente avec l'accroissement du dopage au Co suggérant que pratiquement tout le cobalt incorporé dans nos échantillons est dissout dans la matrice hôte de ZnO.



*Figure IV-P1-16: L'aire intégrée calculée caractéristiques des puits d'absorption entre 1.7 et 2.4 eV en fonction du taux de dopage en Co.*

Le gap optique  $E_g$  est déduit à partir du coefficient d'absorption  $\alpha$  calculé en fonction de l'énergie des photons incident  $E(h\nu)$ . Au bord d'absorption, le spectre d'absorption  $\alpha(h\nu)$  des films sont obtenus à partir des mesures de transmission et de réflexion à 300 K. Le coefficient d'absorption est obtenu en utilisant la relation [76]:

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

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $d$  est l'épaisseur du film,  $T$  et  $R$  sont la transmittance et la réflectance respectivement. Pour le cas d'un gap direct comme le cas du ZnO le coefficient d'absorption suit la dépendance spectrale qui est déduite à partir de la relation de Tauc [77]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{IV-10})$$

Où  $E_g$  est le gap optique et  $A$  est une constant. Le gap optique des films est déterminé en extrapolant la partie linéaire du spectre  $(\alpha h\nu) = f(h\nu)$ . Un exemple d'une telle extrapolation est présenté sur la figure IV-P1-17 (inset). Nous avons résumé les valeurs calculées de  $E_g$  sur le tableau V. La figure IV-P1-17, montre la croissance du gap optique qui

est le déplacement dans le bleu (i.e. blue-shifts) avec l'augmentation du taux de dopage et décroît à partir de  $C_{Co} = 5$  at%.

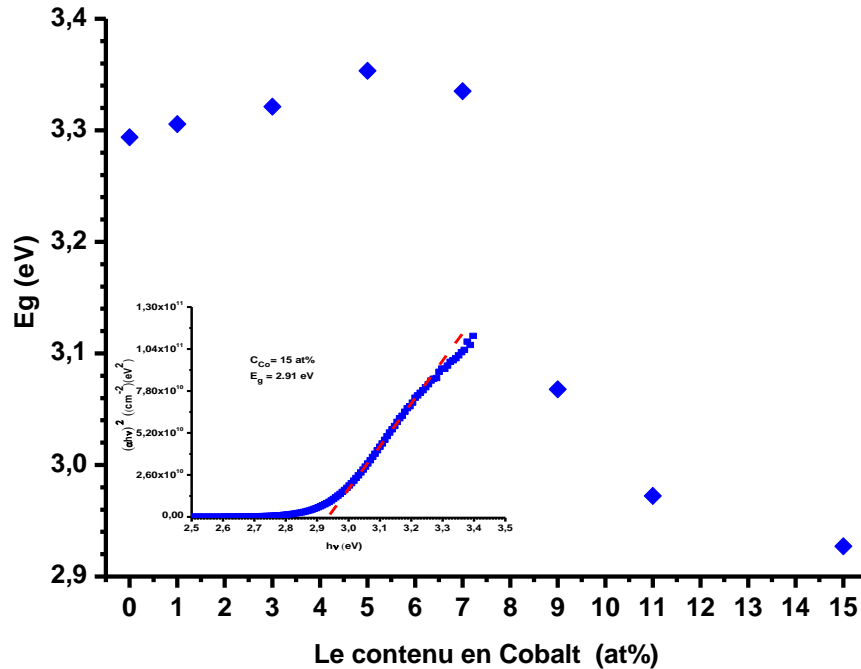


Figure IV-P1-17: Variation des valeurs du gap optique en fonction du taux de dopage. Inset: Tracé de  $(ahv)^2$  vs  $(hv)$  pour le film de ZnO dope avec  $C_{Co}= 15$  at% et  $T_S= 350^\circ C$ .

Co (at%)	0	1	3	5	7	9	11	15
Eg (eV)	3.29	3.30	3.32	3.35	3.33	3.00	2.97	2.92

Tableau V : Valeurs du gap optique.

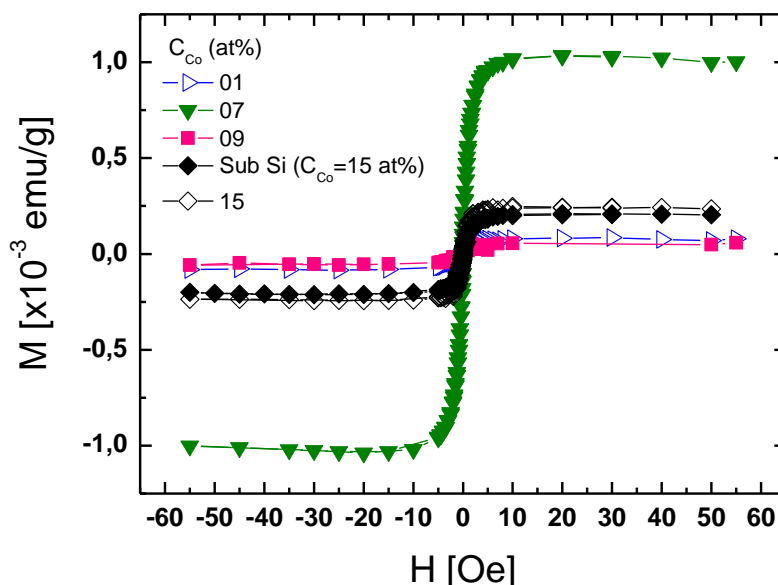
Le déplacement vers le rouge (red-shift) de l'énergie du gap en augmentant la concentration en cobalt a été rapporté dans la littérature [78, 79]. Le déplacement vers le rouge est attribué à l'échange sp-d entre les électrons de la bande sp du ZnO et les électrons d localisés associés aux ions  $Co^{2+}$ . L'interaction mène aux corrections dans les bandes d'énergie, d'où nous pouvons voir que la bande de conduction est abaissée et que la bande de valence est élevée causant ainsi le rétrécissement du gap optique [80]. En plus, d'autres travaux ont rapporté un déplacement vers le bleu (blue-shift) du gap du ZnO en le dopant avec du cobalt. Peng *et al* [81] ont rapporté un bleu-shift du gap optique des matériaux à base d'oxyde de zinc et un red-shift de la queue de bandes. Ces observations sont similaires à nos résultats. Ozerov *et al* [82] ont aussi observé un blue-shift du gap dans les films nanostructurés de ZnO.

Yoo *et al* [83] ont remarqué un blue-shift attribué à l'effet Burnstein–Moss, dans des films de ZnO co-dopé aluminium et cobalt et augmente dans la concentration en porteurs de charges.

#### IV-P1-2-f- Résultats des mesures magnétiques:

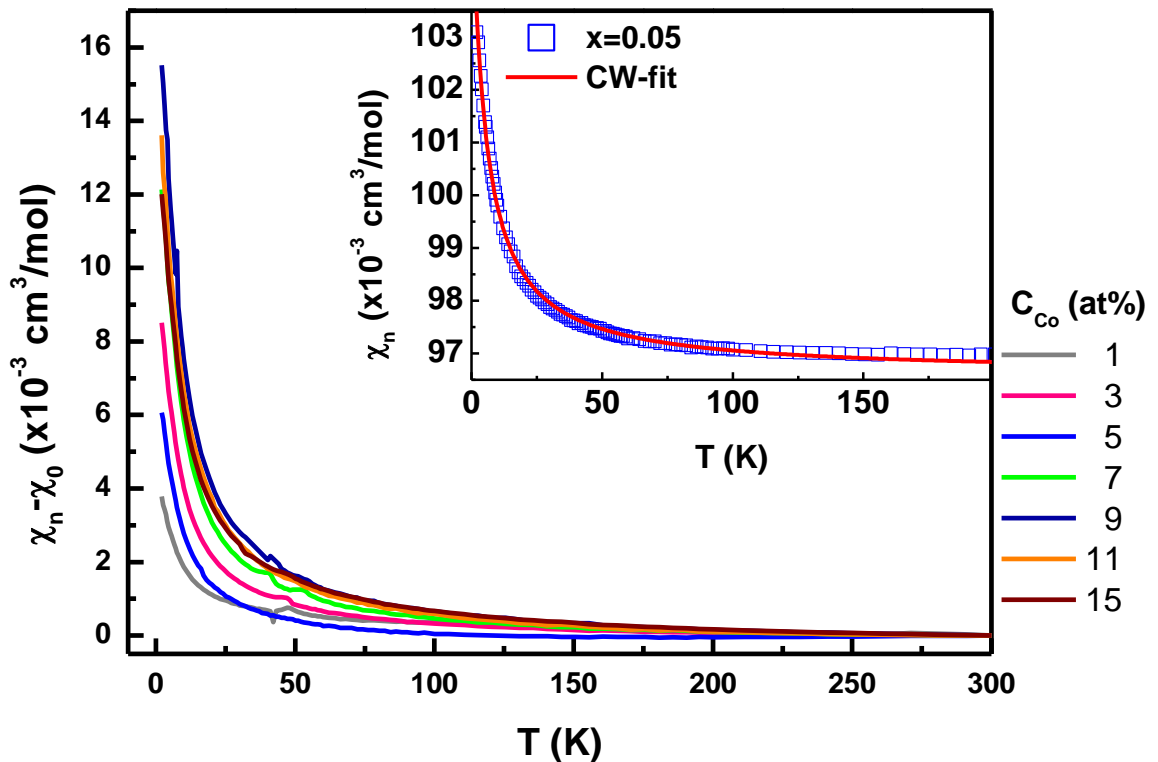
Les propriétés magnétiques de nos films de ZnO dopés Co déposé sur des substrats de silicium ont été mises en évidence par les mesures par magnétométrie dc-squid : (1) La magnétisation isothermale et (2) La susceptibilité magnétique dépendante de la température.

1/ La magnétisation isothermale a été mesuré à 30 et 200 K (voir figure IV-P1-18). Comme on s'y attendait, aux champs magnétiques très élevés, la contribution diamagnétique dominante est due au substrat de silicium. Par contre, aux champs magnétiques faibles, nous remarquons un faible comportement ferromagnétique qui sature à 10 KOe. Ce comportement ferromagnétique résultant est le même pour tout nos films par les mesures magnétiques par magnétisation isothermale ainsi que pour les morceaux de substrats nu ; ce qui suggèrent la présence d'impuretés magnétiques diluées dans le substrat de silicium utilisé. Afin d'avoir la certitude de ce comportement, nous avons nettoyé le films de ZnO :Co avec 15 at% avec un bain d'acide afin d'enlever la couche mince et refaire la mesure avec le substrat nettoyé et le résultat était pareil. Nous avons représenté cela sur la figure IV-P1-18. Pour ces raisons évidentes, nous n'avons détecté aucun comportement ferromagnétique de nos films de ZnO dopé Co.



*Figure IV-P1-18: Courbes d'hystérésis des échantillons de ZnO dopé Co avec des taux de 1, 7, 9 et 15 at% ainsi que l'hystérésis du substrat nu nettoyé du film de ZnO:Co à 15 at%.*

2/ La susceptibilité molaire magnétique dépendante de la température  $\chi_n$  présenté sur la figure IV-P1-19, après avoir enlevé la contribution diamagnétique du substrat de silicium<sup>(i)</sup>. Nous remarquons  $\chi_n(T)$  a un comportement purement paramagnétique pour tous nos échantillons sous test jusqu'à 200 K <sup>(ii)</sup>.



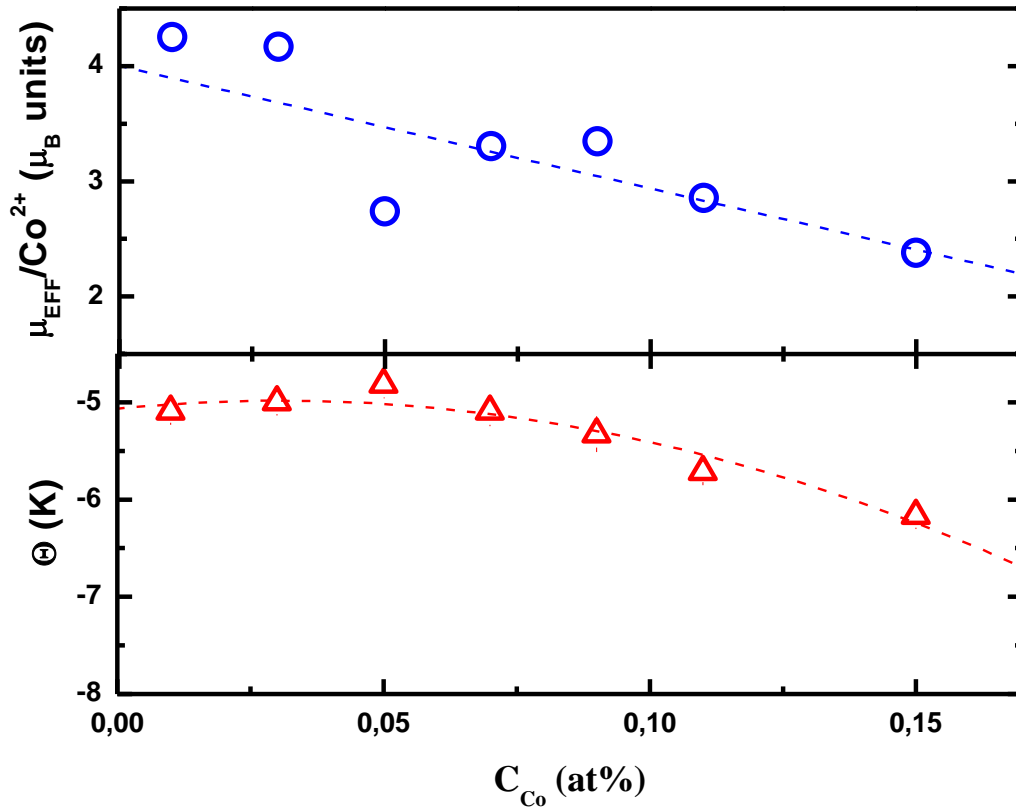
*Figure IV-P1-19: Variation de la susceptibilité magnétique avec la température.*

*Dans l'inset, le fit de Curie-Weiss pour l'échantillon avec un taux en Co de 5 at%.*

Les données ont été fité dans la gamme de température expérimentale par le modèle de Curie-Weiss:

$$\chi_n = \frac{C}{T+\theta} + \chi_0 \quad (IV-11)$$

Où C est la constante de Curie,  $\Theta$  est la température Curie-Weiss et  $\chi_0$  est la contribution indépendante de la température qui prend dans ce cas particulier en compte toute la contribution diamagnétique/ferromagnétique qui n'a pas entièrement enlevée par la soustraction du fond comme c'est détaillé dans la partie (1) et dans la note (i). Dans la l'inset de la figure IV-P1-19, nous montrons un exemple de fit de Curie-Weiss pour l'échantillon ayant  $C_{Co} = 5$  at%. Comme dans ce cas, la concordance entre les données (Data) et le fit est satisfaisante pour tout les films sous le test.



**Figure IV-P1-20: Variation du moment effective ( $\mu_{eff}$ ) par ion  $Co^{2+}$  et la température Curie-Weiss température  $\Theta$  en fonction du contenu en Co.**

Nous avons présenté sur la figure IV-P1-20 et le tableau VI, les paramètres résultant de la procédure de fit discutés : la température de Curie-Weiss (bas de la figure IV-P1-20) et le moment magnétique effective par  $Co^{2+}$  extraite par la constante de Curie  $\mu_{EFF}(x)/\mu_B=(C/x)^{1/2}$  exprimé en magnétons de Bohr (haut de la figure IV-P1-20)

<sup>i</sup> Un fit linéaire des data pour un champ des courbes M vs H nous donne la contribution diamagnétique du substrat à 5 et 200 K. cette valeur, dépend toujours de T, est utilisée pour déterminer la contribution diamagnétique pour chaque échantillon. La susceptibilité molaire est donc extraite par l'équation suivante  $\chi_n = \frac{(m_{meas} - m_{DIA})M(x)}{V(x)\rho}$  où  $m_{meas}$  est le moment magnétique,  $m_{DIA}$  est la contribution diamagnétique de Si liée à la dépendance de T,  $M(x)$  est la masse molaire de chaque film,  $V(x)$  le volume de chaque film et  $\rho$  est la densité théorique de ZnO.

<sup>ii</sup>  $\chi_n$  légèrement augmente pour  $T > 200$  K. Cela est due au substrat de Si qui a une contribution diamagnétique qui est marginalement dépendante de T pour  $T > 200$  K.

Co (at%)	0	1	3	5	7	9	11	15
$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ units)	----	0.433	0.633	0.588	0.806	0.991	0.878	0.851
( $\Theta$ ) (K)	----	-5.363	-4.889	-4.414	-4.734	-4.848	-5.292	-5.839

Tableau VI: Le facteur gyromagnétique effective ( $\mu_{eff}$ ) de l'ion  $Co^{2+}$  et la température  $\Theta$  de Curie-Weiss.

Quelques commentaires pertinent peuvent être indiqué : (i) Nous pouvons exclure la contribution des oxydes de cobalt comme  $CoO$ ,  $Co_2O_3$  et  $Co_3O_4$  à partir de quoi aucune transition magnétique a été observée jusqu'à 300 K [83]. En effet, ni les phases de cobalt métallique, ni ceux des oxydes de cobalt ont été détecté par les mesures de DRX à la limite de la détection par cette technique effectué sur les poudres obtenue à partir des solutions de départ et aussi par les mesures de spectroscopie de diffusion Raman. (ii) Tous nos échantillons sont paramagnétiques à cause des électrons 3d de l'ion  $Co^{2+}$  comme il a été indiqué au par avant [84, 85]. (iii) Au tau de dopage de  $C_{Co} = 1$  at%, le moment effective par ion  $Co^{2+}$  est de  $4.25 \mu_B$ , qui est en agrément avec les valeurs obtenue expérimentalement pour la configuration du spin élevé du Co dans la gamme  $4.3-5.2 \mu_B$ . Cette valeur décroît avec le contenu en Co qui suggère une augmentation progressive des interactions d'échange Co-Co. (iv) Ces interactions sont antiferromagnétiques (AF) à cause du signe de la température de Curie-Weiss ( $\Theta < 0$ ). Le fait que ce paramètre augmente avec le contenu en Co suggérant un renforcement des interactions d'échange antiferromagnétiques discuté en haut.

En conclusion, nous n'avons observé aucune trace du ferromagnétisme *intrinsèque* dans aucun de nos échantillons contrairement à ce qui est rapporté par plusieurs groupes de recherche [86-89]. Plus récemment une étude par spectroscopie muon (muon spectroscopy) a révélé le ferromagnétisme à température ambiante du  $ZnO:Co$  semble due uniquement aux joints de grains (grain boundaries), et cette repense ferromagnétique est hautement réduite dans les échantillons avec de grande cristallites ( $>50$  nm) à partir de la fraction de volume occupé par les joints de grain [16]. Les micrographies MEB présentées sur la figure IV-P1-1 suggèrent que la taille de cristallites inférieures à 50 nm est peu probable, ce résultat justifie l'absence de la réponse ferromagnétique intrinsèque dans nos échantillons.



References:

- [1] D. M. Bagnall, Y. Chen, Z. Zhu, TTT. Tao, S. Koyama, M. T. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2230.
- [2] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, and L. A. Boatner, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 1-13.
- [3] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Zones, D. B. Eason, and G. Conwell, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1830.
- [4] C. Liu, F. Yiu, and H. Morkoc, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* **16** (2005) 557-597.
- [5] K. Samanta, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, W. Iwamoto, P. G. Paglius, and C. Rettori, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 245213.
- [6] H.M. Yang, S. Nie, *Mater. Chem. Phys.* **114** (2009) 279.
- [7] M. Yang, Z.X. Guo, K.H. Qiu, J.P. Long, G.F. Yin, D.G. Guan, S.T. Liu, S.J. Zhou, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 4201.
- [8] H. Saal, T. Bredow, M. Binnewies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 3201.
- [9] G.M. Kumar, P. Ilanchezhian, J. Kawakita, M. Subramanian, R. Jayavel, *Cryst. Eng. Commun.* **12** (2010) 1887.
- [10] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science.* **287** (2000) 1019.
- [11] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L555.
- [12] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L334.
- [13] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, and L.A. Boatner, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 1.
- [14] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 988.
- [15] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, Ch. Simon, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3490.
- [16] X. H. Xu, H. J. Blythe, M. Ziese, A. J. Behan, J. R. Neal, A. Mokhtari, R. M. Ibrahim, A. M. Fox and G. A. Gehring, *New Journal of Physics.* **8** (2006) 135.
- [17] Thomas Tietze, Patrick Audehm, Yu-Chun Chen, Gisela Schutz, Boris B. Straumal, Svetlana G. Protasova, Andrey A. Mazilkin, Petr B. Straumal, Thomas Prokscha, Hubertus Luetkens, Zaher Salman, Andreas Suter, Brigitte Baretzky, Karin Fink, Wolfgang Wenzel, Denis Danilov and Eberhard Goering, *Scientific Reports.* **5** (2015) 8871.

- [18] M. Cardona. In Topics in Applied Physics; Cardona, M., Guntherodt, G., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1982; Vol. 50: Light Scattering in Solids II.
- [19] J.M. Calleja and M. Cardona. Phys.Rev. B **16** (1977) 3753.
- [20] R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang and M.J. Callahan. Phys. Rev. B **75** (2007) 165202.
- [21] V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, V.V. Zalamai, E.V. Rusu, G.A. Emelchenko, V.M. Masalov and E.N. Samarov. Phys.Rev. B **70** (2004) 155204.
- [22] C.L. Du, Z.B. Gu, Y.M. You, J. Kasim, T. Yu, Z.X. Shen, Z.H.Ni, Y. Ma, G.X. Cheng and Y.F. Chen. J. Appl. Phys. **103** (2008) 023521.
- [23] X.F. Wang, J.B.Xu, X.J. Yu, K. Xue, J.G. Yu and X.J. Zhao. Appl.Phys.Lett. **91** (2007) 031908.
- [24] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M. Bousquet, A.Zeinert, M. El Marssi and K. Zellama, Superlattices and Microstructures. **52** (2012) 711–721.
- [25] P. Lakshmi and K. Ramachandran. Radiat. Eff. Defects Solids. **161** (2006) 365.
- [26] T.L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, X.N. Nghia and V.V. Ursaki. Nanotechnology. **19** (2008) 475702.
- [27] S. Samanta, S. Dussan, R.S. Katiyar and P. Bhattacharya. Appl.Phys.Lett. **90** (2007) 261903.
- [28] S.Y. Yang, B.Y. Man, M. Liu, C.S. Chen, X.G. Gao, C.C. Wang, B. Hu, Physica B. **405** (2010) 4027.
- [29] S. Wang, P. Li, H. Liu, J.B. Li, Y. Wei, J. Alloys Compd. **505** (2010) 362.
- [30] M. Wei, D. Zhi, J.L. McManus-Driscoll, Scr. Mater. **54** (2006) 817.
- [31] A. Manivannan, P. Dutta, G. Glaspell, M.S. Seehra, J. Appl. Phys. **99**, Issue **8** (2006) 08M110-08M110-3.
- [32] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, J.M.D. Coey, Appl. Surf. Sci. **247** (2005) 493.
- [33] R. J. Lang, The Journal of the Acoustical Society of America. **34** (1962) 6-8.
- [34] R. Rajan and A. B. Pandit. Ultrasonics. Vol. **39**, no. 4 (2001) 235–255.
- [35] B. Avvaru, M. N. Patil, P. R. Gogate, and A. B. Pandit. Ultrasonics. Vol. **44**, no. 2 (2006) 146–158.
- [36] M.N. Topp, P. Eisenklam, Ultrasonics. **10** (1972) 127–133.
- [37] T. Devoka, M. Krunk, M. Grossberg, O.Volobujeva, I. OjaAcik. Superlattices and Microstructures. **42** (2007) 444-450.

- [38] B.C. Jiao , X.D. Zhang ,C.C.Wei, J. Sun, Q. Huang, Y. Zhao. *Thin. Solid. Films.* **520** (2011) 1323-1329.
- [39] N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A.A. Aziz, H. Ahmad, M. Rashid, *Phys. B* **405** (2010) 1081-1085.
- [40] J. Fu, X. Ren, S. Yan, Y. Gong, Y. Tan, K. Liang, R. Du, X. Xing, G. Mo, Z. Chen, Q. Cai, D. Sun, Z. Wub. *Journal of Alloys and Compounds.* **558** (2013) 212–221.
- [41] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L.K. Ono, B.R. Cuenya, H. Heinrich, *Appl.Surf.Sci.* **256** (2010) 1895.
- [42] O. Lupan, L. Chow, S. Shishiyanu, E. Monaico, T. Shishiyanu, V. Sontea, B.R. Cuenya, A. Naitabli, S. Park, A. Schulte, *Mater.Res.Bull.* **44** (2009) 63.
- [43] X. J. Liu, C. Song, F. Zeng, F. Pan, B. He, and W. S. Yan , *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 093911.
- [44] Saurabh Kunj, K. Sreenivas, *Current Applied Physics.* **16**, Issue 7 (2016) 748-756.
- [45] S. W. Lim, D. K. Hwang, J. M. Myoung, *Solid State Comm.* **125** (2003) 231.
- [46] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [47] M.K.R. Khan, M. Azizar Rahman, M. Shahjahan, M. Mozibur Rahman, M.A. Hakim, Dilip Kumar Saha, Jasim Uddin Khan, *Current Applied Physics.* **10** (2010) 790–796.
- [48] A. Franco Jr, H.V.S. Pessoni, *Physica B.* **476** (2015) 12-18.
- [49] J. Anghel, A. Thurber, D. A. Tenne, C. B. Hanna, and A. Punnoose, *J. Appl. Phys.* **107**, Issue 9 (2010) 09E314-09E314-3.
- [50] M. L. Dinesha, H. S. Jayanna, S. Mohanty and S. Ravi, *J. Alloys Compd.* **480**, **21** (2008) 618.
- [51] B. Wang, J. Iqbal, X. Shan, G. Huang, H. Fu, R. Yu, and D. Yu, *Mater. Chem. Phys.* **113** (2009) 103.
- [52] J. Hays, K. M. Reddy, N. Y. Graces, M. H. Engelhard, V. Shutthanandan, M.Luo, C. Xu, N.C. Giles, C. Wang, S. Thevuthasanand A. Punnoose. *J. Phys.: Condens. Matter.* **19** (2007) 266203.
- [53] J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M.H. Engelhard, J. Peloquin and K.M. Reddy. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 075203.
- [54] A. Fouchet, W. Prellier , P. Padhan, Ch. Simon, B. Mercey, V. N. Kulkarni and T. Venkatesan. *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 7187.
- [55] Morkoç, H. and Özgür, U. (2009) *General Properties of ZnO*, in *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

- [56] S. Desgreniers . Phys. Rev. B. **58** (1998) 14102-14105.
- [57] M. Leszczynski. (1999) Common crystal structure of the group III-nitrides, in Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors (eds J.H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano and C.Wetzel), EMIS Data reviews Series No. 23, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, Stevenage, UK, 3–5.
- [58] J.E. Jaffe, A.C. Hess . Phys. Rev. B. **48** (1993) 7903-7909.
- [59] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff and L.F. Eastman, Journal of Physics: Condensed Matter. **14** (2002) 3399.
- [60] C.A. Aeguello, D.L. Rousseau and S.P.S. Porto. Phys.Rev. **181** (1969) 1351.
- [61] T.C.Damen, S.P.S.Porto and B.Tell, Phys. Rev. **142** (1966) 570.
- [62] A.A.Khan, J. Appl. Phys. **97** (2005) 124313.
- [63] L.Y. Lin, C.W. Chang, W.H. Chen, Y.F. Chen, S.P. Guo, M.C. Tamargo. Phys. Rev. B. **69** (2004) 075204.
- [64] U. Özgür, I. AlivovYa, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J Cho and H. Morkoç. J.Appl.Phys. **98** (2005) 041301.
- [65] M. Millot, J. Gonzalez, I. Molina, B. Salas, Z. Golacki, J.M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, Journal of Alloys and Compounds . **423** (2006) 224–227.
- [66] C. L. Du, Z. B. Gu, M. H. Lu, J. Wang, S. T. Zhang, J. Zhao, G. X. Cheng, H. Heng, Y. F. Chen Journal of Appl. Phys. **99** (2006) 123515.
- [67] X.F. Wang, J.B. Xu, X.J. Yu, K. Xue, J.G. Yu and X.J. Zhao. Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 031908.
- [68] X.F. Wang, J.B. Xu, B. Zhang, H.G. Yu, J. Wang, X.X. Zhang, J.G. Yu and Q. Li. Adv. Mater. **18** (2006) 2476.
- [69] Barbara. H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Inc., Chichester, (2004).
- [70] Faheem Ahmed, Shalendra Kumar, NishatArshi, M.S. Anwar, Bon Heun Koo, Chan Gyu Lee. Microelectronic Engineering. **89** (2012) 129–132.
- [71] Mohd Arshad, Ameer Azam, Arham S. Ahmed, S. Mollah, Alim H. Naqvi, Journal of Alloys and Compounds. **509** (2011) 8378– 8381.
- [72] R. Elilarassi, G.Chandrasekaran, Materials Science in Semiconductor Processing. **14** (2011) 179–183.
- [73] Sunil Kumar, R. Kumar, D.P. Singh, Applied Surface Science. **255** (2009) 8014–8018.

- [74] Steudel, R. (1997), Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications. Edited by Bernhard Schrader, VCH, Weinheim 1995, XVIII, 787 pp., hardcover, DM 298.00, ISBN 3-527-26446-9. Adv. Mater., 9: 275–276. doi:10.1002/adma.19970090324.
- [75] P.Koidl, Phys. Rev. B **15** (1977) 2493–99.
- [76] Schroder, Dieter K. Semiconductor material and device characterization. John Wiley & Sons, 2006.
- [77] Jacques Pankove, Jacques I. Optical processes in semiconductors. Courier Corporation, 2012.
- [78] K. J. Kim and Y.R. Park Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1420.
- [79] X. Liu, E. Shi, Z. Chen, H. Zhang, L. Song, H. Wang and S. Yao, J. Cryst. Growth. **296** (2006) 135–140.
- [80] Y. R. Lee, A. K. Ramdas and R. L. Aggarwal, Phys. Rev. B **38** (1988) 10600.
- [81] Y. Z. Peng, T. Liew, W. D. Song, C. W. An, K. L. Teo and T. C. Chong , Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. **18** (2005) 97–103.
- [82] I. Ozerov, F. Chabre and W. Marine, Mater. Sci. Eng. C **25** (2005) 614.
- [83] Y.Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow and H. Koinuma ,J. Appl. Phys. **90** (2001) 4246.
- [84] J. H. Park et al. Nanoscale Research Letters. **10** (2015) 186.
- [85] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis , A. Dinia. Chemical Physics Letters. **397** (2004) 73–76.
- [86] Shaobo Shi, Yu Yang, Jianping Xu, Lan Li, Xiaosong Zhang, Guo-Hua Hue, Zhi-Min Dang. Journal of Alloys and Compounds. **576** (2013) 59-65.
- [87] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, Nat. Mater. **4** (2005) 173–179.
- [88] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton and T. Steiner, Semicond. Sci. Technol. **19** (2004) R59–R74.
- [89] K.R. Kittilstved, N.S. Norberg and D.R. Gamelin. Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 147209.

## *Partie 02*

### *Effet du dopage du ZnO par l'Azote et le Manganèse*

**Partie 02 Cas de ZnO co-dopés N et Mn****IV-P2- Introduction**

L'étude du co-dopage de l'oxyde de zinc par deux ou plusieurs éléments, est un sujet d'actualité de plusieurs groupes de recherches. En effet, quelques uns de ces groupes de recherche ont démontré que le co-dopage par deux éléments de natures différentes donne d'excellentes propriétés de transparence et de conduction électrique [5–8]. Dans ce contexte nous nous sommes proposés de co-dopé le ZnO par de l'azote (N) le manganèse (Mn). Des études théoriques ont suggéré que l'azote est l'élément prometteur pour l'obtention du ZnO de type p et que le co-dopage ZnO: N: Mn est très intéressant pour l'inversion la nature du ZnO de type n vers celle de type p [9–11]. Des études expérimentales ont affirmé que le co-dopage du ZnO par l'azote et les éléments du groupe III peut augmenter la solubilité de l'azote dans la matrice du ZnO sans lui faire perdre ses caractéristiques physico-chimiques [12–19]. Par ailleurs, le manganèse (Mn) qui fait partie des éléments de transition est un candidat potentiel pour la synthèse de nouveaux matériaux multifonctionnels à base de ZnO où nous pouvons avoir la coexistence de bonnes propriétés optiques, magnétiques et semi-conductrices [20]. Dopé le ZnO par les métaux de transition, nous offre la possibilité du réglage de la bande interdite ou bien le gap optique afin de rendre ses systèmes des candidats potentiels pour des applications dans les transistors à spin (spin transistors) et les diodes électroluminescentes à spin polarisé (spin-polarized light-emitting diodes) [21, 22].

*Cao et al.* Considèrent que le dopage du ZnO avec du manganèse forme des cations  $Mn^{+2}$  avec une petite proportion de  $Mn^{4+}$  [23]. Quand les ions  $Mn^{4+}$  ions se substituent à ceux de  $Zn^{2+}$ , ils réagissent comme des donneurs générant des électrons libres et de l'autre coté les ions  $Mn^{2+}$  génèrent uniquement des lacunes pour les atomes d'oxygène. D'autres part, l'influence du dopage par l'azote sur la dynamique du réseau hôte du ZnO nous aide à comprendre bien les mécanismes du co-dopage par les atomes de Mn [24, 25].

Dans cette deuxième partie du chapitre de discussion des résultats; nous allons étudier l'évolution des propriétés microstructurales et optiques de films minces nanocristallins de ZnO co-dopé azote et manganèse déposé par la même technique dite spray pyrolyse ultrasonique.

Nous avons tout d'abord fixé la concentration du taux de dopage à l'azote à 21 at% qui est l'optimum pour le caractère type p de notre matériau ZnO. Nous avons mis en évidence le caractère p du ZnO dope N à 21 at% par la technique dite la pointe chaude (hot-probe method <sup>(\*)</sup>) qui détermine rapidement si un matériau semi-conducteur est de n (négative) type or p (positive) type [26].

Pour cette étude, nous avons utilisé comme techniques de caractérisation ; la diffraction des rayons X, afin d'étudier la microstructure et d'estimer la taille moyenne des cristallites dans nos films avec l'augmentation du taux de dopage avec le Mn. Par ailleurs, nous avons combiné la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) et la spectroscopie de diffusion Raman afin d'obtenir des informations sur la structure moléculaire, les liaisons chimiques, la microstructure et la morphologie de nos échantillons. Enfin la spectroscopie UV-Vis-NIR nous a aidés à comprendre les propriétés optiques de nos films minces nanostructurés.

#### IV-P2-1- Rappels sur la préparation des échantillons :

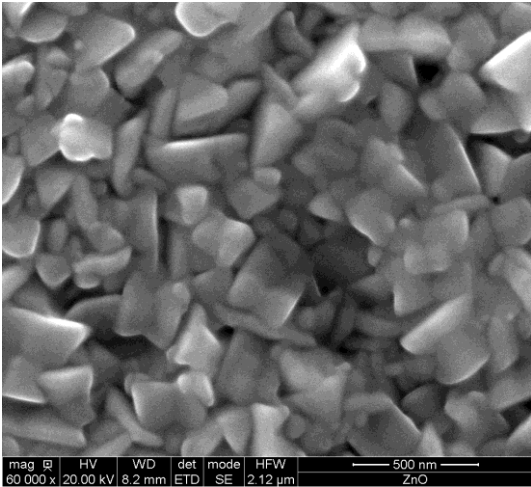
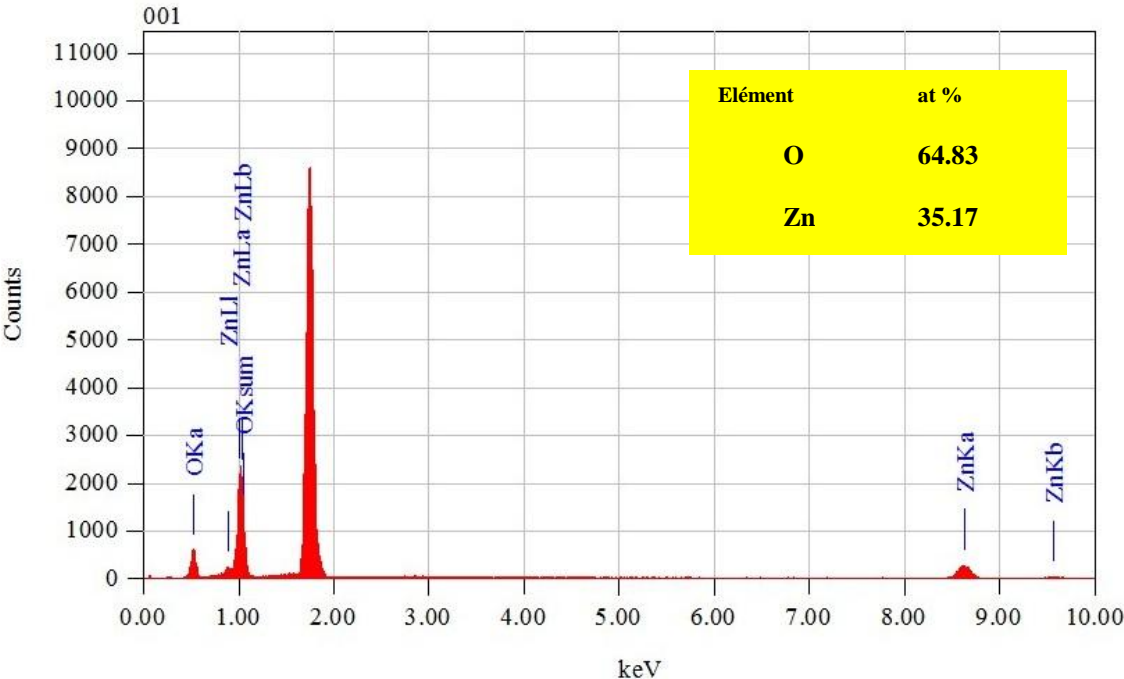
Les films minces de ZnO co-dopés N et Mn ont été synthétisés par : spray pyrolyse ultrasonique sous la pression atmosphérique ambiante. Les solutions de départ ont été préparés en utilisant la masse équivalente de 0.3 Mol/L d'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dissous dans du méthanol et comme source de dopage l'acétate de manganèse ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et l'ammonium d'azote ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ). Nous avons fixé le taux de dopage à  $C_N = [\text{N}]/[\text{Zn}] = 21$  at% et nous avons fait varier le taux de dopage en manganèse comme suite :  $C_{Mn} = [\text{Mn}]/[\text{Zn}] = 0, 1, 3, 5, 7, 9$  et 11 at%. La température du substrat a été fixée à 350°C; la solution est pulvérisée par intermittence pendant 10 secondes, avec un temps de repos de 2 minutes d'intervalle et le temps total de dépôt a été fixé à 5 minutes; La distance entre le nebulizer et le substrat a été fixée à une distance de 5.5 cm. Le flux de l'air a été maintenu à une valeur de 1.26 l.min<sup>-1</sup> et la fréquence de l'ultrason a été fixée à 1.7 MHz [27]. Pour la synthèse des poudres nanostructures; nous avons chauffé la solution de départ à 80 °C qui est suffisante pour condenser le matériau. L'étape suivante était de laver le résidu avec l'eau distillée et le chauffer à 80 °C plusieurs fois et enfin chauffer graduellement le produit dans un four jusqu'à la température 350°C avec un pas de 10 °C/heure.

#### IV-P2-2- Résultats et discussion

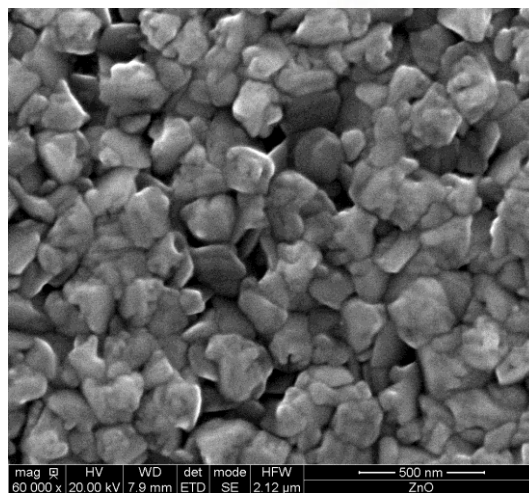
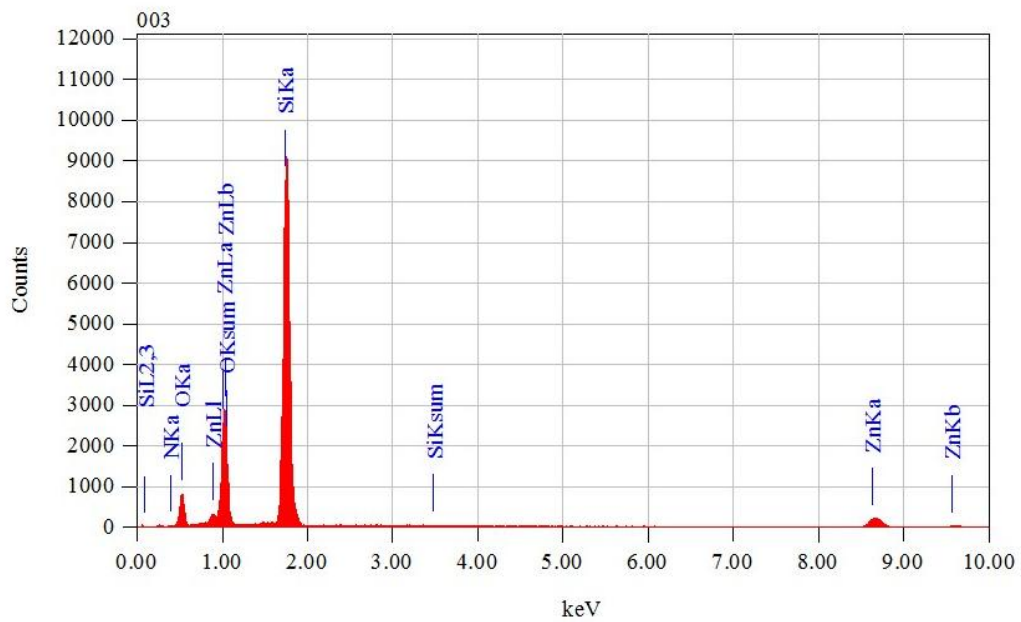
##### IV-P2-2-a- Résultats de microscopie électronique à balayage et l'EDAX :

La Figure IV-P2-1, représente les spectres typiques d'EDAX et la morphologie de la surface de nos films minces de ZnO (a), ZnO dopé N avec le taux de  $C_N = [\text{N}]/[\text{Zn}] = 8.26/39.4 \approx 21$  at% (b) et ZnO co-dopé N et Mn aux concentration de  $C_N = 21$  at% et de  $C_{Mn} = [\text{Mn}]/[\text{Zn}] = 1.8/37.61 \approx 5$  at%.

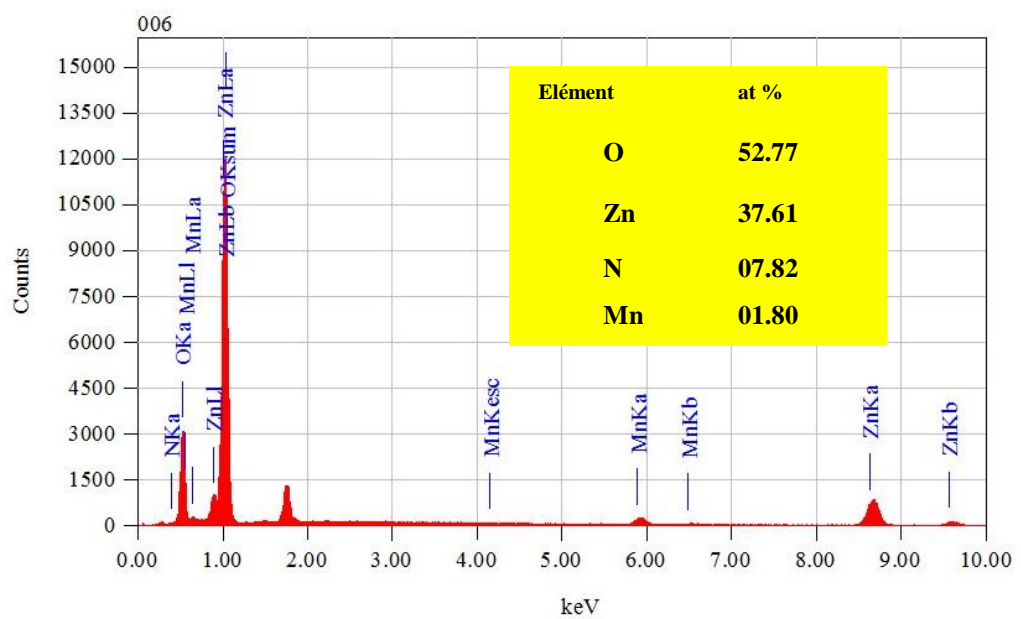


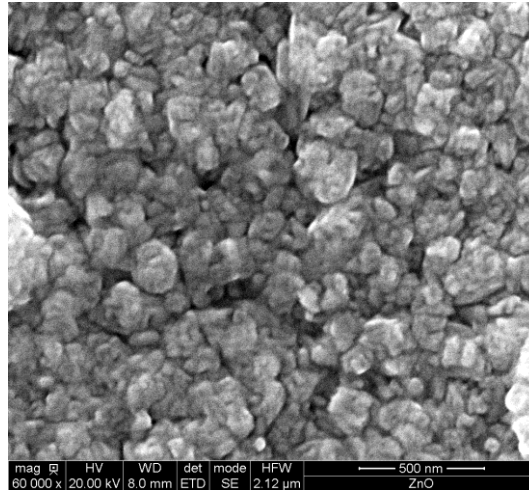


-a-



-b-





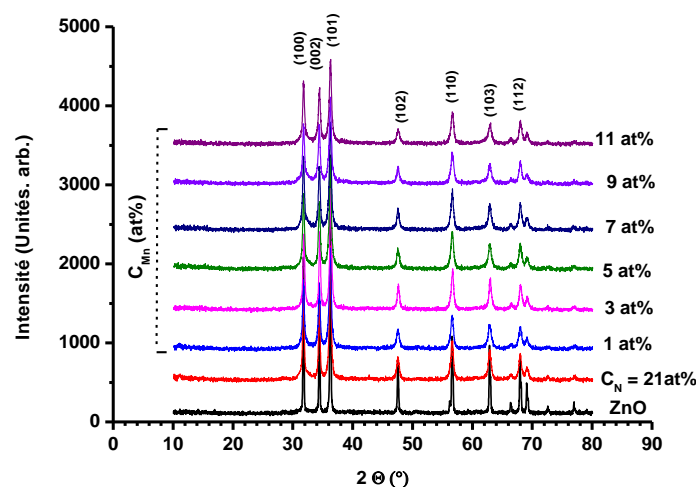
-c-

*Figure IV-P2-1: Spectres d'EDAX et micrographies typiques du MEB du ZnO pur (a), du film de ZnO dopé N à 21 at% (b) et le film de ZnO co-dopé N-Mn avec  $C_{Mn} = 5$  at% (c).*

Nous pouvons dire que les films de ZnO co-dopés N-Mn présentent de bonnes qualités morphologiques et une bonne texture. L'analyse par l'EDAX a montré que le contenu en N et M est pratiquement égale aux taux de dopages des solutions de départ préparés. Nous pouvons aussi remarquer la dominance de l'oxygène dans nos films. Comparé à d'autres techniques de dépôt par voie chimique du ZnO; nos films minces nanostructures obtenues par notre technique de synthèse donne de très bonnes qualités cristallines [28, 29].

#### IV-P2-2-b-Résultats des mesures par la diffraction des rayons X (DRX):

Les spectres de la diffraction des rayons X (DRX) de nos films de ZnO pur et co-dopés N-Mn obtenues à partir des poudres comprimés sous forme de pastilles à une pression de  $9 \cdot 10^8$  Pa, sont présentés sur la figure IV-P2-2.



*Figure IV-P2-2: Spectres de diffraction des rayons X de nos films.*

Les spectres de DRX, nous révèlent que nos films de ZnO pur et co-dopé N-Mn présentent une seule phase hexagonale de phase würtzite. *Al-Hardan et al* considèrent que le plan cristallographique (002) de la structure würtzite du ZnO, est le plus stable énergétiquement avec un minimum de l'énergie libre de surface [30]. Par ailleurs, les pics intenses correspondants aux plans (100), (002), (101) et ceux d'intensités faibles correspondants aux plans (102), (110), (103), (200), (112) et (201) montrent clairement que nos échantillons sont indexés à la structure cristalline hexagonal würtzite (groupe d'espace  $P63mc$  [JCPDS#79-2205]) du ZnO). Nous pouvons aussi remarquer sur ses spectres de DRX que tous les films de ZnO co-dopés N-Mn, présentent des pics intenses de cette structure cristalline würtzite qui indiquent que nos échantillons sont fortement cristallins. En effet, nous pouvons voir l'absence d'aucune réflexion parasite qui suggère qu'aucune phase secondaire liée aux oxydes du Mn ou de sa phase métallique n'est présente dans nos échantillons.

La taille moyenne des grains est calculée à partir de la relation de Scherer:

$$D = \frac{C\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{IV-1})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ( $\text{CuK}\alpha = 0.154 \text{ nm}$ ),  $C$  est un facteur de correction égale à 0.94,  $B$  est la largeur à mi-hauteur du pic de la diffraction (FWHM) (en radian) et  $\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg.

Nous avons aussi calculé les paramètres de mailles  $a$  et  $c$ , en utilisant les relations suivantes [31]:

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

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

Les valeurs calculées sont estimées avec une erreur de l'ordre de 0.004 Å. Nous avons résumé ces valeurs sur le tableau I.

Echantillon	(hkl)	2 $\theta$ (°)	FWHM (°)	Volume V(Å <sup>3</sup> )	Taille du grain (nm)	Constantes		Micro- contraintes (x10 <sup>9</sup> MPa)
						de la maille (Å)		
						a	c	
0	100	31.777	0.191					
	002	34.433	0.196	47.55	51.3	3.248	5.205	0.093
	101	36.269	0.211					
C <sub>N</sub> = 21 at%	100	31.772	0.325					
	002	34.424	0.286	47.59	35.2	3.249	5.206	0.049
	101	36.258	0.4					
C <sub>Mn</sub> (at%)								
1	100	31.773	0.348					
	002	34.434	0.329	47.57	30.6	3.249	5.204	0.138
	101	36.255	0.375					
3	100	31.842	0.37					
	002	34.507	0.347	47.27	29	3.242	5.194	0.093
	101	36.331	0.385					
5	100	31.789	0.359					
	002	34.437	0.379	47.51	26.5	3.247	5.204	0.272
	101	36.267	0.433					
7	100	31.779	0.332					
	002	34.429	0.394	47.55	25.5	3.248	5.205	0.362
	101	36.264	0.431					
9	100	31.793	0.376					
	002	34.4	0.412	47.55	24.4	3.247	5.207	0.138
	101	36.268	0.469					
11	100	31.802	0.404					
	002	34.436	0.42	47.48	23.8	3.246	5.204	0.272
	101	36.283	0.49					

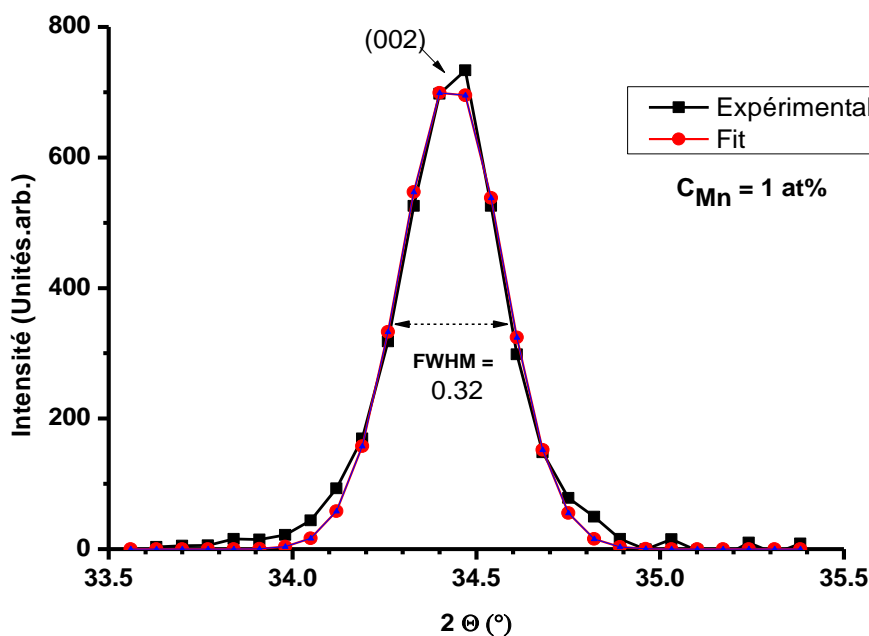
*Tableau I: Les valeurs des paramètres de la maille élémentaire, le volume, la taille de cristallites calculées à partir des réflexions des plans (100), (002) and (101), et les valeurs des micro-contraintes.*

Nous avons aussi pu observer des variations relatives dans le déplacement et l'élargissement des pics de réflexions des spectres de DRX avec l'augmentation du taux de dopage au manganèse; cela est due principalement aux micro-contraintes qui est causé par les imperfections liées à la structure cristalline, les lacunes, les positions atomiques en interstitiels, dislocations...etc. L'état des contraintes dans nos échantillons est indiqué par le

Léger déplacement des pics de DRX vers les grands angles en augmentant le taux de dopage en Mn. Nous pouvons estimer ces micro-contraintes en utilisant la relation [32]:

$$\sigma = -233 \times 10^9 \left( \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \right) \text{ Pa} \quad (\text{IV-4})$$

Où  $c_{film}$  est la constante de maille de l'échantillon et  $c_{bulk}$  est la constante de réseau du ZnO massif sans contraintes [JCPDS#79-2205]. La figure IV-P2- 3, présente un exemple de la dé-convolution du pic de DRX pour le calcul des micro-contraintes. Les valeurs calculées de ses micro-contraintes sont présenté sur le tableau I.

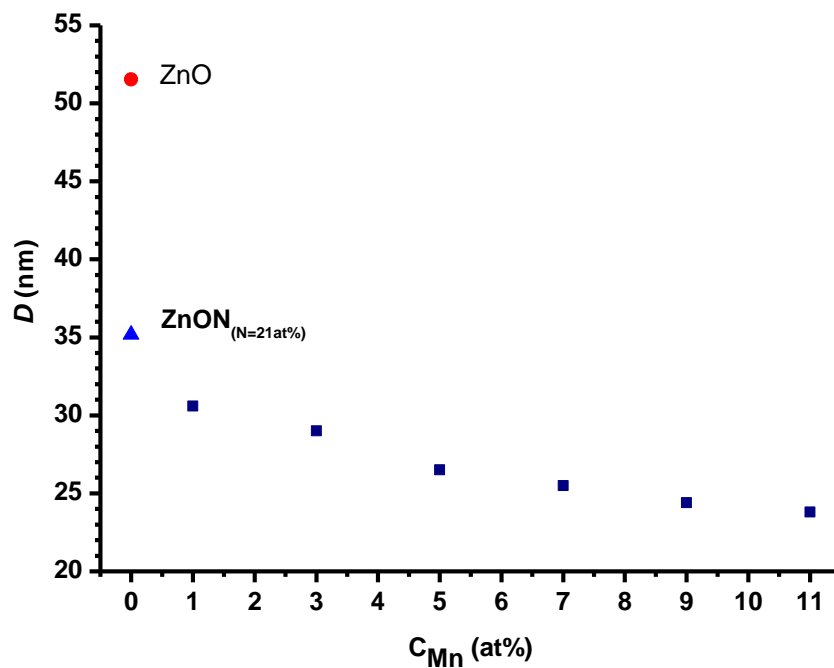


**Figure IV-P2-3: Dé-convolution du pic de DRX (002) de l'échantillon ZnON:21 at% Mn 1 at% déposé à 350°C.**

Le signe positif de la micro-contrainte suggère que nous avons un état de stress en compression dans les structures cristallines de nos échantillons.

A partir des tables établis par *Shanon et al* [33], la quadri-coordination du rayon ionique de  $Zn^{2+}$  (0.74 Å) est légèrement inférieur à celui du  $Mn^{2+}$  (0.83 Å) et résulte en une large solubilité des ions de Mn dans la matrice hôte du ZnO [33-37]. La taille des cristallites varie de 27 à 38 nm dépendant directement des axes cristallographiques et le taux de dopage en Mn et indirectement à la vitesse du spray, la température du substrat, l'atmosphère de la croissance cristalline, la concentration de la solution...etc [38, 39]. D'autres groupes de recherché ont reporté le même comportement concernant les paramètres de maille sous l'effet du dopage de ZnO par les métaux de transition [40, 41]. Nous notons, par ailleurs que les

échantillons présentent une structure cristalline hexagonale de type würtzite ; Cela suggère que les ions de  $N^{3-}$  (1.71 Å) /  $N^{3+}$  (0.16 Å) remplacent ceux de  $O^{2-}$  (1.21 Å), et  $Mn^{2+}$  (0.83 Å) remplacent ceux de  $Zn^{2+}$  (0.74 Å). Ce phénomène est aussi remarquable par la valeur du volume de la maille élémentaire qui reste pratiquement constant avec le taux de dopage en Mn (voir tableau I). Nous pouvons aussi suggérer que les ions  $N^{3+}$  se mettent dans des sites interstitiels, parce que nous avons trouvé qu'avec le taux de dopage à 21 at% en azote notre échantillon est de type p.



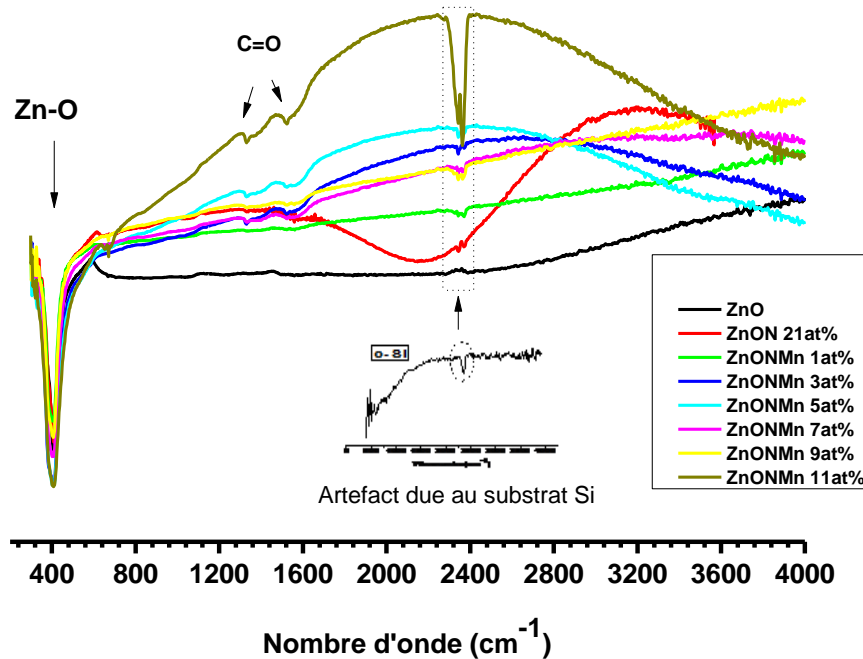
*Figure IV-P2-4: Variation de la taille des cristallites avec le taux de dopage en Mn.*

D'autre part ; ces résultats peuvent aussi suggérer que nous n'avons pas ou peu d'ions  $Mn^{2+}$  dans des sites interstitiels, qui dans ce cas engendrera une augmentation dans la valeur des paramètres de maille. La figure 4, met en évidence la décroissance de la taille des cristallites avec l'augmentation du taux de dopage en Mn indiquant que le Mn ralentit la croissance cristalline du ZnO :N.

#### **IV-P2-2-c- Résultats des mesures de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR:**

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) est généralement utilisée comme une sonde additionnelle afin d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et afin de mettre en évidence la présence d'espèces chimiques organiques et inorganiques dans nos films.

Les mesures FTIR ont été faites sur une gamme de nombres d'ondes 4000 to 300  $\text{cm}^{-1}$ , comme c'est représenté sur la figure IV-P2-5.



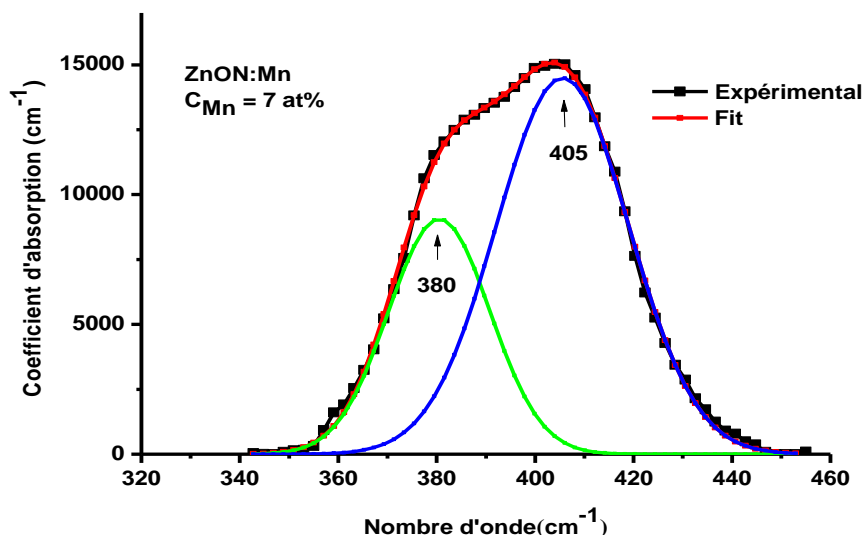
*Figure IV-P2-5: Spectres FTIR de nos films. Inset: Spectre FTIR du substrat nu de silicium.*

Les bandes symétriques et asymétriques des groupes carboxyles (C=O) observées entre 1400 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , sont dues essentiellement aux produits chimiques utilisés dans la solution de départ comme les acétates. Tous les spectres FTIR, ne montrent aucune bande liée aux groupes O-H autour de 1650–1750  $\text{cm}^{-1}$  et 2550  $\text{cm}^{-1}$ , suggérant qu'aucune contamination par adsorption d'impureté de l'air ambiant après le dépôt de nos films. Les bandes d'absorptions ordinairement observées entre 2300 and 2400  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de déformation de la liaison C=O autour de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , dues aux molécules de  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant sont aussi absentes sur nos spectres FTIR. Par ailleurs, les spectres FTIR présentent une forte bande d'absorption autour de 400–450  $\text{cm}^{-1}$  qui est assignée aux modes de vibrations d'élongations (stretching) des liaisons (Zn-O) et (Zn, Mn)-O [37]. Le déplacement en fréquences des bandes d'absorption est lié à la présence des atomes d'azote dans la matrice de ZnO. Nous suggérons que les films de ZnO: N-Mn ont un excès d'atomes d'azote qui se placent en positions interstitiels, qui impliquent évidemment la nature d'accepteurs causée par les atomes N et qui sont électriquement inactives dans les films co-dopés, quand le dopage au Mn fourni plus



d'électrons. Afin d'avoir plus d'informations sur ces phénomènes ; nous avons déconvolué cette bande autour de  $350\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  en deux gaussiennes. Un exemple d'une déconvolution est présenté sur la figure IV-P2-6. Nous avons résumé les principaux résultats de ce fit sur le tableau II.

Cette bande d'absorptions est naturellement liée au mode d'élongation (stretching) de la liaison Zn-O. Par ailleurs; la bande d'absorption autour de ( $\approx 380\text{ cm}^{-1}$ ) est probablement reliée à la présence de l'azote dans la matrice hôte de ZnO. Nous suggérons que l'origine de ce comportement est la différence dans la constante de force et la différence en les masse de Zn (65.39 amu) et du Mn (54.93 amu) causée par la substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par ceux de  $\text{Mn}^{2+}$  dans le réseau de ZnO et la création des défauts liés aux atomes de l'oxygène, et/ou à l'azote qui viens se placer dans les sites interstitiels.

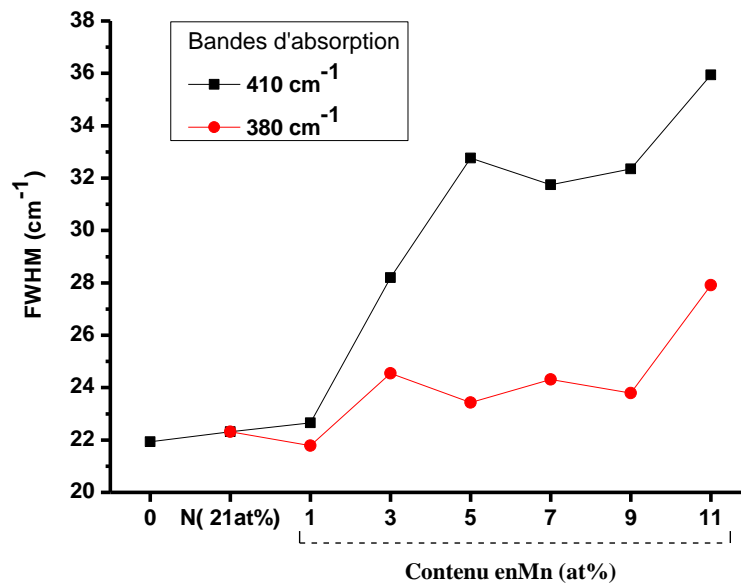


*Figure IV-P2-6: Déconvolution de la bande d'absorption ( $350\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ ) du film ZnON:21 at% Mn 5at% déposé à  $350^{\circ}\text{C}$ .*

Echantillon	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Aire.Int (10 <sup>5</sup> )
<b>0</b>	----	----	----
	<b>409.87</b>	<b>21.93</b>	<b>4.55</b>
<b>C<sub>N</sub> = 21</b>	<b>387.04</b>	<b>22.32</b>	<b>1</b>
	<b>at%</b>	<b>408.49</b>	<b>22.32</b>
<b>C<sub>Mn</sub> (at%)</b>			
<b>1</b>	<b>384.69</b>	<b>21.78</b>	<b>3.55</b>
	<b>406.37</b>	<b>22.32</b>	<b>4.4</b>
<b>3</b>	<b>382.32</b>	<b>24.54</b>	<b>2.13</b>
	<b>407.12</b>	<b>28.2</b>	<b>3.46</b>
<b>5</b>	<b>380.34</b>	<b>23.43</b>	<b>1.31</b>
	<b>405.65</b>	<b>32.76</b>	<b>3.41</b>
<b>7</b>	<b>380.52</b>	<b>24.31</b>	<b>2.34</b>
	<b>405.57</b>	<b>31.74</b>	<b>4.89</b>
<b>9</b>	<b>383.95</b>	<b>23.79</b>	<b>1.87</b>
	<b>406.43</b>	<b>32.35</b>	<b>2.34</b>
<b>11</b>	<b>381.04</b>	<b>27.91</b>	<b>2.21</b>
	<b>406.84</b>	<b>35.94</b>	<b>6.64</b>

*Tableau II: Valeurs de la position de la bande Zn-O et la largeur à mi-hauteur calculés à partir de la déconvolution de la bande d'absorption (350-450 cm<sup>-1</sup>).*

Nous pouvons constater que la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande autour ( $\approx 410 \text{ cm}^{-1}$ ), augmente avec l'augmentation du taux de dopage en Mn. D'un autre côté la largeur à mi-hauteur FWHM de la bande autour de ( $\approx 380 \text{ cm}^{-1}$ ) décroît significativement avec l'accroissement de la concentration en Mn. La figure IV-P2-7, présente cette évolution. La bande d'absorption à  $2896 \text{ cm}^{-1}$  est due au mode de vibration d'élongation de la liaison C-H [42]. La bande d'absorption autour de  $3040 \text{ cm}^{-1}$  est probablement reliée aux liaisons NO-H [43]. Les mêmes résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR trouvés dans la littérature représentent les mêmes caractéristiques que les notre, d'où nous pouvons dire que ces phénomènes sont liées aux dopants N et Mn [44, 45].



*Figure IV-P2-7: Variation de la FWHM des bandes d'absorption autour de 380 et 410 cm<sup>-1</sup>, en fonction de l'incorporation du Mn.*

#### IV-P2-2-d-Résultats des mesures de la spectroscopie de diffusion Raman:

La structure würtzite du ZnO appartient au groupe de symétrie P63mc. Les ions de Zn<sup>2+</sup> ont une géométrie T<sub>d</sub> avec une représentation irréductible:  $\Gamma_v = A_1 + E + F_2$ . En utilisant la méthode du site de Halford, nous trouvons la représentation irréductible des phonons optiques:  $\Gamma_{opt} = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$ , où A<sub>1</sub> et E<sub>1</sub> modes sont polaires et s'éclatent en branches des phonons optiques transversal (TO) et longitudinal (LO), les deux sont actifs en Raman et en infrarouge. Les modes non polaires E<sub>2</sub> modes (à Basse et grande fréquence) sont actifs en Raman, alors que les modes B<sub>1</sub> sont inactifs en Raman [36, 46–47]. La spectroscopie de diffusion Raman est généralement utilisée aussi pour estimer le degré de désordre dans la structure cristalline des matériaux. Le désordre structural se manifeste par la variation de l'élargissement, l'asymétrie et le déplacement des pics du mode E<sub>2</sub> mode. Par ailleurs; la largeur des pics de diffusion Raman est corrélée aux contraintes résiduelles dans le matériau. La fonction de corrélation spatiale des phonons dans un cristal parfait et infini résulte à la valeur du moment q=0 en respectant les règles de sélections de la Raman [48].

Nous avons représenté sur la figure IV-P2-8 les spectres Raman de nos films de ZnO co-dopés N-Mn. Les spectres Raman présentent les caractéristiques des modes de vibrations de l'oxyde de zinc qui sont localisés autour de 332, 410, 437, 581, et 670 cm<sup>-1</sup>, désignées par les phonons optiques E<sub>2</sub> (high) non-polaire et E<sub>2</sub> (low), A<sub>1</sub> (LO) et le E<sub>1</sub>

optique transverse (TO). Comparé avec le ZnO non dope, des modes de vibrations additionnelles apparaissent autour de 235, 470 et 528  $\text{cm}^{-1}$  qui sont sûrement associés à l'effet du dopage par le Mn. Les spectres Raman indiquent que l'effet du dopage n'altère pas la structure hexagonale du ZnO qui est déjà confirmé par les mesures de diffraction des rayons X. La décroissance graduelle de l'intensité du mode de vibration de  $E_2^{\text{high}}$  avec l'augmentation du taux de dopage en Mn et le déplacement des pics vers les petites fréquences est expliqué par la variation de la force de couplage exciton-phonon en la présence des atomes de Mn; puisque ceux-ci déforment la structure cristalline et affectent les propriétés des excitons libres [49].

L'effet reporté par la littérature du co-dopage par le N-Mn sur les specters Raman est révélé par la présence des modes additionnels autour de 274  $\text{cm}^{-1}$  et 477  $\text{cm}^{-1}$ , qui ne sont pas présent sur nos spectres. En effet, ces deux modes de vibrations sont aussi observés dans du ZnO dopé N et liés aux modes de vibrations des complexes d'azote et les défauts natif de la structure cristalline du ZnO [50-52].

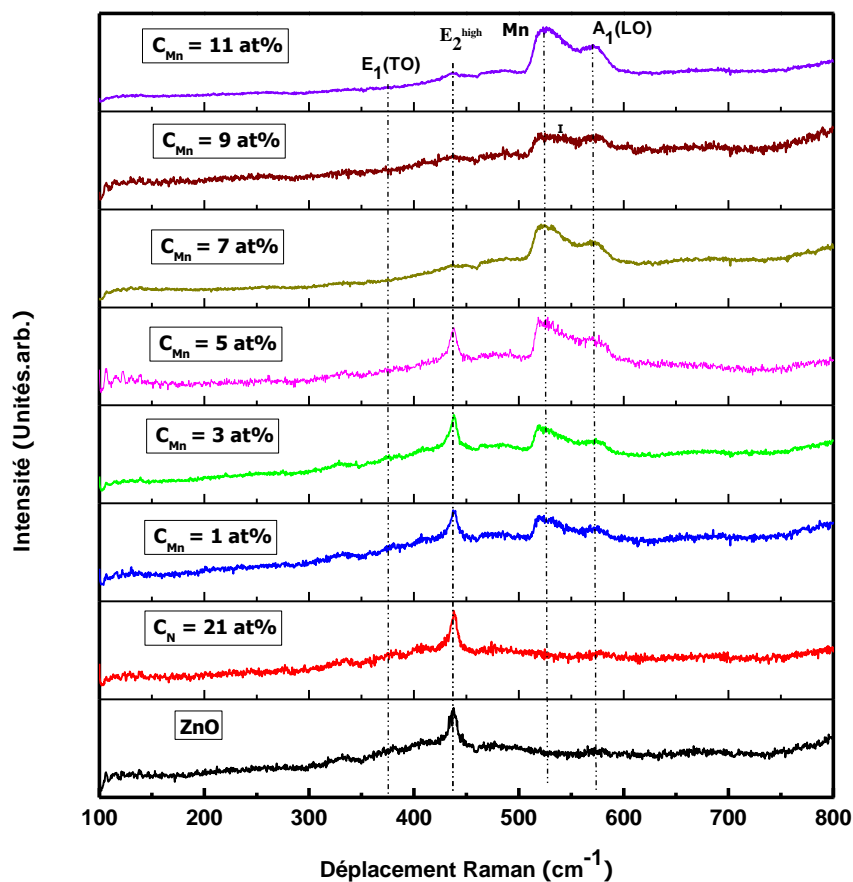


Figure IV-P2-8: Spectres Raman de nos films de ZnO co-dopés N-Mn.

Dans les systèmes ZnNMnO, l'azote peut agir comme donneur ou bien un accepteur. Si un seul atome N occupe un site d'oxygène O (N<sub>O</sub>), cela donne un accepteur (1<sup>-</sup>). Par contre, si le N est diatomique occupant un site d'oxygène (NN)<sub>O</sub>, nous aurons un comportement de double donneur (2<sup>+</sup>) [53]. Le calcul de premier principe [54] ainsi que l'étude par XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) [55] indiquent que l'obtention du type p est très difficile et qu'il faudrait être très vigilant à l'équilibre entre le N<sub>O</sub> (N sur le site O) et le (NN)<sub>O</sub>.

D'autres groupes de recherche attribuent les deux effets de l'accroissement anormale du mode A<sub>1</sub> LO 574 cm<sup>-1</sup> et la contribution autour de 525 cm<sup>-1</sup> sont reliés au l'effet du dopage ainsi que les lacunes de l'oxygène et les positions interstitiels du ZnO [56, 57]. Nous pouvons remarquer sur nos spectres Raman de nos films qu'il n'y a pas de déplacement remarquable du mode de vibration A<sub>1</sub> (LO) et I (528 cm<sup>-1</sup>), mais nous notons un changement significatif dans la largeur à mi hauteur (FWHM), l'amplitude et l'aire intégrée des ces contributions. Nous avons déconvolué cette large bande par deux Gaussiennes [37]. Les résultats de cette déconvolution sont résumés sur le tableau III.

Echantillons	A <sub>1</sub> (LO)	Mn	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Aire. Int
<b>0</b>	A <sub>1</sub> (LO)		<b>580.12</b>	<b>42.05</b>	<b>945.83</b>
	Mn		----	----	----
<b>C<sub>N</sub> = 21at%</b>	A <sub>1</sub> (LO)		<b>579.12</b>	<b>37.76</b>	<b>1255.85</b>
	Mn		----	----	----
<b>C<sub>Mn</sub> (at%)</b>					
<b>1</b>	A <sub>1</sub> (LO)		<b>564.23</b>	<b>37.63</b>	<b>1348.88</b>
	Mn		<b>529.06</b>	<b>29.46</b>	<b>1113</b>
<b>3</b>	A <sub>1</sub> (LO)		<b>569.07</b>	<b>30.35</b>	<b>3906.42</b>
	Mn		<b>528.22</b>	<b>30.35</b>	<b>6627.23</b>
<b>5</b>	A <sub>1</sub> (LO)		<b>566</b>	<b>30.53</b>	<b>3282.77</b>
	Mn		<b>528.5</b>	<b>30.53</b>	<b>5844.36</b>
<b>7</b>	A <sub>1</sub> (LO)		<b>563.92</b>	<b>37.34</b>	<b>19585.42</b>
	Mn		<b>527.7</b>	<b>27.5</b>	<b>24196.01</b>
<b>9</b>	A <sub>1</sub> (LO)		<b>571</b>	<b>22.25</b>	<b>5908.18</b>
	Mn		<b>526.94</b>	<b>26.22</b>	<b>15700.55</b>
<b>11</b>	A <sub>1</sub> (LO)		<b>526.94</b>	<b>35</b>	<b>42519.93</b>
	Mn		<b>528.36</b>	<b>27.73</b>	<b>61316.9</b>

**Tableau III: Valeurs calculés à partir du fit des fréquences, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'aire intégrée, des modes de vibrations A<sub>1</sub> (LO) et la contribution due au Mn.**

Dans cette présente étude la valeur de la largeur à mi-hauteur du mode A1 (LO) et I ( $528 \text{ cm}^{-1}$ ) augmentent avec le taux de dopage en Mn, suggérant les dommages causés par le désordre dans la matrice du ZnO induit par le dopage.

Nous nous focaliserons maintenant sur l'origine du mode de vibration autour de  $528 \text{ cm}^{-1}$ . *Bundesman et al.* [58] ont observé des modes de vibrations additionnelles pour différents dopages et suggèrent que ces modes sont reliés aux modes induits par les défauts et peut être utilisé comme indicateur de la nature du dopant introduit dans la matrice hôte. Ce mode de vibration, dans notre cas est associé aux impuretés  $\text{Mn}^{2+}$ , et il apparaît seulement quand les atomes de Mn sont introduits dans la structure [59]. Nous pouvons aussi que l'effet de taille de  $\text{Mn}^{2+}$  par rapport à celle de  $\text{Zn}^{2+}$ . Quand les ions  $\text{Mn}^{2+}$  se substituent à ceux de  $\text{Zn}^{2+}$ , de nouveaux défauts structuraux sont créés ou bien les défauts de la matrice hôte de ZnO sont activés puisque le rayon ionique des ions  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.83 \text{ \AA}$ ) se rapproche plus de celui des ions  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) que de ceux de  $\text{O}^{2-}$  ( $1.21 \text{ \AA}$ ) [60]. Nous pouvons aussi corréler ce comportement aux contraintes et à la taille des nano-grains dans notre matériaux [37, 61, 62].

#### IV-P2-2-e-Résultats des mesures de la spectrophotométrie optique UV-Vis-NIR :

La figure IV-P2-9 montre les spectres typiques de transmission de nos films de ZnO pur et co-dopés N-Mn, dans la gamme spectrale : 200–2000 nm. A la première vue, tous les spectres de transmission de nos films présentent une transmission moyenne de 85% dans la région du visible indiquant bien le caractère transparent de nos échantillons avec de très faible dispersion de la lumière.

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est calculé en utilisant la relation suivante [63]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{IV-5})$$

Où T est la transmittance et d l'épaisseur du film.

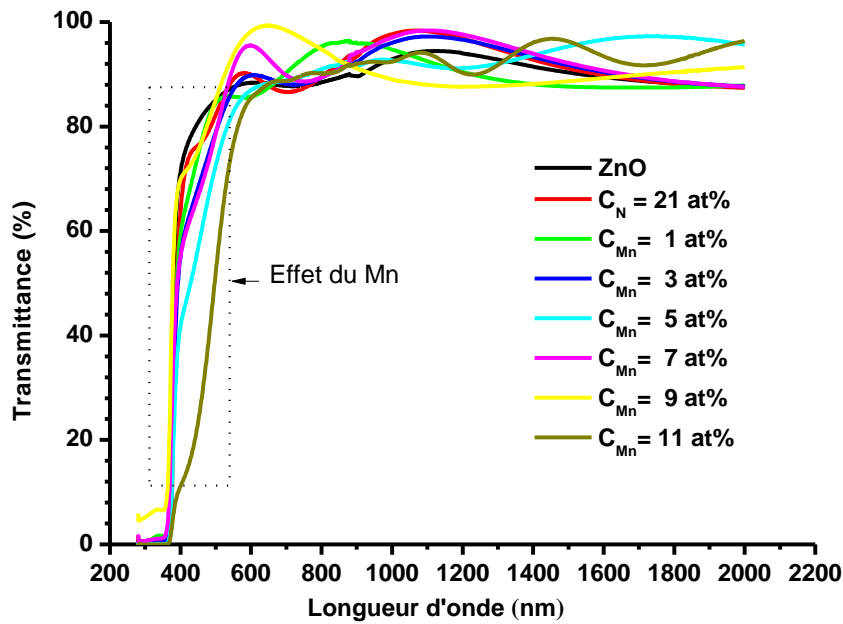


Figure IV-P2-9: Spectres de Transmission de nos films.

Le gap optique ( $E_g$ ) peut être calculé à partir du coefficient d'absorption  $\alpha$  suivant l'équation suivante [64]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{IV-6})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence de la lumière.  $A$  est une constante et  $E_g$  est le gap optique.  $E_g$  peut être déterminé en traçant la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  (voir la figure IV-P2-10), et on extrapole la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies comme s'est représenté sur la figure IV-P2-10 (inset).

Les valeurs du gap optique et des épaisseurs de nos films sont résumés sur le tableau IV.

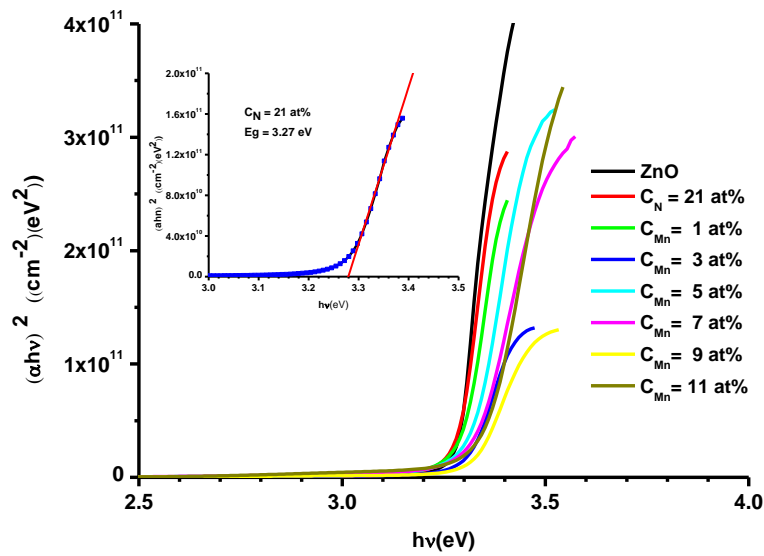


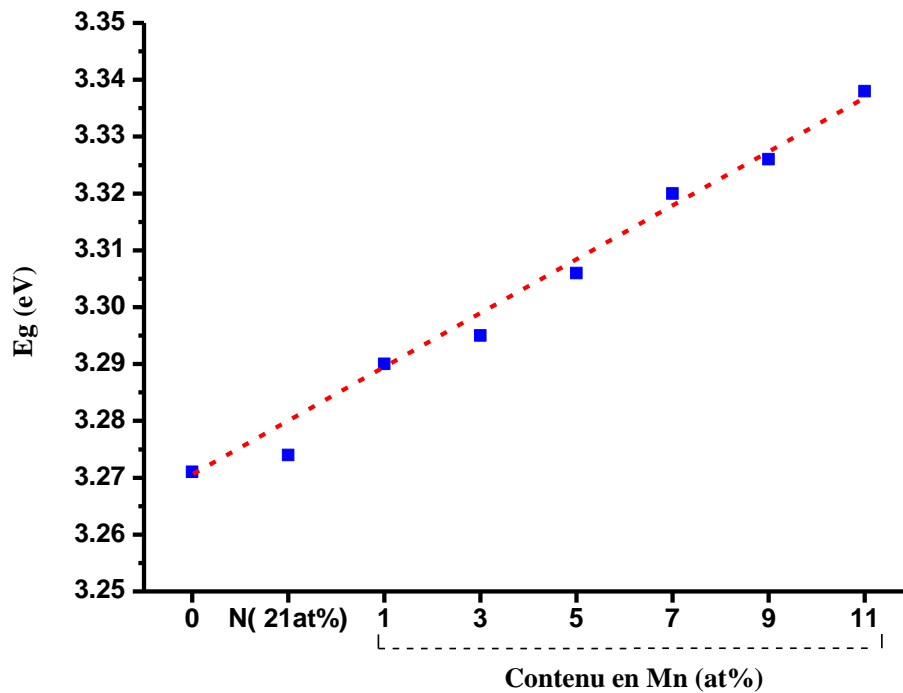
Figure IV-P2-10: Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  de nos films. Inset: Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  et l'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies.

Echantillon	Epaisseur (nm)	Eg (eV)	Eu (meV)
ZnO	353	3.27	51
C <sub>N</sub> = 21 at%	320	3.27	72
C <sub>Mn</sub> = 1 at%	296	3.29	94
C <sub>Mn</sub> = 3 at%	473	3.30	97
C <sub>Mn</sub> = 5 at%	440	3.31	102
C <sub>Mn</sub> = 7 at%	291	3.32	115
C <sub>Mn</sub> = 9 at%	266	3.33	120
C <sub>Mn</sub> = 11 at%	298	3.34	124

Tableau IV: Valeurs de l'épaisseur des Films le gap optique et l'énergie d'Urbach.

La figure IV-P2-11 représente la variation du gap optique avec la variation du dopage en Mn de nos films.





**Figure IV-P2-11: Variation du gap optique en fonction du taux de dopage en Mn.**

L'augmentation du gap optique déplacement vers le bleu (i.e. blue-shifts) impliquant le déplacement du niveau Fermi et l'élargissement du gap optique, qui est due à l'effet de Burstein-Moss (voir l'explication dans l'annexe) [65, 66]. Ce phénomène est décrit par le déplacement du niveau de Fermi dans la bande de conduction avec un accroissement de la concentration des porteurs majoritaires bloquant les transitions de faibles énergie [61, 62, 67- 69].

En plus des résultats précédents, l'absorption optique liée aux défauts de la structure cristalline s'initie à une énergie au dessous du gap optique. *Mott et al.* [70], ont reporté dans leurs travaux sur les composés semi-conducteurs binaires dopés que le profil du coefficient d'absorption croît exponentiellement avec l'énergie des photons près du bord d'absorption et réduisant légèrement la contribution de la bande interdite à l'étendue de la queue d'Urbach, qui définit les états localisés dans cette bande interdite. Nous pouvons utiliser prudemment l'énergie d'Urbach comme paramètre estimant le désordre dans notre matériau. Dans cette région spectrale,  $\alpha$  peut être exprimé comme une fonction exponentielle en fonction de l'énergie qui suit la loi Urbach [71–73]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{IV-7})$$

Où  $\alpha_0$  est une constant et  $E_U$  est l'énergie d'Urbach caractérisant la pente de la courbe.  $E_U$  est déterminé à partir de l'inverse de la pente de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  (voir la Figure IV-P2-12), [74] en utilisant la relation suivante:

$$E_U = \left( \frac{d \ln(\alpha)}{d h\nu} \right)^{-1} \tag{IV-8}$$

La figure IV-P2-12 montre la variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie des photons. Les valeurs  $E_U$  sont résumées dans le tableau IV.

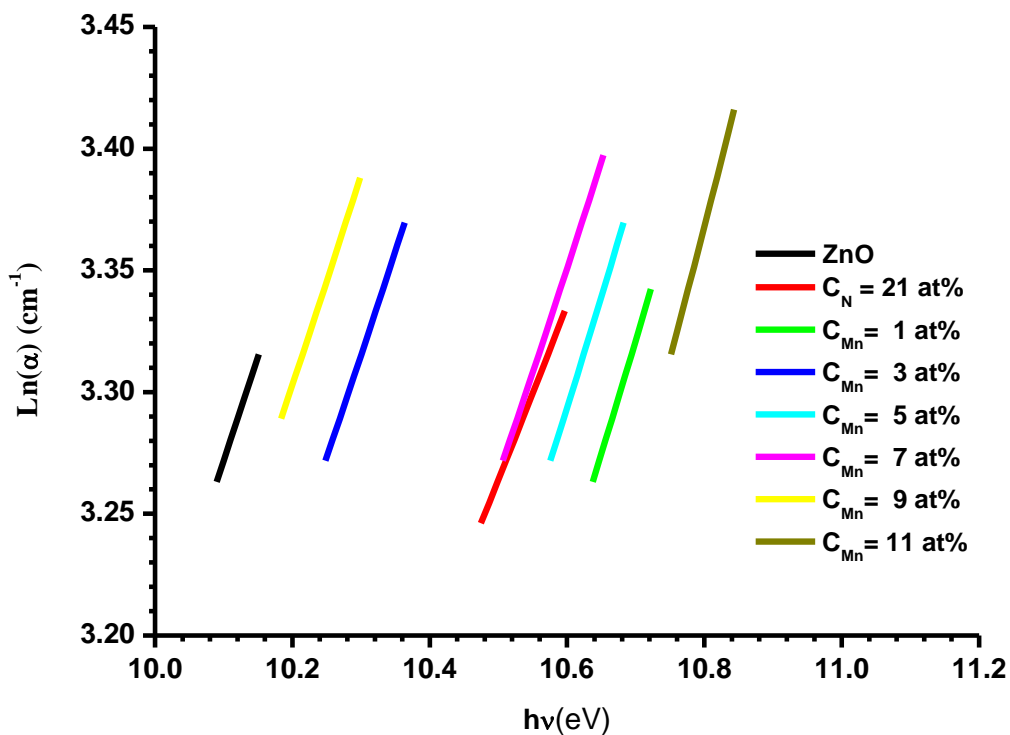


Figure IV-P2-12: Variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie.

Nous pouvons noter sur la figure IV-P2-13; que l'énergie d'Urbach augmente avec la variation du taux de dopage en Mn suggérant la croissance du désordre structural lié à l'incorporation du Mn et l'effet de l'azote dans nos échantillons.

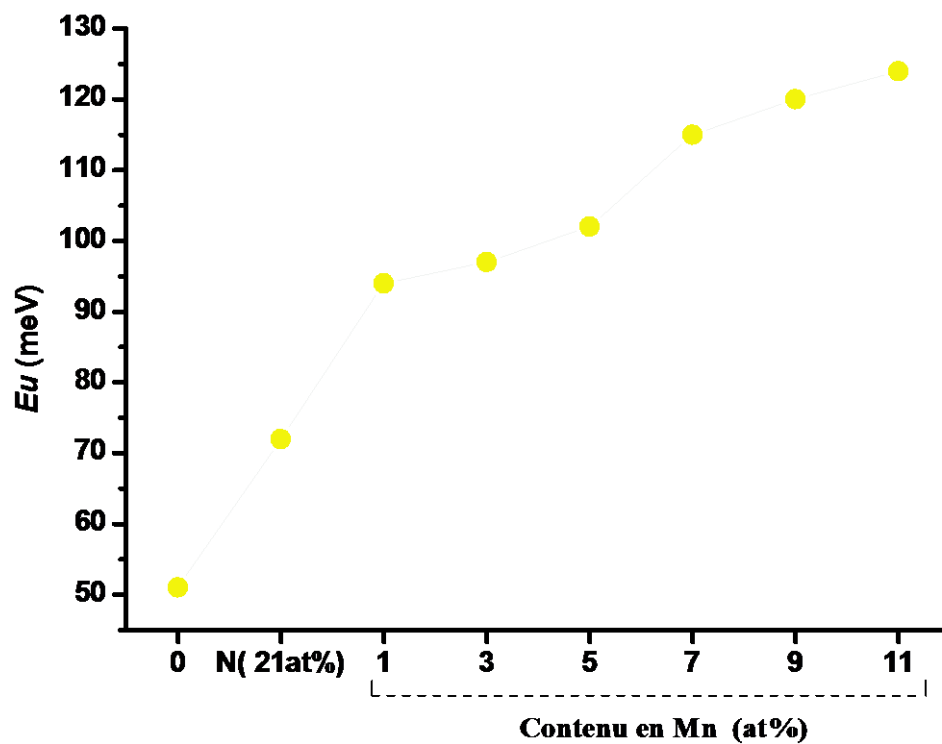


Figure IV-P2-13: Variation de l'énergie d'Urbach en fonction du contenu en Mn.

Références

- [1] S. Das sarma. Spintronics Am Sci, **89**, 516-28 (2001).
- [2] P. Sharma, K. Sreenivas, K.V. Rao. J Appl Phys, **93**, 3963-70 (2003).
- [3] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Solid State Commun. **105**, 399 (1998).
- [4] S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, M. B. Knickelbein, Chem. Phys. Lett. **378**, 374 (2003).
- [5] J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu, and L. D. Chen. Applied Physic Letters, **85**, 4070 (2004).
- [6] N. Yuan, J. Li, L. Fan, X. Wang, Y. Zhou. Journal of Crystal Growth, **290**, 156–160 (2006).
- [7] J. F. Kong, H. B. Ye, D. M. Zhang, W. Z. Shen, J. L. Zhao and X M.Li. J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 7471–7474 (2007).
- [8] J. Bian, X. Li, L. Chen, Q. Yao, Chemical Physics Letters, **393**, 256–259 (2004).
- [9] C.H. Yam Park, S.B. Zhang, S.H. Wei, Phys. Rev. **B 66**, 073202 (2002).
- [10] T. Yamamoto H.K. yoshiba. Physica B, **155**, 302-303 (2001).
- [11] L.G.Wang, A. Zunger. Phys. Rev. Lett. **90**, 256401 (2004).
- [12] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai. Physica B, **140**, 302-303 (2001).
- [13] J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu, L.D. Chen. Appl. Phys. Lett, **84**, 541 (2004).
- [14] J. M. Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang, L. D. Chen, Q. Yao. Appl. Phys. Lett, **84**, 3783 (2004).
- [15] C.Y. Zhang, X. M. Li, J.M. Bian, W. D. Chen, W.D. Yu, X.D. Gao. Solid State Commun. **132**, 75 (2004).
- [16] A. Mahroug ; R. Amari ; A. Boukhari; B. Deghfel ; L. Guerbous ; N. Selmi; Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 13, 732-742 (2018).
- [17] Wahab Hassan; Mahmood Arshad; Mehmood Mazhar; Materials Focus, 3, 255-260 (2014).
- [18] S. Shanthi, N. Muthukumarasamy; S. Agilan; R. Balasundaraprabhu; Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, **9**, 117-123 (2014).
- [19] Benazir Chishti ; Z. A. Ansari; H. Fouad; Othman. Y. Alothman; S.G.Ansari. Science of Advanced Materials, 9, 2202-2213 (2017).
- [20] S. K Mandal, T. K. Nath. Thin Solid Films, **515**, 2535-41(2006).
- [21] Bhat S. Venkataprasad, F. L. Deepak. Solid State Commun, **135**, 345-7 (2005).
- [22] R. Viswanatha, S. Sapra, S.S. Gupta, B. Satpati, P.V. Satyam, B. N. Dev. J Phys Chem B, **108**, 6303-10 (2004).

- [23] H. T. Cao, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen. *J. Solid State Chem*, **177**, 1480 (2004).
- [24] Friedrich, M. A. Gluba, and N. H. Nickel. *Appl. Phys. Lett*, **95**, 141903 (2009).
- [25] F.J. Manjon, B. Mari, J. Serrano, and A. H. Romero. *J. Appl. Phys*, **97**, 053516 (2005).
- [26] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, V. Manevych. *Microelectronics Journal*, **37**, 910–915 (2006).
- [27] R. Baghdad, N. Lemée, G. Lamura, A. Zeinert, B. Kharroubi, N. Hadj-Zoubir, M. Bousmaha, M. A. Bezzerrouk, H. Bouyanfif, B. Allouche and K. Zellama. *Superlattices and Microstructures*, **104**, 553–569 (2017).
- [28] T. Devoka, M. Krunk, M. Grossberg, O. Volobujeva, I. OjaAcik. *Superlattices and Microstructures*. **42**, 444-450 (2007).
- [29] B.C. Jiao, X.D. Zhang, C.C. Wei, J. Sun, Q. Huang, Y. Zhao. *Thin. Solid. Films*. **520**, 1323-1329 (2011).
- [30] N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A.A. Aziz, H. Ahmad, M. Rashid, *Phys. B* **405**, 1081-1085 (2010).
- [31] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L.K. Ono, B.R. Cuenya, H. Heinrich. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1895 (2010).
- [32] O. Lupan, L. Chow, S. Shishiyanu, E. Monaico, T. Shishiyanu, V. Sontea, B.R. Cuenya, A. Naitabli, S. Park, A. Schulte. *Mater. Res. Bull.* **44**, 63 (2009).
- [33] R. D. Shannon. *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [33] W. B. Mi, H.L. Bai, H. Liu, C.Q. Sun. *J. Appl. Phys*, **101**, 023904 (2007).
- [34] C. A. Aeguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto. *Phys. Rev*, **181**, 1351 (1969).
- [35] T. C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell. *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966).
- [36] Khan A. Alim, Vladimir A. Fonoberov, Manu Shamsa, and Alexander A. Balandin. *Journal of Applied Physics*, **97**, 124313 (2005).
- [37] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M. Bousquet, A. Zeinert, M. El Marssi and K. Zellama. *Superlattices and Microstructures*, **52**, 711–721 (2012).
- [38] M. K. R. Khan, M. Azizar Rahman, M. Shahjahan, M. Mozibur Rahman, M.A. Hakim, Dilip Kumar Saha, Jasim Uddin Khan. *Current Applied Physics*. **10**, 790–796 (2010).
- [39] A. Franco Jr, H.V.S. Pessoni. *Physica B*. **476**, 12-18 (2015).
- [40] J. Anghel, A. Thurber, D. A. Tenne, C. B. Hanna, and A. Punnoose. *J. Appl. Phys.* **107**, 09E314-09E314-3 (2010).
- [41] M. L. Dinesha, H. S. Jayanna, S. Mohanty and S. Ravi, *J. Alloys Compd.* **480**, **21B**, 618 (2008).

- [42] N.H. Nickel, K.Fleischer. Phys.Rev. Lett, **90** , 197402 (2003).
- [43] Yinzhu Zhang , Jianguo Lu , Lanlan Chen , Zhizhen Ye. Solid State Commun,**143**, 562-565 (2007).
- [44] S. Mensiri, P. Laokul and V. Promark. J. Cryst. Growth, **289**, 102-106 (2006).
- [45] S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T. K. Chini and V. Sengodan. Master. Sci. Semic. Proc. **11**, 6 (2008).
- [46] C.A. Aeguello, D.L. Rousseau and S.P.S. Porto. Phys. Rev. **181**, 1351 (1969).
- [47] T.C.Damen, S.P.S.Porto and B.Tell, Phys. Rev. **142**, 570 (1966).
- [48] L.Y. Lin, C.W. Chang, W.H. Chen, Y.F. Chen, S.P. Guo, M.C. Tamargo. Phys. Rev. B, **69**, 075204 (2004).
- [49] C. L. Du, Z. B. Gu, Y. M. You, J. Kasim, T. Yu, Z. X. Shen, Z. H. Ni, Y. H. Ma, G. X. Cheng, and Y. F. Chen. J. Appl. Phys, **103**,023521 (2008).
- [50] A. Kaschner, U. Haboek, Martin Strassburg, Matthias Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, and C. Thomsen. App. Phys. Lett, **80**, 1909 (2002).
- [51] C. Bundsmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundrmann. App. Phys. Lett, **83**, 1974 (2003).
- [52] N. Hasuike, H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, H. Matsui, H. Saeki, and H. Tabata. J. Phys: Condens. Matter, **16**, S5807 (2004).
- [53] S. Limpijumnong, X. Li, S. Wei, S.B. Zhang. Appl. Phys. Lett, **86**, 211910 (2005).
- [54] Y. Marfaing, A. Lusson. Superlattices Microstruct, **38**, 385 (2005).
- [55] C. L. Perkins, S. Lee, X. Li, S.E. Asher, T.J. Coutts. J. Appl. Phys, **97** 034907 (2005).
- [56] J. M. Liu, C. K. Ong, and L. C. Lim. Ferroelectrics, **231**, 223 (1999).
- [57] S. K. Sharma and G. J. Exarhos. Solid State Phenom. **55**, 32 (1997).
- [58] C. Bundsmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundrmann.App. Phys. Lett, **83**, 1974 (2003).
- [59] M. F. Cerqueira, A. G. Rolo, T. Viseu , J. Ayres de Campos, T. Lacerda-Aroso, F. Oliveira, M. I. Vasilevskiy and E. Alves. Phys. Status Solidi c, **7**, 2290 (2010).
- [60] E. Liu, P. Xiao, J. S. Chen, B. C. Lim and L. Li. Curr. Appl. Phys, **8**, 408 (2008).
- [61] M. Rajalakshmi and Akhilesh K. Arora. Journal of Applied Physics, **87**, 2445 (2000).
- [62] R. Ruppin and R. Englman. Rep. Prog. Phys, **33**, 149 (1970).
- [63] W. Miao, X. Li, Q. Zhang. Thin solid Films, **500**, 70-75 (2006).
- [64] J. Tauc, in: F. abeles (Ed.), optical properties of Solids, Vol. 22, North-holland, Amsterdam, 1970, p.903.
- [65] E. Burstein. Phys. Rev, **93** (1954) 632.

- [66] T.S. Moss. Proc. Phys. Soc. Lond, **B 67**,775 (1954).
- [67] Y.Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow and H. Koinuma. J. Appl. Phys, **90**, 4246 (2001).
- [68] T.M. Hammad, J.K. Salem, R.G. Harrison. Appl. Nanosci, **3**, 133 (2013).
- [69] A. Fonoberov Vladimir and A. Balandin Alexander. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, **1**, 19–38 (2006).
- [70] N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, UK, 1979.
- [71] F. Urbach. Phys. Rev, **92**, 1324 (1953).
- [72] W. Martienssen. J. Phys. Chem. Solids, **2**, 257–267 (1957).
- [73]A. Boukhachem, R. Boughalmi , M. Karyaoui, A. Mhamdi, R. Chtourou, K. Boubaker, M. Amlouk. Materials Science and Engineering B, **188**, 72–77 (2014).
- [74] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. Phys. Rev. Lett, **47**, 1480–1483 (1981).

## *Conclusion Générale*

*Il y a deux sortes de méditation, l'une provenant d'assentiment et de foi, l'autre de contemplation et de vision. La première est celle de ceux qui réfléchissent ; la seconde, celle de ceux qui contemplent et discernent.*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري



## Conclusion Générale

---

### Première partie :

En conclusion, nous avons faits croître des films nanostructurés de ZnO dopé cobalt sur des substrats de verre et du silicium par une méthode très simple et transposable i.e. Spray Pyrolyse Ultrasonique, à pression atmosphérique normale et à  $T=350$  °C. La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de diffusion Raman et la spectrophotométrie UV-Vis-NIR démontrent que les atome de cobalt sont incorporé uniformément dans la structure cristalline wurtzite en se substituant à ceux des cations Zn sans l'apparition d'aucune phase secondaire comme le cobalt métallique. Notre étude suggère que deux interactions dominantes existent dans le cas de la substitution Co-Zn : Une est les interactions entre les électrons du niveau  $d$  du  $\text{Co}^{2+}$  et les électrons des niveaux  $s$  et  $p$  de la matrice hôte ZnO, qui conduit au déplacement rouge (red-shift) du gap optique  $E_g$  en augmentant le contenu en Co. L'autre est les interactions entre les électrons localisés  $d$  du  $\text{Co}^{2+}$ , qui réduit la transmittance des films dopés dans la région du visible.

Finalement, tous nos échantillons exhibent un comportement paramagnétique à cause des électrons  $3d$  de  $\text{Co}^{2+}$  et nous n'observons aucune trace du ferromagnétisme *intrinsèque*.

### Deuxième partie :

De la même manière que la première partie; nous avons synthétisé des films minces et des poudres nanostructures de ZnO co-dopés N-Mn. Nous avons utilisé les mêmes procédures et techniques de caractérisation précédentes pour les dépôts. Les résultats des mesures ont démontré que le manganèse est uniformément incorporé dans la structure würtzite du ZnO en se substituant au zinc et qu'aucune phase secondaire n'est apparente. La mesure par la DRX a mis en évidence la décroissance de la taille des nanocristallites dans nos échantillons avec l'augmentation du taux de dopage en Mn indiquant bien que les ions de Mn bloquent la croissance cristalline de la matrice ZnON. Les spectres de diffusion Raman des films de ZnO pure et co-dopés N-Mn présentent les caractéristiques des modes de vibrations du ZnO purement cristallin. Par ailleurs ; le gap optique croît avec l'augmentation du Mn (i.e. Blue-shift), qui est lié à l'effet Burstein-Moss. Finalement, les films minces nanostructurés déposés par spray pyrolyse ultrasonique sont très homogènes, compacte secondaire.

# *Annexe*

*‘Il t'envoie l'inspiration pour te sortir de la prison de ton être  
vers le libre espace de la contemplation de Dieu’*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

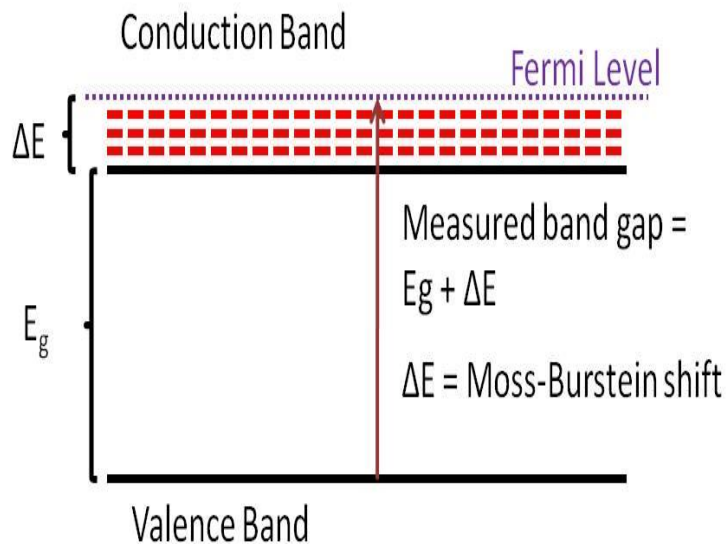
كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

## Annexe :

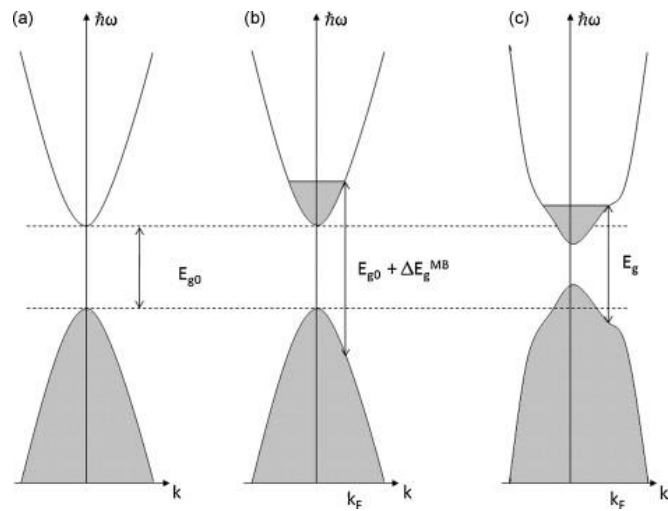
### The Burstein–Moss effect

The **Burstein–Moss** effect is the phenomenon of which the apparent band gap of a semiconductor is increased as the absorption edge is pushed to higher energies as a result of all states close to the conduction band being populated. This is observed for a degenerate electron distribution such as that found in some Degenerate semiconductors and is known as a Burstein–Moss shift [1, 2].

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



## Annexes



### References:

- [1] I. Hamberg, C.G. Granqvist, Phys. Rev. B 30 (1984) 3240.
- [2] S.C. Jain, J.M. McGregor, D.J. Roulston, J. Appl. Phys. 68 (1990) 3747.

## Abstract :

ZnO is an II–VI group semiconductor with a wide band gap of 3.37 eV and large exciton energy of 60 meV at 300 °K. Zinc oxide (ZnO) has been attracted a great deal of scientific attention because of their potential applications in the field of optoelectronics and data storage devices. In this fact, samples of Co-doped ZnO (ZnO: Co) and N-Mn co-doped ZnO nanostructured thin films were deposited by a simple ultrasonic spray pyrolysis method under atmospheric pressure. Substrate temperature was fixed at 350 °C and the spray rate was maintained at 0.26 litre.min<sup>-1</sup> for the samples of ZnO (ZnO: Co) and 1.26 litre.min<sup>-1</sup> for the samples of N-Mn co-doped ZnO. Compared with the Raman spectra for ZnO pure films, the Co-doping effect on the Raman spectra is revealed by the presence of three additional peaks around 235, 470 and 538 cm<sup>-1</sup> due to Co incorporation. These results show that cobalt ions, in the oxidation state of Co<sup>2+</sup>, replace Zn<sup>2+</sup> ions into the ZnO lattice without changing its wurtzite structure. The optical measurements shows absorption wells at approximately 570 (2.18 eV), 620 (2.02 eV) and 660 nm (1.88 eV) appearing in the spectra of the Co-doped samples in comparison with pure ZnO confirming XRD and Raman spectroscopy results. DRX evidences the concomitant decrease in the crystallite size when increasing the Mn doping content indicating well that Mn ion in the ZnON matrix restricted the growth of nanocrystals. The optical band gap energy increases (i.e. Blue-shift), with Mn-doping content due to the Burstein-Moss effect.

**Keywords:** ZnO thin films, co-doping, ultrasonic spray pyrolysis, würtzite, transition metals.

## ملخص :

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك غير المطعمة و المطعمة بالمنغنيز و بالكوبالت باستعمال طريقة الرش فوق الصوتي. وضعت الشرائح فوق مساند من الزجاج و السيليكون لمجموعتين من العينات المطعمة بالكوبالت و الأزوت مع المنغنيز قمنا بدراسة الخصائص البنيوية , الضوئية و الكهربائية للعينات المحضرة من خلال التغيير في عامل الحرارة و نسبة التطعيم وذلك باستعمال محرف الأشعة السينية , مطياف الأشعة تحت الحمراء , مطياف رامان , مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية و أخيرا القياسات الكهربائية. بينت أطيف الأشعة السينية أن العينات المحصل عليها هي ذات بنية بلورية سداسية من نوع وارتزيت . الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك لها شفافية في المجال المرئي تفوق % 85 و مع زيادة الكوبالت تزيد الفجوة البصرية بفعل ظاهرة burstein-moss أيضا أطيف رامان تكشف عن وجود ثلاثة قمم حوالي 235, 470 و 538 cm<sup>-1</sup> تؤكد عن تفاعل ذرات الكوبالت مع ذرات الزنك. أيضا تمكنا من معرفة أن ذرات المنغنيز توقف نمو بلورات أكسيد الزنك المطعم بالنيتروجين.

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

## Résumé:

ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI avec un large gap de 3.37 eV et une large énergie excitonique de 60 meV à 300 °K. L'oxyde de zinc est attractif pour ces potentielles applications dans différents domaines de l'optoélectronique et dans les dispositifs de stockage de l'information. Dans ce contexte des films de ZnO dopés cobalt (0, 1, 3, 5, 7, 9, 11 et 13 at%), ont été déposés par une technique simple la spray pyrolyse ultrasonique sous la pression atmosphérique. La température du substrat a été fixée à 350 °C et le débit du gaz porteur est 0.26 l/min pour les échantillons ZnO : Co et 1.26 l/min pour ZnO : N,Mn. Les spectres Raman nous révèlent les présences de pics additionnels par rapport à ceux du ZnO pur, autour de 235, 470 et 538 cm<sup>-1</sup> sont due à l'incorporation du cobalt. Les mesures optiques montrent des puits d'absorption autour de 570 (2.18 eV), 620 (2.02 eV) et 660 nm (1.88 eV) qui apparaissent sur les spectres de transmission des films de ZnO dopé cobalt confirmant les résultats de la DRX et la spectroscopie de diffusion Raman. La DRX nous a confirmé que les atomes de Mn bloquent la croissance cristalline du ZnO dopéN. Par ailleurs, l'introduction du Mn dans la matrice ZnON réduit le gap optique s'interprétant par l'effte Moss-Burstein.

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