



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et de des Sciences de la nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux
Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
BOUMESSAH RAHIMA
BEN AISSA Wafa
Le : Jeudi 27 juin 2019

L'EFFET DU TAUX DE COBALT SUR LES PROPRIETES DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC ELABOREES PAR SPRAY

Jury :

Abd elOuahab Ouahab	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Président
Khattar Aicha	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Messai Nadia	M.C.B	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

En premier lieu,

*Nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir aidées pour arriver à
terme de ce travail.*

*Nous tenant à exprimer notre grande reconnaissance
et profonde gratitude à :*

*Notre prof KHATTAR AICHA, pour avoir encadré ce travail, sa patience,
et ses conseils pour le bon déroulement de ce travail.*

Les membres de jury pour avoir acceptés de juger notre travail.

*Nous remercions notre famille pour leurs aides durant nos études
et leurs soutiens,*

pour que nous arrivions à ce merveilleux instant.

Enfin,

*nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans
la réalisation de ce travail*

A tous un grand merci.

Dédicaces

***J**e dédie ce travail :*

À l'âme de mon cher frère Walid.

À ma chère mère Zahra.

A ma petite fille Maram

À toute ma famille.

À tous mes enseignants de primaire jusqu'à ce jour.

Et enfin à tous mes amis à l'intérieur et à l'extérieur du pays.

B. rahima

***J**e dédie ce travail à :*

À mon cher père Ismail.

À ma chère mère Fadhila.

Mon frère Sife Eddin

et mes sœurs :

« Asma, Amel, Aya, Nour, Anfel ».

Toute ma famille.

Et enfin à tous mes amis et mes collègues.

B.wafa

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------	---

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO) et le cobalt (Co)

I. Introduction	3
I.1. Généralités sur les oxydes conducteurs transparents (TCO)	3
I.2. Qu'est-ce qu'un TCOs?	3
I.3. Intérêt et choix des TCO	4
I.4. Les propriétés générales des TCO	4

Partie A : L'oxyde de zinc (ZnO)

I.5. Généralités sur L'oxyde de zinc (ZnO)	6
I.6. Qu'est-ce que l'oxyde de zinc	6
I.7. Le choix du ZnO	6
I.8. Propriétés de ZnO	7
I.8.1. Propriétés structurales cristallines	7
I.8.1.a. Structure électrique de bandes	9
I.8.2. Propriétés optiques et luminescence	10
I.8.2.a Absorption	10
I.8.2.b Indice de réfraction	10
I.8.3. Propriétés électriques	10
I.9. Dopage de ZnO	11

Partie B : L'oxyde de cobalt (Co)

II. Généralités sur le cobalt (Co)	13
II.1. Qu'est-ce que le cobalt?	13
II.2. Structure du cobalt	13
II. 3. Les oxydes de cobalt	14
II. 4. La phase spinelle Co_3O_4	15
II. 5. Type de structure spinelle	16
II.5.a spinelle normale	16
II.5.b spinelle inverse	16
II.5.c spinelle intermédiaire	16

II.6. Propriétés de l'oxyde de cobalt (Co₃O₄)	16
II.6.1. Propriétés magnétiques et conduction électrique	16
II.6.2. Propriétés optiques	17
II.7. Dopage de ZnO par le Cobalt (Co)	18
II.8. Semi-conducteur magnétique dilué	18
II.9. Importance du semi-conducteur magnétique dilué	19

Chapitre II

Les méthodes d'élaboration et d'analyse des couches minces.

II.1. Introduction	20
II.2. Définition des couches minces	20
II.3. Le principe de dépôts de couches minces	20
II.4. Méthodes de dépôts des couches minces	22
II.4.1. La voie physique	22
II.4.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	22
II.4.1.2. Evaporation sous vide	23
II.4.1.3. Ablation laser	23
II.4.1.4. La pulvérisation cathodique	24
II.4.2. La voie chimique	25
II.4.2.1. Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD)	25
II.4.2.2. Electrodeposition	25
II.4.2.3. Spray pyrolyse	26
II.4.2.3.a. Définition	26
II.4.2.3.b. principe générale du procédé spray	28
II.4.2.4. spray ultrasonique	28
II.4.2.5. Spray pneumatique	28
II.4.2.6. Sol-Jel	29
II.5. Les techniques de caractérisation des couches minces	31
II.5.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance	31
II.5.2. Caractérisation structurale	32
II.5.2.1. Diffraction de rayon X	32
II.5.3. Caractérisation microstructurale	34
II.5.3.1. Microscopie électronique à balayage et l'EDX	34

II.5.4. Caractérisation optique	36
II.5.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible	36
II.5.4.2. Les spectres de transmittance	37
II.5.4.3. Les spectres d'absorption	37
II.5.4.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	38
II.5.5. Caractérisation électrique	40
II.6. Conclusion	41

Chapitre III

Procédure expérimentales et résultats et discussions.

III.1. Introduction	42
III.2. Procédure expérimentale	42
III.2.1. Montage expérimentale utilisé	42
III.2.2. Choix du substrat de dépôt	43
III.2.3. Nettoyage des substrats	43
III.2.4. Conditions expérimentales	43
III.2.5. Préparation des solutions	44
III.2.6. Déposition des couches	45
III.3. Résultats et discussions	47
III.3.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance	47
III.3.2. Caractérisation structurale	48
III.3.2.a. Les paramètres de la maille	52
III.3.2.b. Détermination de la taille de grain et la déformation	53
III.3.2.c. La densité de dislocations (δ)	56
III.3.3. Caractérisation microstructurales (MEB)	57
III.3.4. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	57
III.3.4.a. L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach	59
III.3.5. Propriétés électrique	60
III.4. Conclusion général	63

Liste des figures :

Figure N°	Titre	Page
Chapitre I		
Fig (I.1)	Evolution du nombre de publications de ZnO et ITO depuis 1996 à 2014	3
Fig (I.2)	structures cristallines TCOs les plus usuels (ZnO, SnO ₂ et InO ₃)	4
Fig (I.3)	Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1.14 µm d'épaisseur	5
Fig (I.4)	Présentation des propriétés principales de TCO	5
Fig (I.5)	a) Un cristal zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA. b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique	6
Fig (I.6)	Représentation des structures cristallines du ZnO	7
Fig (I.7)	Structure Wurtzite- hexagonal C6mc	8
Fig (I.8)	Structure électronique de ZnO calculée par "hybride DFT" dans l'espace réciproque	9
Fig (I.9)	Le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) en deux types (n et p)	12
Fig (II.1)	Erythrite, (a) Skutterudite de Bou-Azzer (Maroc) et (b, b') Carrollite de Kambove (RDC). Photos J.F. Labbé	13
Fig (II.2)	Structure hexagonale compacte de Co : à gauche α-Co et β-Co et à droite	13
Fig (II.3)	a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). b) Structure du spinelle Co ₃ O ₄ idéal	15
Fig (II.4)	Variation d'absorption en fonction de λ	17
Fig (II.5)	Détermination du gap optique pour le Co ₃ O ₄	18
Fig (II.6)	a) Semi -conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. c) Semi conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire	19

Chapitre II		
Fig (II.1)	Diagramme d'étapes du dépôt des couches minces	22
Fig (II.2)	Techniques et procédés de dépôt de couches minces	23
Fig (II.3)	a) Schéma de principe de l'évaporation. b) les procédés de chauffage en Evaporation sous vide	24
Fig (II.4)	Schéma de principe d'ablation laser	25
Fig (II.5)	Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron.	26
Fig (II.6)	Schéma de méthode électrodéposition.	27
Fig (II.7)	Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pyrolyse.	28
Fig (II.8)	Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.	30
Fig (II.9)	Schéma du principe du procédé de dépôt par dip-coating.	30
Fig (II.10)	Exemple de mesure d'épaisseur.	31
Fig (II.11)	Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.	32
Fig (II.12)	Mesure de la largeur à mi hauteur.	33
Fig (II.13)	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.	35
Fig (II.14)	spectrophotomètre UV-Visible.	36
Fig (II.15)	Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.	37
Fig (II.16)	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.	38
Fig (II.17)	Détermination du gap d'énergie	39
Fig (II.18)	méthode de quatre pointes	40
Chapitre III		
Fig (III.1)	Montage expérimental du système de spray pneumatique.	42
Fig (III.2)	chlorure de zinc ($ZnCl_2$).	44
Fig (III.3)	chlorure de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).	44

Fig (III.4)	Représente les étapes de déposition des couches minces de ZnO:Co.	46
Fig (III.5)	Photo des séries d'échantillons des couches minces de ZnO: Co₃O₄ .	46
Fig (III.6)	La variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de ZnO:Co₃O₄ .	48
Fig (III.7)	JCPDS N° de carte (00-036-1451) de ZnO	49
Fig (III.8)	JCPDS N° de carte (00-042-1467) de cobalt	49
Fig (III.9)	Spectres de diffraction des rayons X du ZnO avec différentes concentration de cobalt (0, 10, 30, 50,70 et 100 %)	50
Fig (III.10)	Présente la substitution des ions Zn ⁺² par des ions Co ⁺² dans la Structure du Wurtzite du ZnO	51
Fig (III.11)	La variation de la taille de grain et la déformation des couches de ZnO:Co ₃ O ₄ différentes concentration du Co. a) pour ZnO, et b) pour Co ₃ O ₄	54
Fig (III.12)	Taille des grains D en fonction de la concentration de la solution (Pour ZnO et Co ₃ O ₄)	55
Fig (III.13)	La variation de la taille de grain et la dislocation des couches de ZnO:Co₃O₄ différentes concentration du Co. a) pour ZnO, et b) pour Co ₃ O ₄	56
Fig (III.14)	Image de MEB des couches ZnO:Co₃O₄ . a) pour Z1et b) pour Z7	57
Fig (III.15)	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde	57
Fig (III.16)	Détermination du gap d'énergie de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de ZnO: Co₃O₄	59
Fig (III.17)	Présentation de la variation des deux grandeurs (gap optique et désordre) avec le taux de cobalt	60
Fig (III.18)	Variation de la conductivité en fonction de la concentration du cobalt	61

Liste des tableaux :

Tableau N°	Titre	Page
Chapitre I		
Tab (I.1)	Critère de choix des TCO	4
Tab (I.2)	Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO	7
Tab (I.3)	Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO.	8
Tab (I.4)	quelques propriétés électriques de ZnO.	11
Tab (II.1)	Structure cristalline paramètres de maille de (Co)	14
Tab (II.2)	Les valeurs standard relatives aux propriétés physiques du cobalt sont mentionnées ci-dessous.	14
Tab (II.3)	Les principales propriétés d'oxyde de cobalt sont résumées dans le tableau suivant	15
Chapitre III		
Tab (III.1)	les conditions expérimentales	43
Tab (III.2)	Quelques propriétés générales du ($ZnCl_2$) et du ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).	44
Tab (III.3)	les masses utilisées dans dépôt	45
Tab (III.4)	l'épaisseur et la vitesse de croissance de chaque échantillon	47
Tab (III.5)	les valeurs des paramètres de maille et la distance inter réticulaire pour différentes concentration de cobalt	53
Tab (III.6)	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux de la taille des grains et de la déformation pour différentes concentration du Co.	57
Tab (III.7)	Résultats de la dislocation pour différentes de taux de cobalt de recuit	56
Tab (III.8)	Valeurs des paramètres électriques des couches minces de $ZnO :Co_3O_4$.	61

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie solaire a l'avantage d'être disponible sur la surface de la terre entière mais avec une distribution et une intensité qui ne sont pas uniformes. Parmi les principaux moyens pour capter cette énergie et de la convertir directement en électricité, sans pollution, c'est de recourir à la conversion photovoltaïque par l'utilisation de la cellule solaire. Néanmoins, il faut que le coût de cette cellule soit économique, compétitif à celle de l'énergie conventionnelle. Ceci a conduit au développement de nouvelles générations de cellules dont la face avant est à base de matériaux dits: oxydes transparents conducteurs (OTC), présentant à la fois une bonne transmittance optique et une conductivité électrique élevée avec un prix de revient réduit. Dans cette famille de matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme le plus intéressant à cause de ses bonnes propriétés optoélectroniques ainsi qu'à son abondance dans la nature et son non toxicité [1].

Le ZnO est un semi-conducteur de la famille II-VI, de conduction type n avec une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante et une grande énergie excitonique de (60 meV). Il a une large gamme d'applications technologiques comprenant les électrodes transparents conducteurs dans les cellules solaires, les écrans plats, les dispositifs acoustiques de surface, les capteurs chimiques et biologiques ainsi que les lasers UV. Ce vaste domaine d'applications justifie la diversité des méthodes d'élaboration de ce matériau [2].

Cependant l'oxyde de cobalt spécialement le Co_3O_4 qui est l'un des oxydes des métaux conducteurs (OMC) qui a été l'objet de très nombreux travaux de recherches ces dernières années. C'est un semi conducteur de type p avec une forte absorbance dans le domaine UV-VIS et une bonne conductivité électrique, il est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques diverses comme stockage d'énergie, catalyseurs hétérogène, anodes dans des batteries rechargeables Li-ion, absorbeur d'énergie solaire [3,4].

Les films minces ayant des propriétés reproductibles et contrôlées peuvent être déposés soit par des méthodes physiques ou chimiques. Habituellement, les films de haute qualité sont obtenus par des méthodes physiques mais qui nécessitent aussi des investissements et des coûts d'entretien lourds. Cependant, des techniques chimiques plus simples, faciles, et moins coûteuses sont également développées. Parmi ces techniques, le spray pyrolyse a été développé comme un outil puissant pour préparer différents types de films.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'effet du taux de Cobalt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de ZnO déposés sur substrats de verre par la technique d'élaboration spray pneumatique 'pyrolyse', on a utilisé une solution de chlorure de zinc comme source de zinc et chlorure de cobalt comme source de cobalt en tant que précurseur dissous dans l'eau distillée.

Les échantillons ainsi élaborés sont ensuite caractérisés par différentes techniques : étude structurale par la diffraction des rayons X, caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible et études des propriétés électriques par la méthode quatre pointes.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à une recherche bibliographique sur les couches mince de ZnO et de l'oxyde de cobalt (propriétés cristallographiques, électriques et optiques) avec quelques applications pour les deux oxydes.
- **Le deuxième chapitre** expose en premier lieu les différentes techniques d'élaboration des couches minces et en particulier la technique 'spray' la deuxième partie est consacré au différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude tel que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique des quatre pointes la microscopie électronique à balayage MEB.
- **Le troisième chapitre** présente la description des différentes étapes d'élaboration des couches minces $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ avec différentes concentrations de cobalt par notre système (spray pneumatique) et regroupe les résultats expérimentaux ainsi obtenus avec les discussions correspondantes.

Enfinement le manuscrit sera terminé par une conclusion générale.

Chapitre I

*Généralités sur l'oxyde de
zinc et l'oxyde
de cobalt.*

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons un rappel bibliographique sur quelques propriétés et application des oxydes conducteurs transparents (TCO), et l'oxyde de zinc (ZnO). Puis quelques propriétés générales sur le cobalt (Co).

I.1. Généralités sur les (TCO) :

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle c'est en 1907, quand Bädeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Depuis cette découverte, l'intérêt technologique de ce type de matériaux est devenu très important [5]. La (fig. I.1) montre l'évolution du nombre d'articles publiés par année portant sur le ZnO et l'ITO.

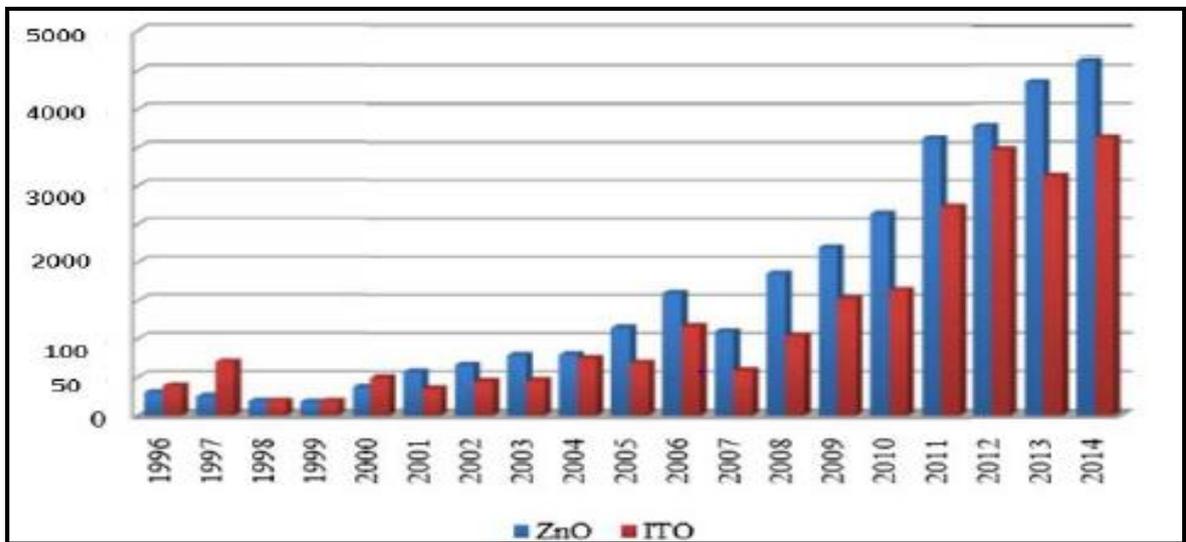


Fig (I.1): Evolution du nombre de publications de ZnO et ITO depuis 1996 à 2014 [6].

I.2 Donc qu'est-ce qu'un TCOs?

On peut dire que les (TCO) est un semi-conducteur, écarts énergétique égal ou supérieur à ($\geq 3\text{eV}$), avec une bonne conductivité et sont dans les limites $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, en plus d'une transparence élevée estimée à 80% dans le champ visible ($400 < \lambda < 800$). Ils sont deux types :

- Oxydes transparents de type n : tels que l'oxyde de zinc ZnO
- Oxydes transparents de type p : tels que l'oxyde de nickel NiO [7]

Selon une recherche effectuée sur la base de données Scopus, Ces TCO (ZnO, In₂O₃ et SnO₂) sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique [8]. (Leur structure cristalline est illustrée en Fig I.2).

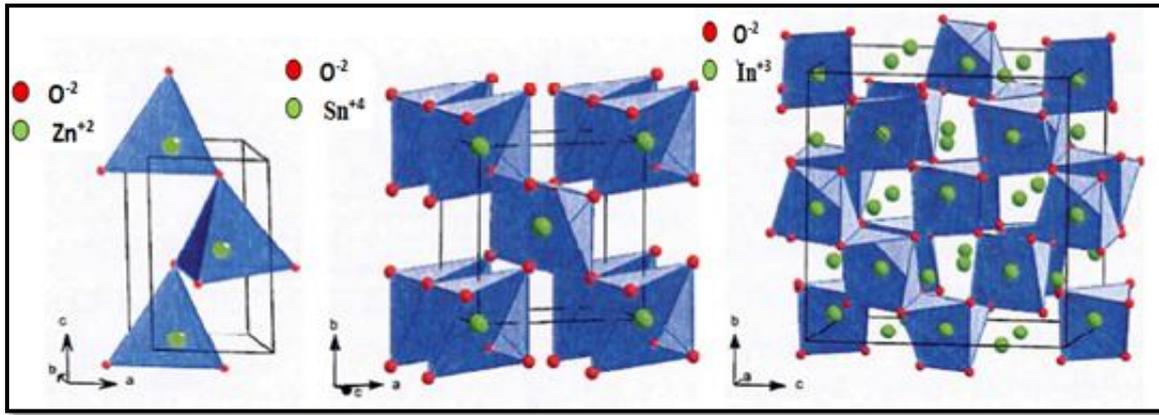


Fig (I.2): structures cristallines TCOs les plus usuels (ZnO, SnO₂ et InO₃) [9].

I.3. Intérêt et choix des TCO:

Les TCO sont des matériaux présentant des applications multiples. Le choix du matériau est relativement large [10], donc le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible, une conductivité électrique élevée ainsi qu’une très bonne stabilité [11], ces propriétés sont présentés dans le (Tableau I.1) :

Tableau (I.1) : Critère de choix des TCO [8]

Matériaux	Propriétés
ZnO : F, Cd ₂ SnO ₄	Haute transparence
In ₂ O ₃ : Sn	Haute conductivité
SnO ₂ : F, ZnO : F	Faible fréquence du plasma
Ag, TiN, In ₂ O ₃ : Sn	Haute fréquence du plasma
SnO ₂ : F, ZnSnO ₃	Travail de sorte important, bon contact avec p-Si
ZnO : F	Faible travail de sorte, bon contact avec n-Si
SnO ₂ : F, TiN, Cd ₂ SnO ₄	Très bon stabilité thermique
TiN, SnO ₂ : F	Très bon dureté mécanique
SnO ₂ : F	Très bon dureté chimique
In ₂ O ₃ : Sn, ZnO : B, Ag	Faible température de déposition
ZnO : F, SnO ₂ : F	Faible toxicité

I.4. Les propriétés générales des TCO :

En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes: haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité avec une faible absorption dans le visible, et d’autres critères [8-11]. Résumons les propriétés les plus importants dans le schéma suivant :

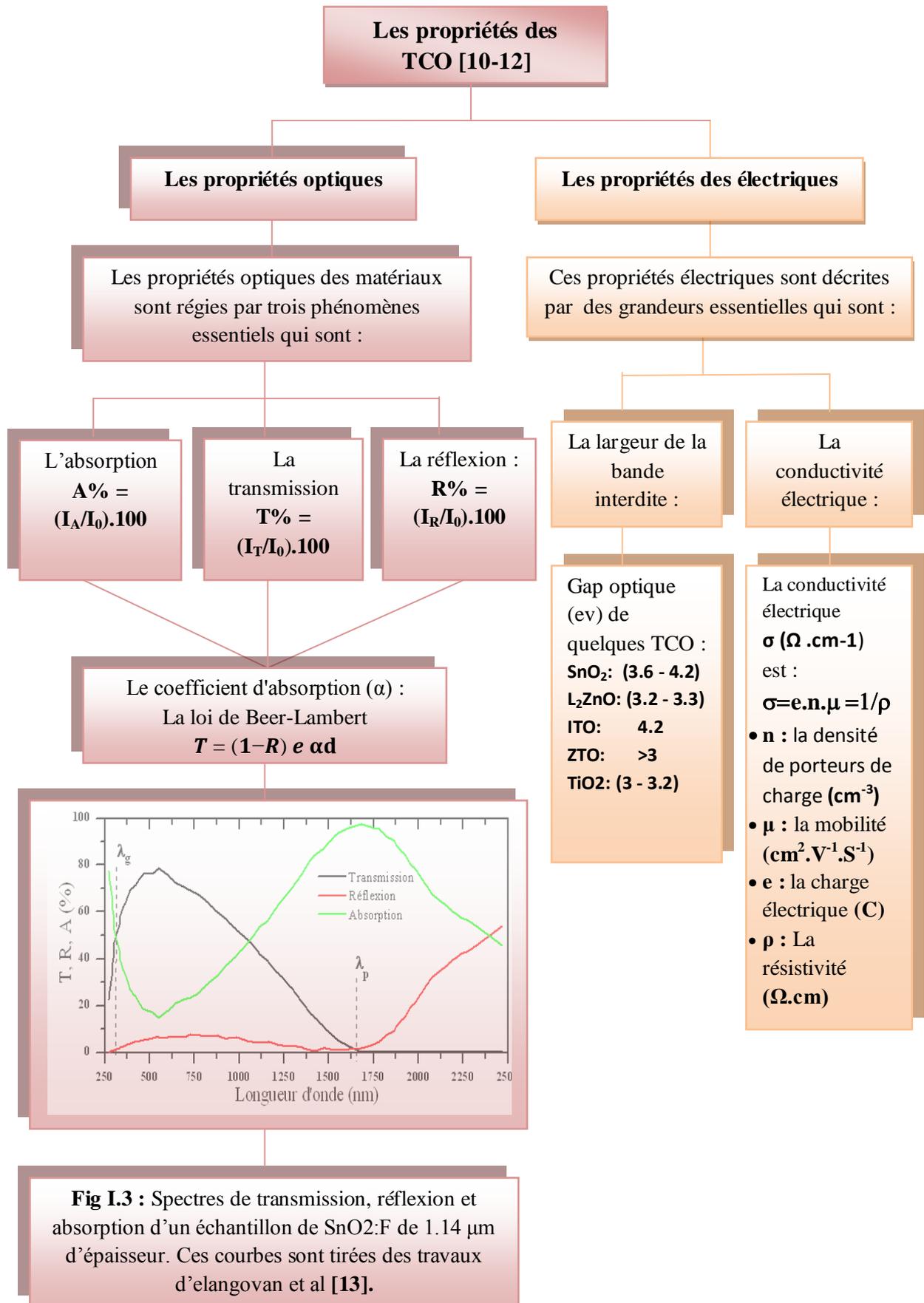


Fig (I.4) : Présentation des propriétés principales de TCO.

I.5. Généralités sur L'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc, Cet élément a suscité beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « le matériau de futur ». À partir de 1935 [14]. Et ses propriétés en tant que semi-conducteur transparent n'ont été exploitées que récemment [2].

I.6. Qu'est-ce que l'oxyde de zinc?

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite». Il se présente à l'état solide ou 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 [15], il est un composé semi conducteur intrinsèque [16] 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) [17]. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques [18].

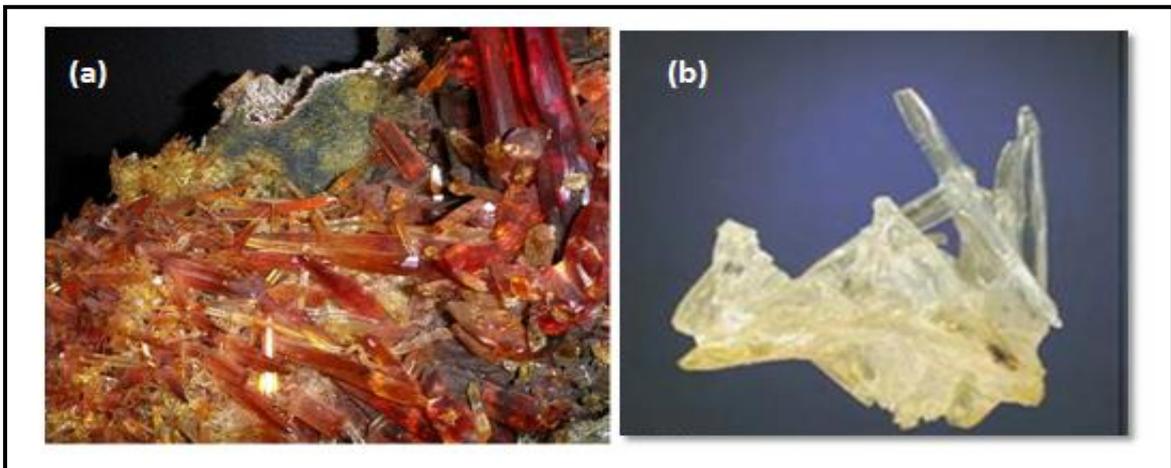


Fig (I.5): a) Un cristal zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA. b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique [10-19].

I.7. Le choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques, et très abondants sur terre [20]. C'est un atout indéniable car il vous permet de réduire les coûts de production. En outre, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [21]. Grâce à ces caractéristiques, entre autres, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant au cours des dernières années [22].

I.8. Propriétés de ZnO :

L'oxyde de zinc dans l'état nanométrique (quelques centaines d'atomes), ses caractéristiques sont beaucoup plus intéressantes que celles de ZnO massif [15].

I.8.1. Propriétés structurales cristallines :

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P63mc [23]. Il peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes [24] : la phase Wurtzite, la phase Blende et la phase Rocksalt [15].

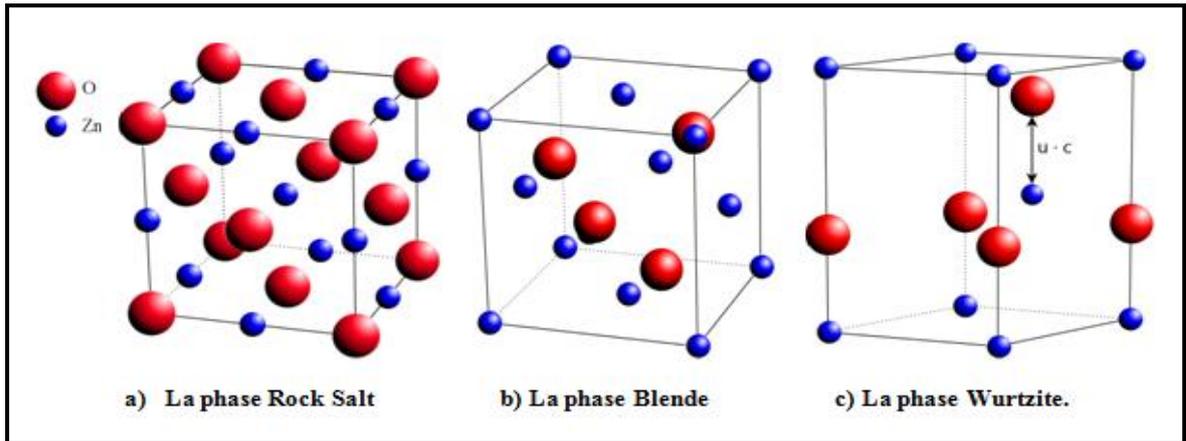


Fig (I.6) : Représentation des structures cristallines du ZnO [25].

C'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement car elles possèdent des énergies de formation très voisines [24]. Le (tableau I.2) illustre la différence entre ces deux structures.

Tableau (I.2): Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [13].

	Structure wurtzite	Structure cubique(Blende)
Paramètre de réseau (Å)	a = 3,2499 c=5,2060	a= 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

L'oxyde de zinc cristallise selon le système structure wurtzite. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. 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. ils sont disposés suivant un réseau hexagonal [La maille élémentaire comprend

deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° et constituant la base et c (le côté parallèle à l'axe oz) (Fig I.7)] [14-2-18].

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont [23] :

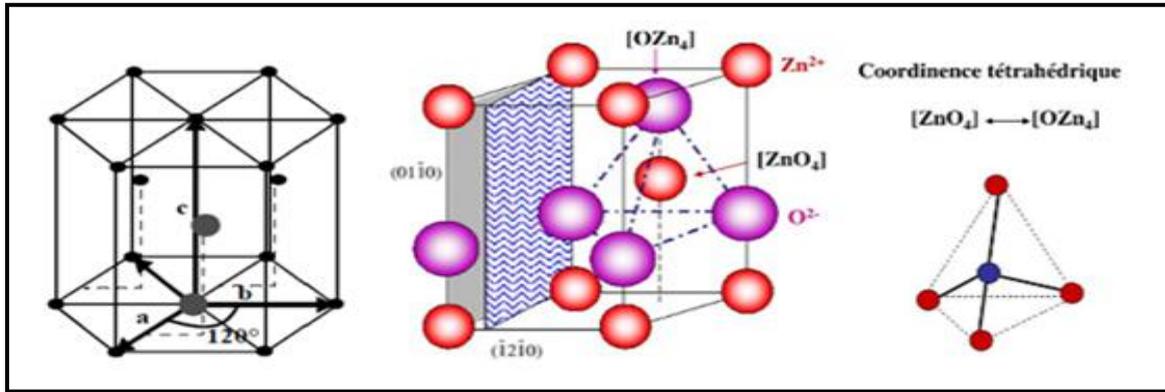
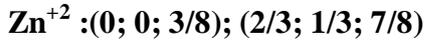
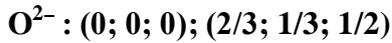


Fig (I.7): Structure Wurtzite- hexagonal $C6mc$ [26].

Les valeurs standard relatives aux propriétés physiques de ZnO sont mentionnées ci-dessous dans ce tableau:

Tableau (I.3): Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO. [13-23-27].

Formule moléculaire		ZnO
Masse molaire inorganique:		81,408 g / mol
Densité		5,606 g / cm ³
Point de fusion		1975 ° C
Point d'ébullition		2360 ° C
Constante de réseau		$a = b = 3,2499 \text{ \AA}$ & $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Enthalpie de formation (k cal/mole)		83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29°C (g/100ml)		0.00016
Conductivité thermique		0.54 Wcm-1K-1
Distance entre O ⁻ et Zn, (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31Å O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn ²⁺ = 0,06 Å O ²⁻ = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		Zn ²⁺ = 0,74 Å O ²⁻ = 1,24 Å

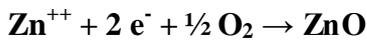
I.8.1.a. Structure électrique de bandes :

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes [12]:

Zn: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²

O: 1s² 2s² 2p⁴

Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO [23]. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène. Ce qui permet au ZnO d'avoir des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives [24]. La réaction de formation du ZnO est la suivante [28] :



La (Fig I.8) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO.

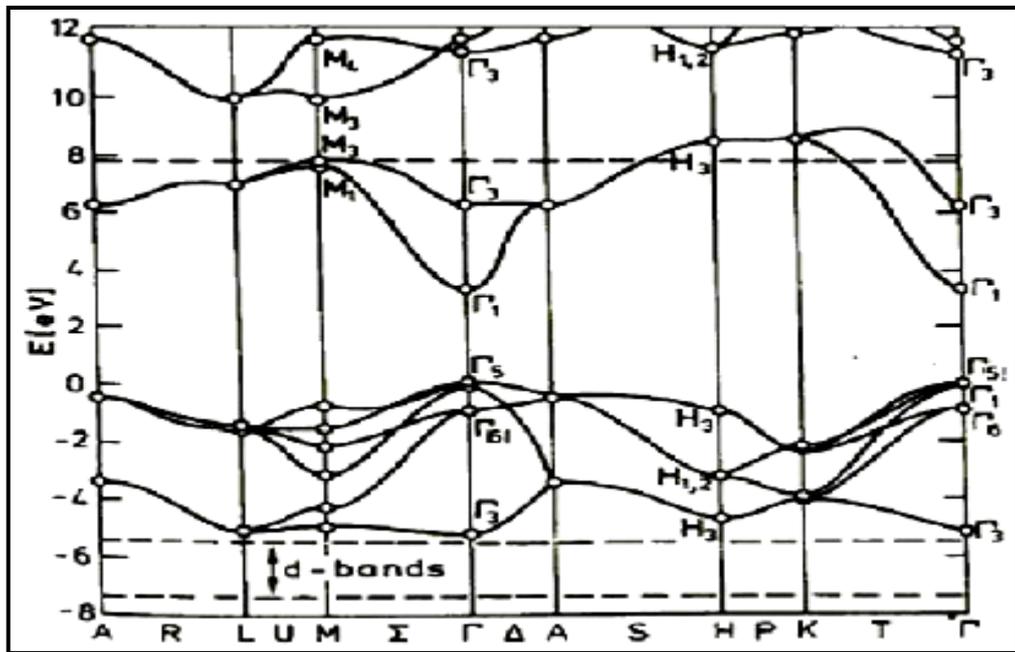


Fig (I.8): Structure électronique de ZnO calculée par "hybride DFT" dans l'espace réciproque [8]

Cette figure met en évidence l'existence d'une bande interdite entre 0 et 3.3 (eV) et la position du niveau de Fermi d'un monocristal idéal au centre de cette bande, et que dans l'espace réciproque, le point Γ au $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ correspond à un maximum absolu d'énergie de la bande de valence et un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction, ce qui explique que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap directe, ce dernier point est très important pour l'optique. L'électron promu de la bande de valence à la bande de

conduction, va créer un vide de charge dans la première bande, qui est appelée trou. Ces deux charges sont liées par une interaction coulombienne appelée exciton, qui peut se déplacer dans le réseau cristallin [25].

I.8.2. Propriétés optiques et luminescence :

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant [28]. Dans ce paragraphe, nous allons donner quelques valeurs typiques sur l'absorption du ZnO et sur son indice de réfraction qui sont aujourd'hui des propriétés bien connues du ZnO [29].

I.8.2.a Absorption:

Le ZnO, lorsqu'il est de qualité cristalline suffisante, laisse passer jusqu'à 80% de la lumière visible, il est présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets [29-30]. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces. En couches minces, on peut distinguer trois zones, selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO :

- Dans l'ultraviolet, il y a une absorption totale de la lumière. La transmission décroît rapidement et s'annule.
- Dans le visible, la transmission est élevée ; alors que l'absorption est très faible.
- Dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée [18].

I.8.2.b Indice de réfraction:

L'indice de réfraction n de ZnO, qui est défini comme: $n = \frac{c}{v} = 2$ (lumière) dans le vide ($c=3.10^8$ m/s) et dans le ZnO massif (v). En couches minces il a une valeur comprise entre (1,7 et 2,2) [18]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence [30-31-32]. Parmi les différents mécanismes proposés afin d'expliquer la luminescence dans le visible, les vides laissés par l'oxygène ont été largement considérés comme le candidat le plus probable [17].

I.8.3. Propriétés électriques :

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap

et les masses efficaces des électrons et des trous [14]. Pour le ZnO, possible de modifier largement les propriétés par le dopage [13] :

- soit en l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [32].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe **III, F-, Cl-**) [12].

Les propriétés électriques du ZnO sont très souvent très difficiles à les quantifier et cela est dû aux variances des échantillons élaborés [33]. Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO.

Tableau (I.4) : Quelques propriétés électriques de ZnO [18-13].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4eV (direct)
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.S}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega.\text{cm}$

I.9. 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 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, 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 optoélectroniques Nous pouvons citer l'Aluminium (Al), et pour les

propriétés magnétiques le Cobalt (Co). En général le ZnO sont aisément dopés n et très difficilement p. [34]

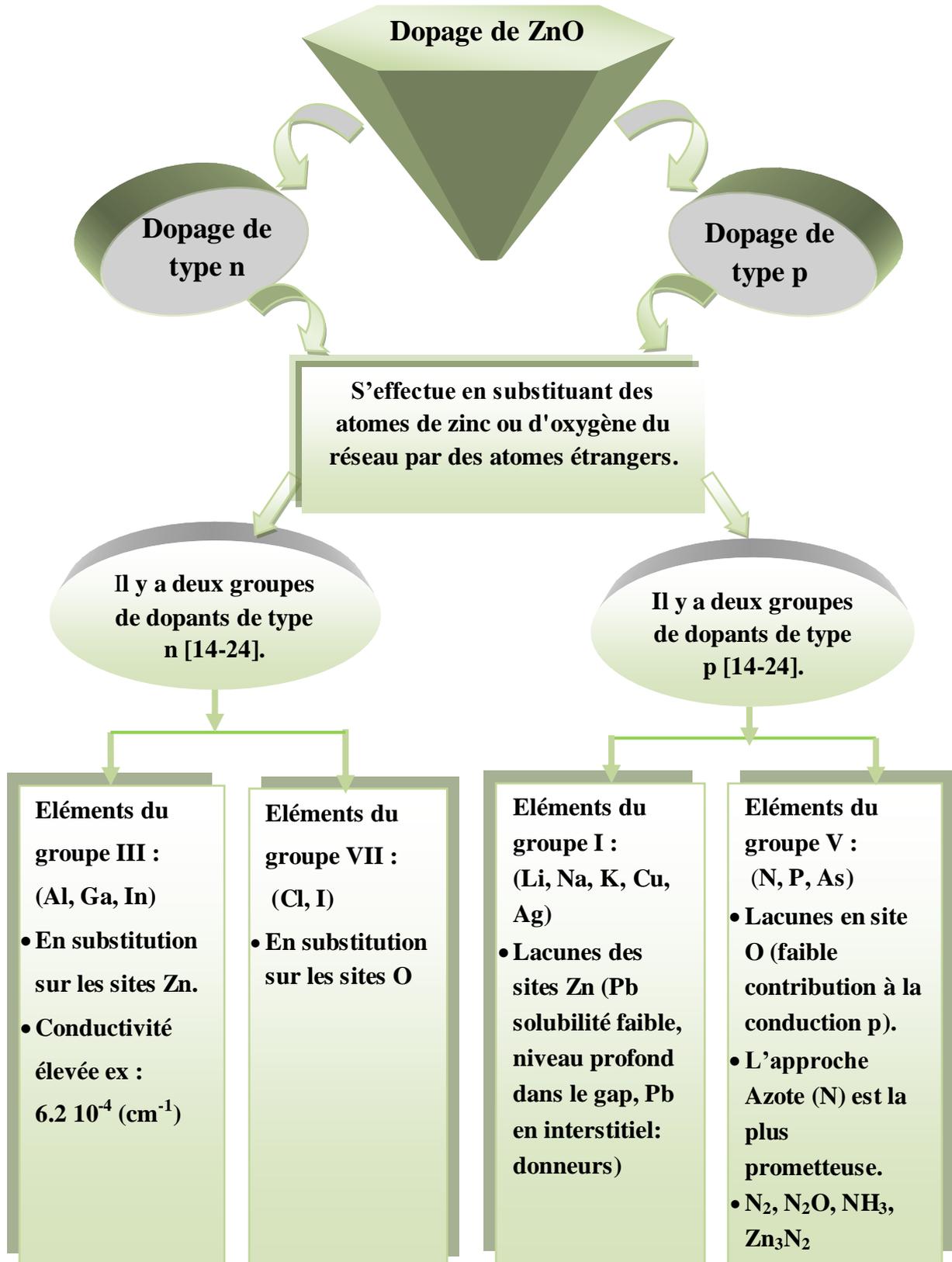


Fig (I.9) : Le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) en deux types (n et p).

II. Généralités sur le cobalt :

II.1. Qu'est-ce que le cobalt?

Le cobalt est un métal dur, brillant et grisâtre, Il occupe la 27ème position dans le tableau de Mendeleïev entre le fer et le nickel. Il est les 33 éléments le plus abondant de la croûte terrestre [35-36]. Il est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$. Il est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3 [37].

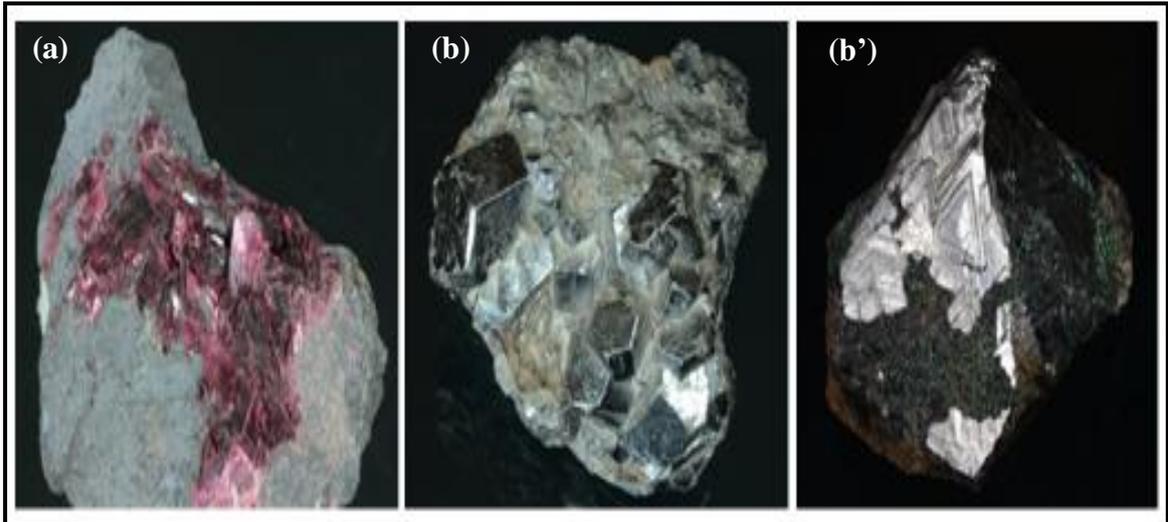


Fig (II.1): Erythrite, (a) Skutterudite de Bou-Azzer (Maroc) et (b, b') Carrollite de Kambove (RDC). Photos J.F. Labbé [35].

II.2. Structure du cobalt :

Le cobalt peut se cristalliser en une structure hexagonale compacte (α -Co maille hexagonale compacte) ou en cubique à face centré (β -Co maille cubique à face centré), comme représenté par la (fig. II.2) [38-39] :

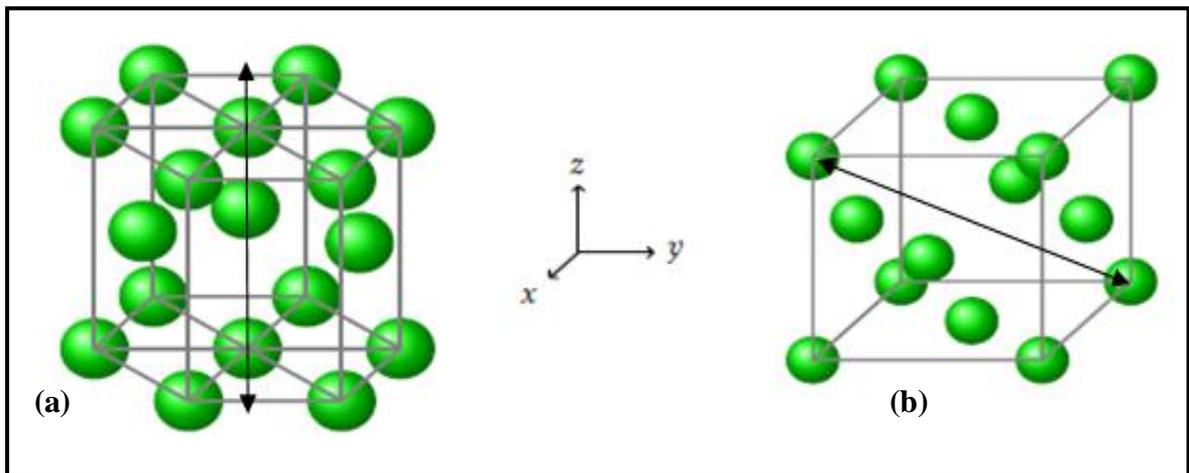


Fig (II.2): Structure hexagonale compacte de Co : à gauche α -Co et β -Co et à droite [38].

On peut résumer les propriétés structurales de cobalt par le tableau suivant :

Table (II.1): Structure cristalline paramètres de maille de (Co)

Élément	Structure	a (Å)	c (Å)	c/a
Cobalt	Cfc	3,55	~	~
	Hcp	2,51	4,07	1,62

• **Les propriétés générales le cobalt :**

Tableau (II.2): Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt sont mentionnées ci-dessous :

Propriétés	Valeurs	Référence
Formule moléculaire	Co	27
État physique	Solide	27
densité	8,83 (g/cm ³)	38
Point de fusion	1495 ° C	27
Point d'ébullition	2 927 ° C	40
T évap	1530 ° C	38
Rayon ionique	0,58 Å	27
Fonction de travail électronique	5 eV	27
masse atomique	58,9332 g/mol	35
abondance dans la croûte terrestre	25 à 29 ppm	35
Résistivité électrique à 20°C sous un bar	6,24 μΩ.cm	41
Comportement magnétique	A TC = 1121°C, transition ferromagnétique/paramagnétique	41
Moment magnétique	μ _{ferro} = 1,72 μB (hcp) μ _{ferro} = 1,85 μB (cfc) μ _{para} = 3,13 μB (T > TC)	41

II.3. Les oxydes de cobalt:

Comme un oxyde, le cobalt se trouve sous trois formes cristallines différentes de type p, l'oxyde de cobalt **CoO**, l'oxyde de cobaltique **Co₂O₃** et l'oxyde de cobaltite **Co₃O₄** [42-43]. Dans la plupart des travaux de recherche, le **Co₃O₄**, en raison de sa stabilité chimique.

Tableau (II.3): Les principales propriétés d'oxyde de cobalt sont résumées dans le tableau suivant [43-39]:

Les oxydes	Structure	constante de réseau (Å)	La densité (g /cm ³)	Poids moléculaire (g / mol)	Point de fusion (°C)
CoO	Cfc	4,260	6,45	74,9326	1935
Co ₂ O ₃	Hcp	a=4.640 c=5.750	5.2	165.863	895
Co ₃ O ₄	Spinnelle	8,084	6.2	250.80	900 -950

II.4. La phase spinelle Co₃O₄:

La structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB₂O₄, A étant un cation divalent et B un cation trivalent. Cette description de structure spinelle s'applique à l'oxyde de cobaltite Co₃O₄.

La phase Co₃O₄ a été amplement étudiée dans divers champs d'applications, en particulier pour ses propriétés magnétiques, catalytiques, et de détection des gaz. La phase Co₃O₄ idéale cristallise dans une structure de type spinelle Co²⁺Co³⁺₂O₄. Elle peut être décrite dans le groupe d'espace Fd-3m où les atomes d'oxygène occupent le site 32 e, les ions Co²⁺ les sites tétraédriques 8a et les ions Co³⁺ les sites octaédriques 16d. Deux origines, en 16c et 8a, sont généralement utilisées pour décrire la position des atomes [44]. La configuration électronique du Co₃O₄ est [39]:

Co: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁷

O: 1s² 2s² 2p⁴.

La (Fig II.3) illustre cette description de structure spinelle.

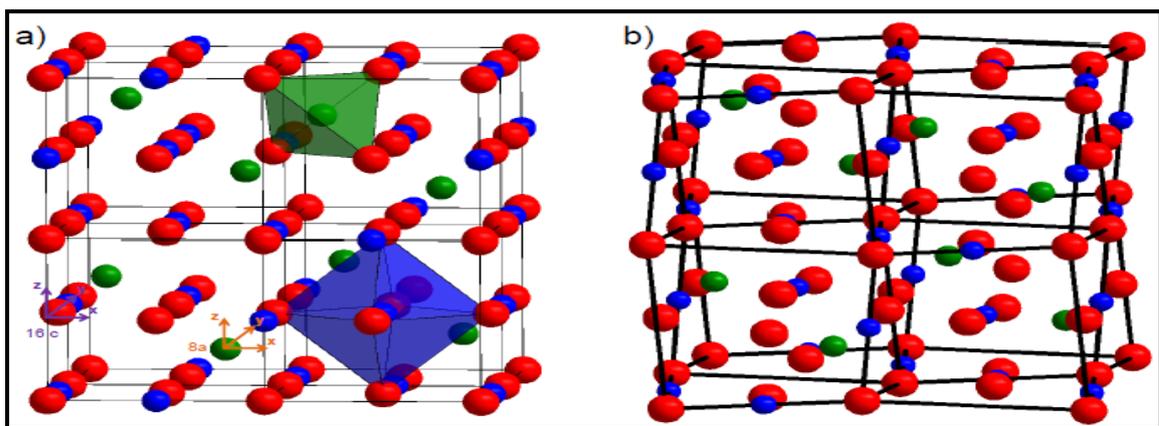


Fig (II.3): a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). b) Structure du spinelle Co₃O₄ [44].

II.5. Type de structure spinelle:

Le spinelle a été classé en trois catégories, à savoir le spinelle normal, le spinelle inverse et le spinelle intermédiaire. Cette classification est basée sur la distribution cationique sur les tétraèdres et les octaèdres [43] :

II.5.a spinelle normale:

Dans la structure spinelle normale, le site octaédrique est occupé par un type de cation. Le site tétraédrique est occupé par un cation divalent tandis que le site octaédrique est occupé par un cation trivalent. La formule de la normale est $M^{2+} M^{3+}_2 O_4$. Où est le métal divalent. Cobalt qui occupe la position sur les sites tétraédriques et M^{3+} est le métal trivalent. Cobalt qui occupe la position sur les sites octaédriques.

II.5.b. spinelle inverse:

Dans une structure spinelle inverse de nanoparticules de cobalt, les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et les sites octaédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et divalents. La formule de structure spinelle inverse est $M^{3+} M^{2+} M^{3+} O_4$, où M^{2+} est le métal divalent. Cobalt qui capture les sites octaédriques et M^{3+} est un métal trivalent .cobalt qui occupe également les sites tétraédriques et octaédriques.

II.5.c. spinelle intermédiaire:

Les structures spinelles intermédiaires sont des spinelles aléatoires. Les cations divalents et trivalents sont répartis de manière aléatoire sur des sites tétraédriques et octaédriques. Les structures aléatoires se situent entre le spinelle normal et le spinelle aléatoire. Il y a un nombre inégal de cations sur les sites octaédriques.

II.6. Propriétés de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) :

II.6.1. Propriétés magnétiques et conduction électrique:

- **magnétiques :**

A température ambiante, le comportement de Co_3O_4 est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à $TN = 40^\circ K$, elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisin Co^{+2} . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co^{+2}) et octaédrique (Co^{+3}). Les propriétés magnétiques de Co_3O_4 sont dues au moment magnétique du cation Co^{2+} dont la valeur est telle que $\mu_{Co^{2+}} = 3,26 \mu_B$ les cations Co^{2+} se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [40].

- **Conductivité :**

Les propriétés de conduction électrique dans Co_3O_4 , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polarons. Co_3O_4 est isolant à température ambiante. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5.1 \times 10^4 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})$, ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{3+} en Co^{2+} en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé, une conduction par hopping est alors possible. Co_3O_4 est généralement un semi conducteur de **type P** à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Des valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées [39].

II.6.2. Propriétés optiques :

Le spectre d'absorption de Co_3O_4 est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS) (Fig I.4).

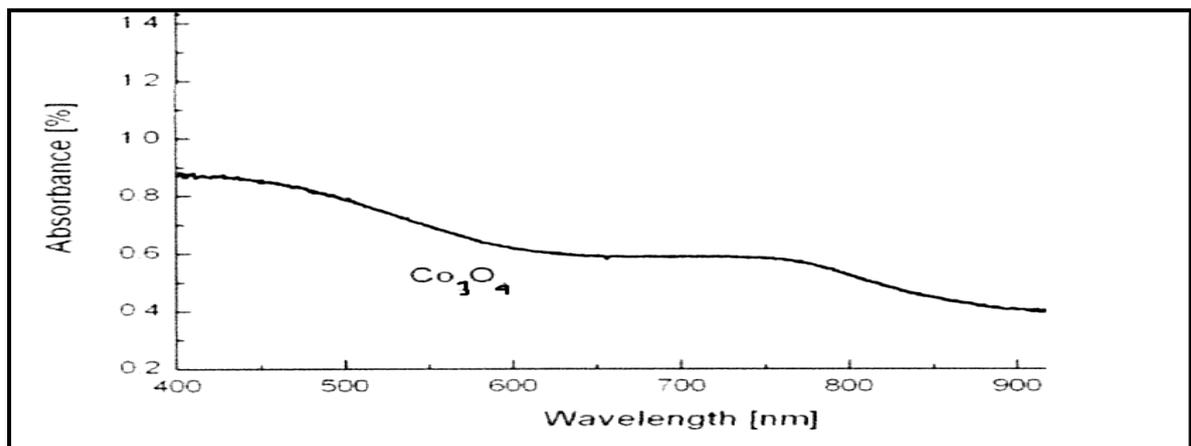


Fig (II.4): Variation d'absorption en fonction de λ [45].

- La première bande d'absorption située à **400 nm** est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales $\text{O}^{2-} (2p^6)$ vers les orbitales $\text{Co}^{2+} (3d^7)$ et aussi vers les orbitales $\text{Co}^{3+} (3d^6)$.
- La présence de la bande d'absorption vers **700 nm** peut être expliquée par le transfert de charges intra-atomiques (cation-cation) entre les orbitales $d (t_{2g})$ du cation Co^{2+} en site octaédrique et les orbitales $d (t_{2g})$ du cation Co^{2+} en site tétraédrique.

En outre, il est possible de déterminer la valeur de E_g par l'intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^x$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$) [39].

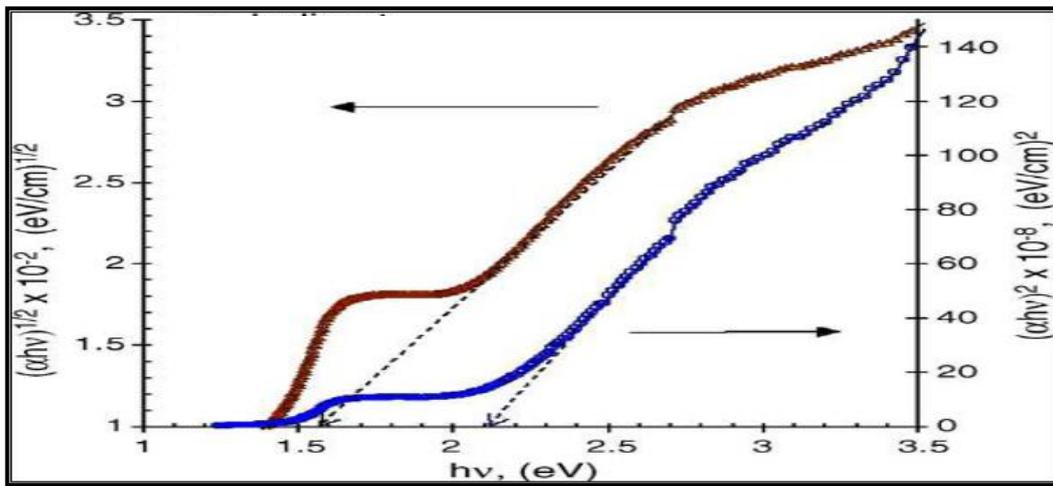


Fig (II.5) : Détermination du gap optique pour le Co_3O_4 [43].

Deux gaps directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Fig II.5). Des valeurs proches et inférieures à 1,5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges $\text{Co}^{3+} d(t_{2g}) \rightarrow \text{Co}^{2+} d(t_{2g})$ alors que des valeurs proches et inférieures à 2 eV, observées pour le gap de plus haute énergie sont associées à des transferts de charges $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{2+} (3d^7)$ et $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{3+} (3d^6)$ [39].

II.7. Dopage de ZnO par le Cobalt (Co) :

Le dopage de ZnO avec des ions de métaux de transition tels que Co (substitution des ions Zn^{+2} par des ions Co^{+2}) 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 [34].

II.8. Semi-conducteur magnétique dilué :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) est un semi-conducteurs dans lequel une fraction des cations de hôte peut être remplacée par substitution par des ions magnétiques ou terres rares (comme $\text{ZnO}:\text{Co}$), combiner les deux propriétés intéressantes: des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique, un tel composé (Fig II.5.c.) donne naissance

à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques [27-46].

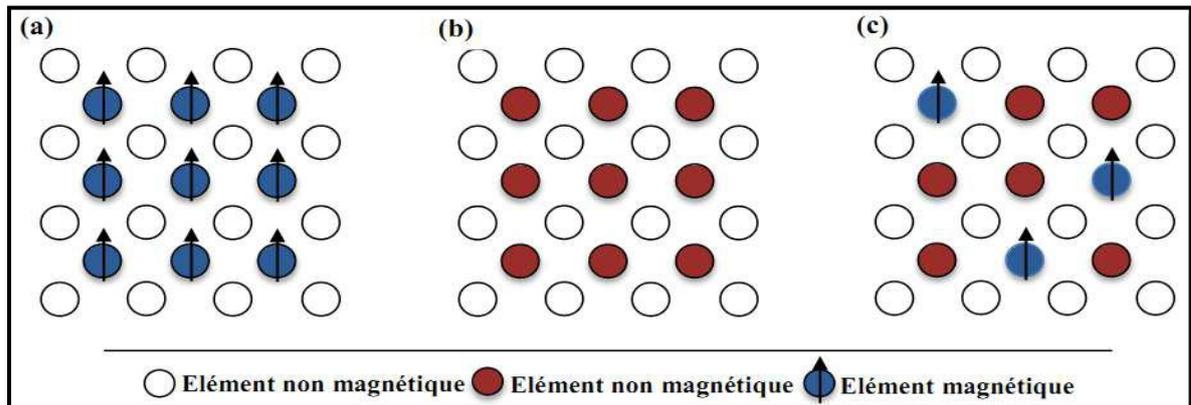


Fig (II.6): **a)** Semi -conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. **b)** Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. **c)** Semi conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire [46].

II.9. Importance du semi-conducteur magnétique dilué:

Afin d'explorer de meilleures performances, l'utilisation à la fois des propriétés de charge et de spin peut explorer des dispositifs électroniques (spintroniques) évolués dépendant du spin. Les scientifiques ont proposé la miniature de dispositifs spintroniques numériques, tels que la mémoire MRAM, le transistor à effet de champ spin (FET), la diode électroluminescente (Spin-LED), l'isolateur optique et l'ordinateur quantique [27]. Les avantages des dispositifs spintroniques seraient la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, la diminution de la consommation d'énergie électronique et l'augmentation de la densité d'intégration.

Chapitre II

*Les méthodes
d'élaboration et
d'analyse des couches
minces.*

II.1. Introduction:

Dans ce chapitre on va s'intéresser aux différentes techniques d'élaboration des couches minces, ou on distingue deux grandes catégories de méthodes : méthodes par voie physique (PVD) et par voie chimique (CVD), ainsi qu'au techniques de caractérisations de films minces citons : Diffractions de rayons X, Spectroscopie UV-visible, Méthode des Quatre pointes,...Etc.

II.2. Définition des couches minces:

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Autrement dit, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [47].

II.3. Le principe de dépôts de couches minces:

Pour déposer une couche mince sur une surface de substrat solide, les particules composant du matériau doivent passer à travers un milieu de transport, de sorte que le milieu soit en contact direct avec le substrat. Une fois que les particules atteignent la surface du substrat, une partie d'entre elles adhère a la surface sous l'effet des force de (vandre waals) ou interagit chimiquement avec elles, ces particules étant soit des ions, soit des molécules, et peuvent constituer des atomes, car le milieu transport est souvent liquide, gazeux ou vide [48]. Nous allons résumée le principe dans le schéma suivante :

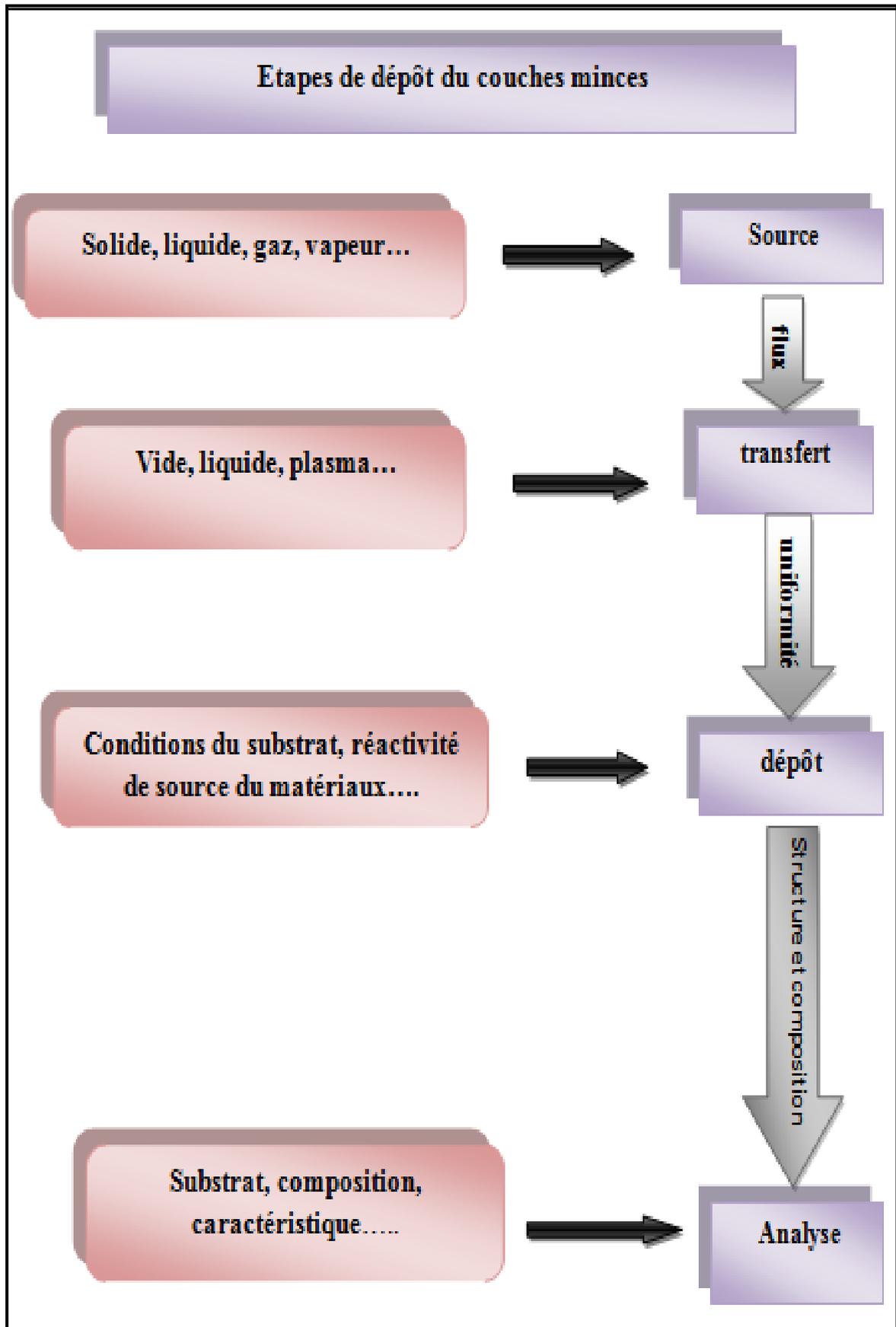


Fig (II.1) : Diagramme d'étapes du dépôt des couches minces [49].

II.4. Méthodes de dépôts des couches minces :

L'élaboration d'une couche mince est une étape importante car les propriétés physiques du matériau ainsi produit en dépendent fortement. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories: Méthodes physiques et Méthodes chimiques. Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (Fig II.2) suivant :

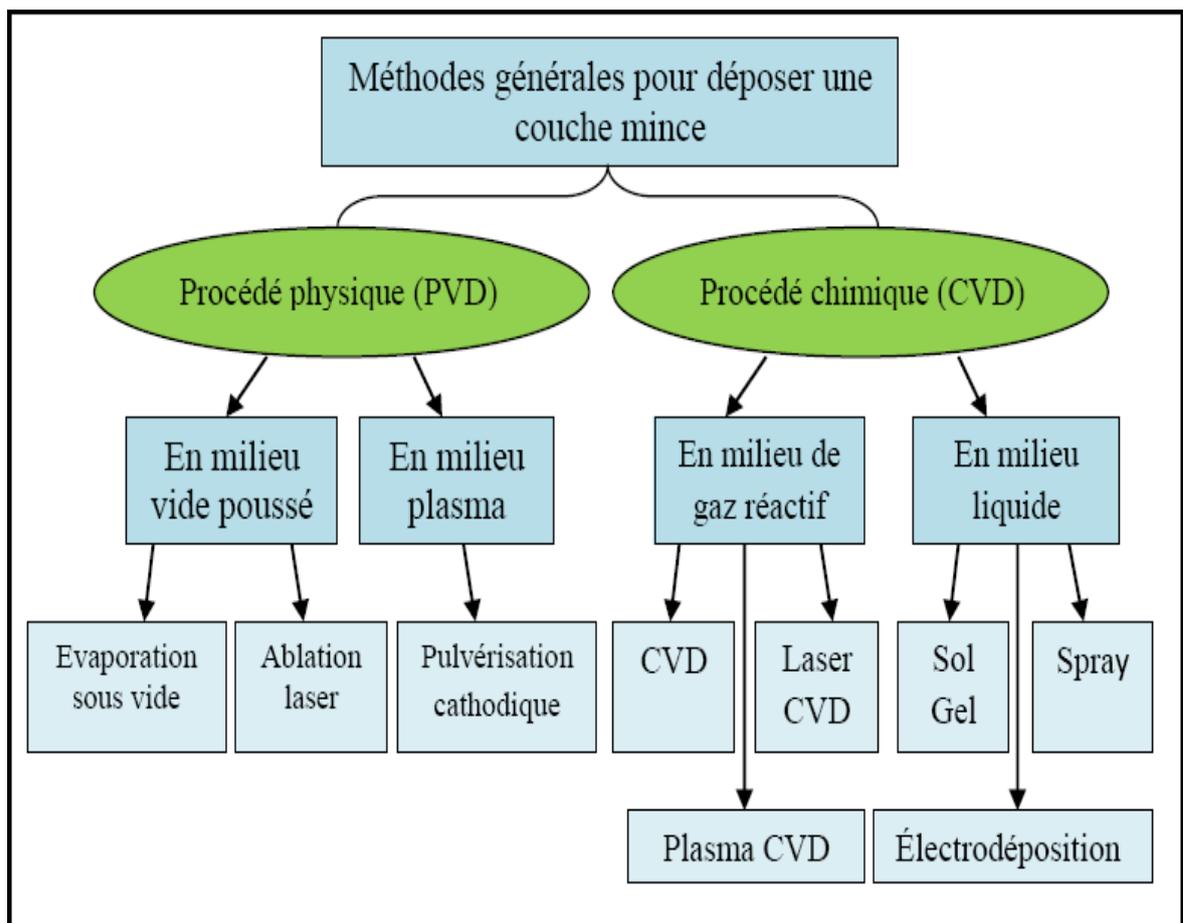


Fig (II.2) : Techniques et procédés de dépôt de couches minces [47].

II.4.1. La voie physique:

II.4.1.a. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,

- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [11].

II.4.1.b. Evaporation sous vide :

La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier, par différents procédés:

Le four à résistance ou à effet Joule, induction, bombardement électronique (Fig II.2) :

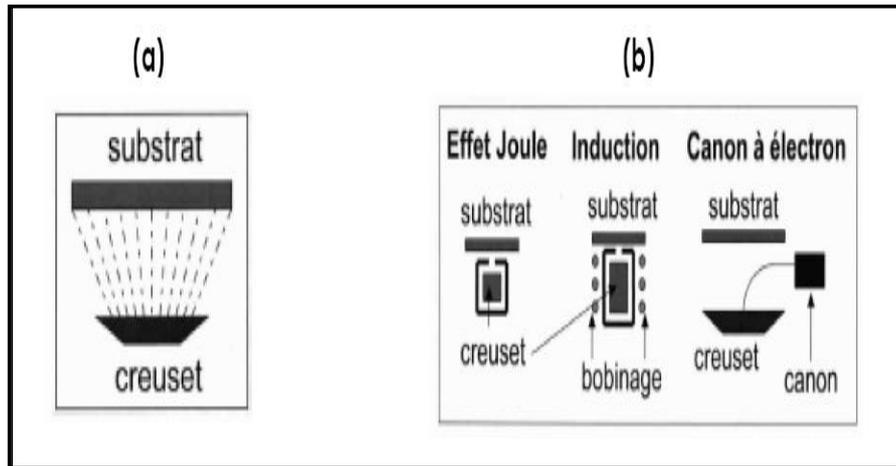


Fig (II.3): a) Schéma de principe de l'évaporation. b) les procédés de chauffage en Evaporation sous vide [16].

En évaporation, la vitesse de dépôt dépend essentiellement de la pression de vapeur du matériau à évaporer c'est pour ça que le processus de dépôt s'effectue sous un vide secondaire (en général 10^{-3} à 10^{-5} mBar) [16].

II.4.1.c. Ablation laser :

L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut T_C , c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (**0,17 eV pour 1000°C**) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser.

La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE (Moléculaire Beam Epitaxie) qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [50].

Une autre différence importante avec la MBE, dans cette (Fig II.3).

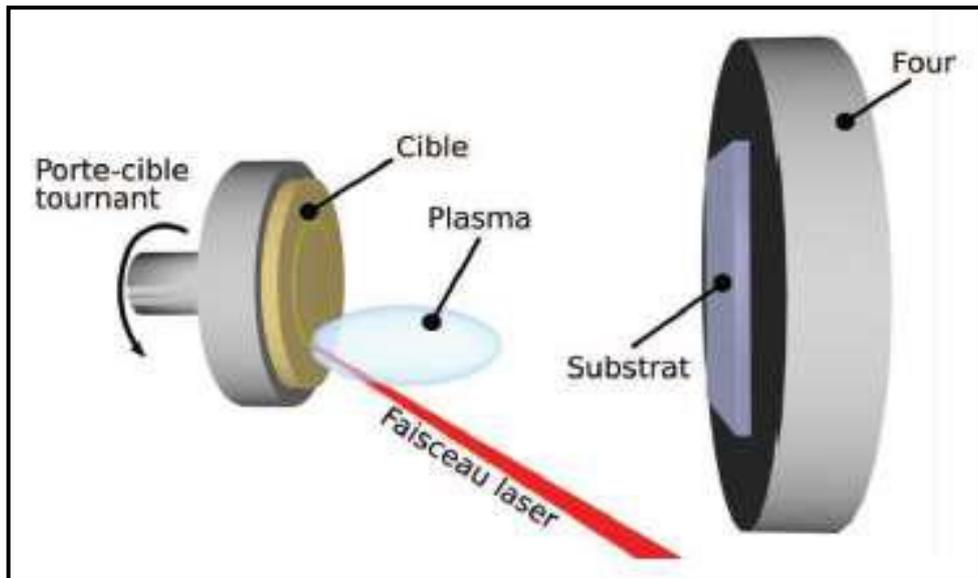


Fig (II.4): Schéma de principe d'ablation laser [14].

II.4.1.d. La pulvérisation cathodique :

- La pulvérisation cathodique (en l'anglais : sputtering) est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couche de métaux purs ou d'alliages. Le phénomène de pulvérisation a été découvert en **1852** par **W. R. Grove**, où il a observé la création sur les parois d'un tube à décharge, un dépôt du métal constituant les électrodes. C'est seulement qu'aux années 50, que l'utilisation de la pulvérisation comme moyen de production de couches minces s'est concrétisé [10].
- La pulvérisation repose sur un principe simple : l'éjection d'atomes d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés, une partie des atomes éjectés se dépose à la surface d'un substrat [10].
- Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge luminescente. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés [51].

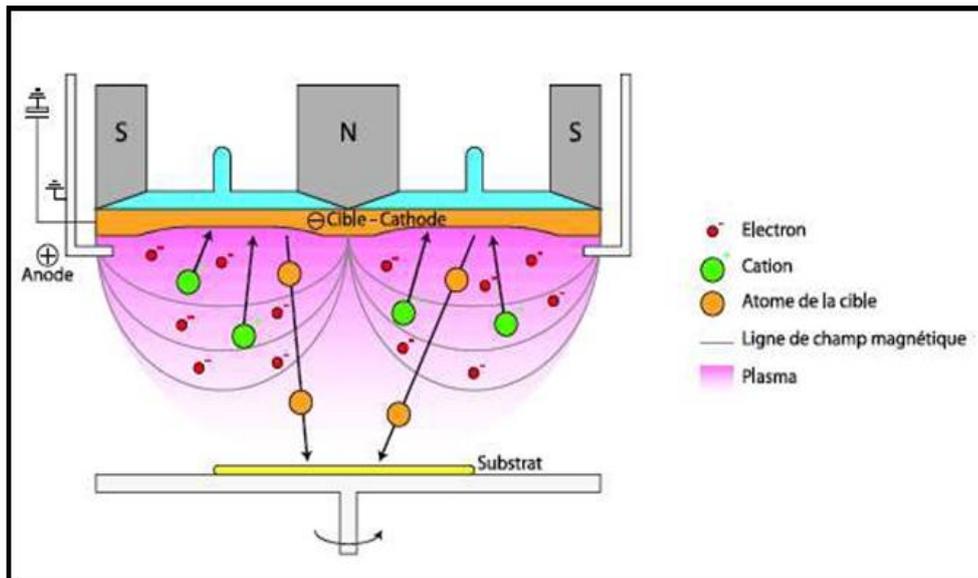


Fig (II.5): Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron [10].

II.4.2. La voie chimique:

II.4.2.1. Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD: Chemical Vapor Déposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réaction chimique, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [18].

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- **LPCVD** (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmosphérique Pressure CVD) suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- **MOCVD** (MO de Métal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métal organiques comme précurseurs.
- **PECVD** (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement: Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote- Plasma-Enhanced CVD, Laser- Enhanced CVD.
- **ALCVD** (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives [17].

II.4.2.1. Electrodeposition :

L'électrodeposition est une méthode électrochimique, ces nano agrégats sont obtenus à la suite de l'électrodeposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adaptés, cette méthode consiste à incorporer de fines particules solide de nature diverse dans un matrice métallique à électro-déposer. Le dépôt est réalisé sur un substrat (cathode) conducteur à partir d'un bain d'électrolyse contenant les éléments constituant le dépôt sous formes de sels. Le principe de formation du dépôt est que les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées [17].

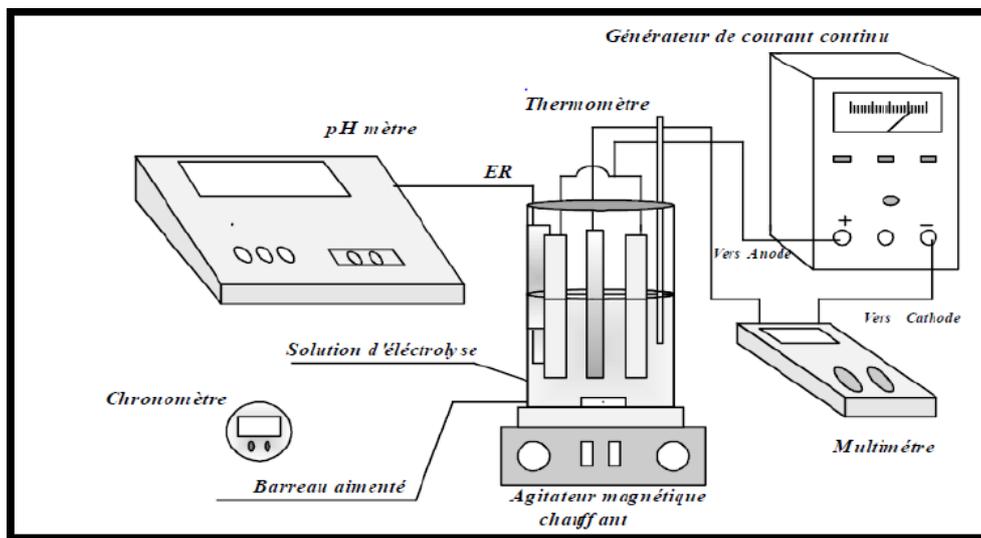


Fig (II.6) : Schéma de méthode électrodeposition [40].

II.4.2.3. Spray pyrolyse:

II.4.2.3.a. Définition:

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces. Il se compose de « spray et pyrolyse » :

- ✓ **Spray** : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide,... etc) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✓ **Pyrolyse** : on remarque qu'il a diverses définitions. Une infrastructure qui intègre les différentes descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel une solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques aux petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [17].

La technique de dépôt spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique.

La technique est très simple à réaliser et est relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons.

La méthode est utilisée pour le dépôt de films minces denses, de films poreux, et pour la production de poudres.

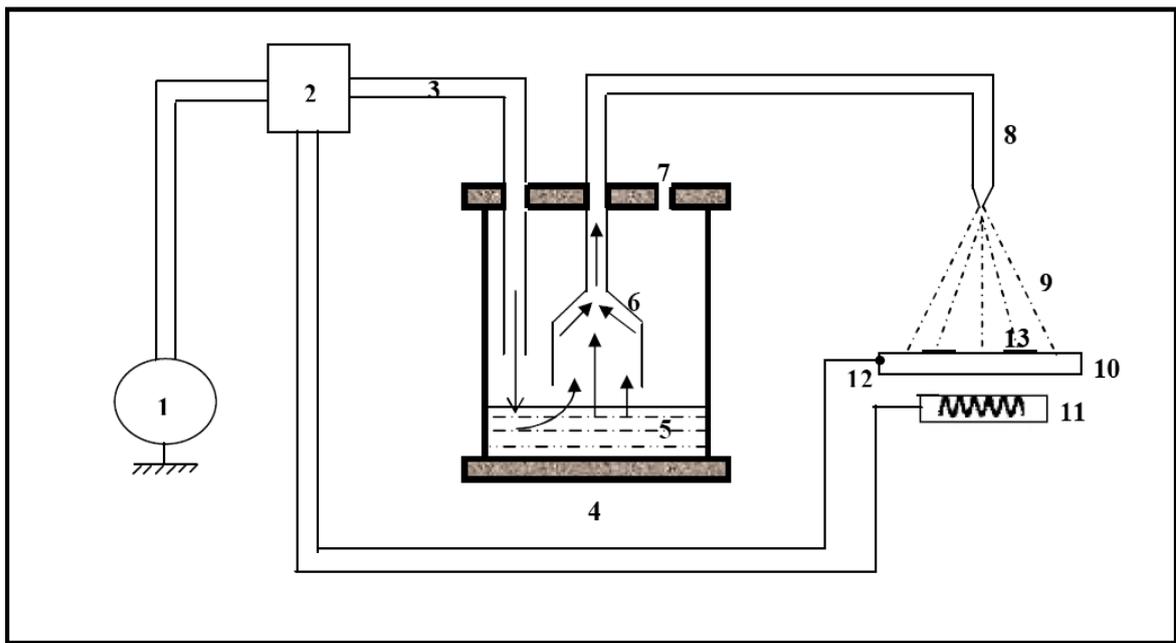


Fig (II.7) schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse [52].

- 1- Compresseur
- 2- Boîtier de contrôle
- 3- Entré d'air
- 4- Chambre porte solution.
- 5- La solution utilisée.
- 6- Collecteur
- 7- Soupape de control de pression dans la chambre.
- 8- Bec (nozzle).
- 9- Le jet.
- 10- porte substrat.
- 11- Résistance.
- 12- Thermocouple.
- 13- Substrat en verre

II.4.2.3.b. principe générale du procédé spray:

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs, et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolyse » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse [53].

II.4.2.3.1. spray ultrasonique:

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ **40 KHz**) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes.
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- possibilité de pulvériser de très petits débits.
- grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi, que leur concentration suivant le flux de ce gaz.
- très faible consommation d'énergie [54].

II.4.2.3.2. Spray pneumatique :

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une

vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique [54].

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [39].

II.4.2.4. Sol-Jel :

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes sous forme de couches minces. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ».

Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former un oxyde Inorganique.

Ce procédé utilise deux techniques de dépôt :

- La centrifugation (en anglais : spin-coating) : consiste à verser la solution sur un substrat mis en rotation. Le liquide en excès s'étale sur le substrat sous l'action de la force centrifuge.

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles [10].

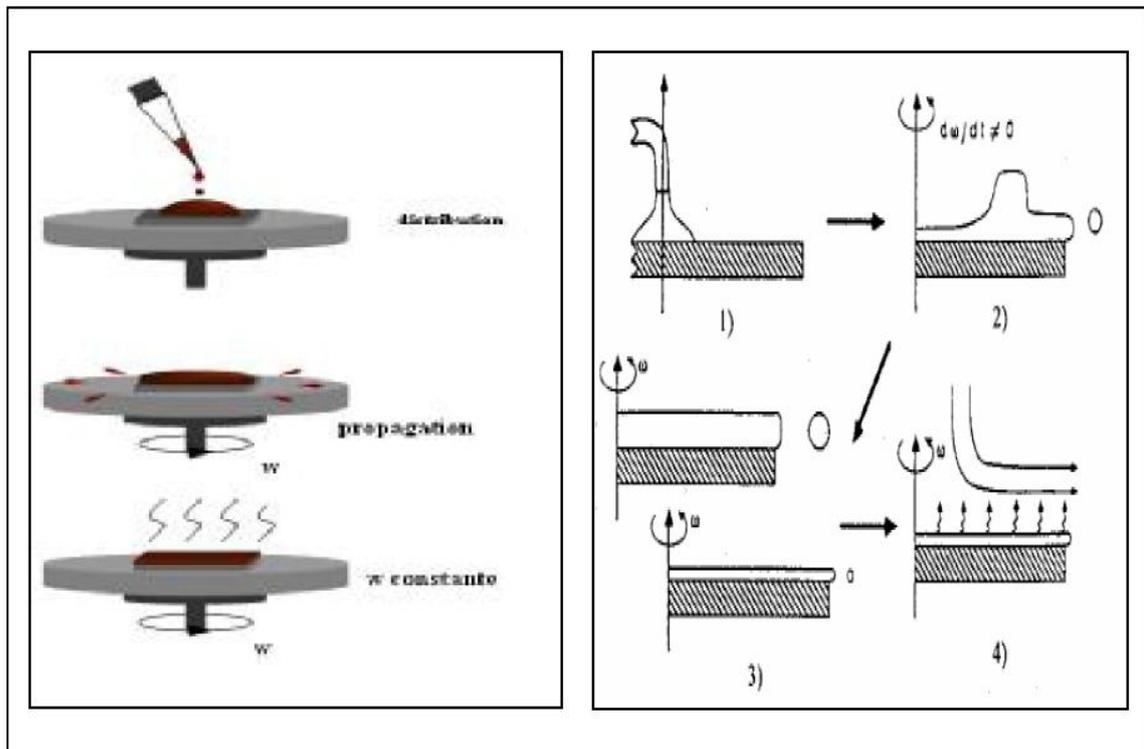


Fig (II.8): Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [55].

- L'émersion (en anglais : dip-coating) : consiste à tremper puis retirer avec une vitesse constante le substrat dans une solution.

Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées [10].

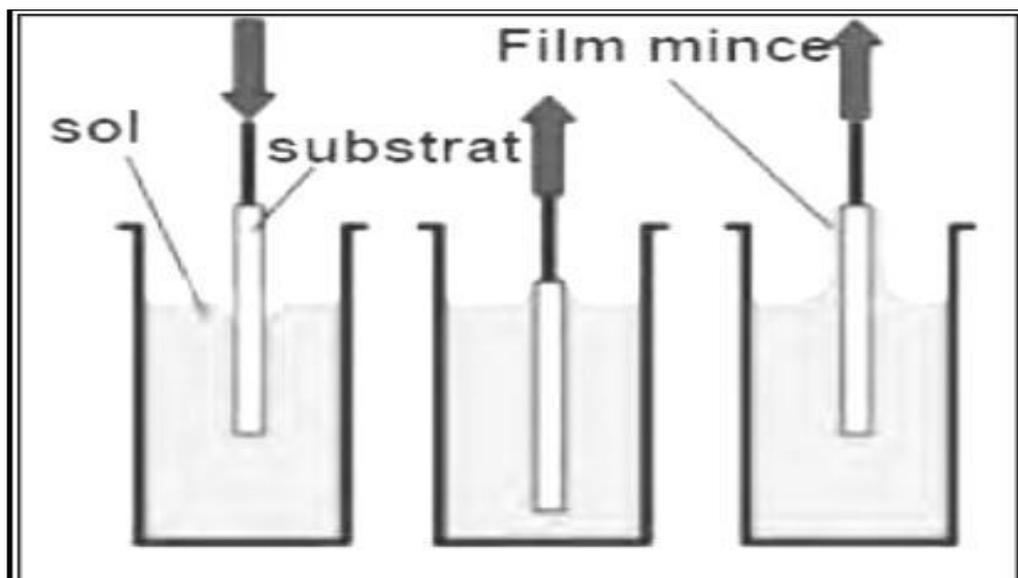


Fig (II.9): Schéma du principe du procédé de dépôt par dip-coating [55].

II.5. Les techniques de caractérisation des couches minces:

Les techniques d'analyse et de caractérisation des matériaux sont assez diversifiées du fait que les besoins de la recherche menés sur les matériaux sont aussi très diversifiés. On va citer dans la partie suivante celle les plus couramment utilisées :

II.5.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance :

Pour déterminer l'épaisseur de chaque échantillon, on a choisi la méthode de pesée (différence de masse), ou nous avons pesée la masse de tous les échantillons (une par une) avant et après le dépôt, selon la relation suivante :

$$\mathbf{d} = \frac{\mathbf{m2-m1}}{\rho.A} = \frac{\Delta\mathbf{m}}{\rho.A} \quad \text{(II-1)}$$

Avec :

m1 : La messe de substrat avant le dépôt (g).

m2 : La messe de substrat après le dépôt (g).

Δm : La messe de couche mince (g).

ρ : La densité de la matière (g/cm³).

A : La surface de la couche mince (cm³).

Et :

$$\mathbf{Vc} = \frac{\mathbf{d}}{\mathbf{t}} \quad \text{(nm/min)} \quad \text{(II-2)}$$

Où d et t sont respectivement l'épaisseur et la vitesse de croissance de la couche mince étudiée.

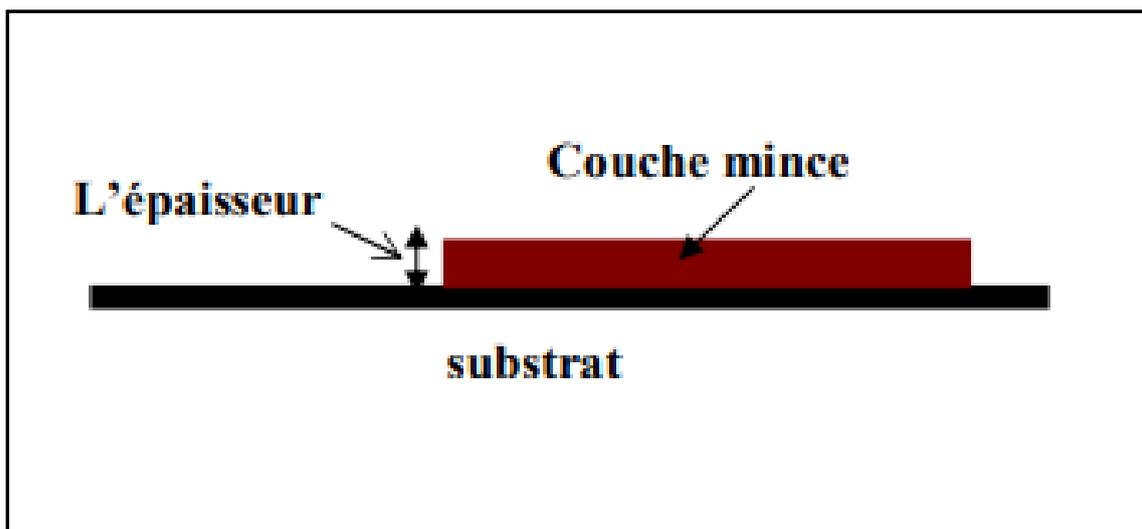


Fig (II.10): Exemple de mesure d'épaisseur [52].

II.5.2. Caractérisation structurale :

II.5.2.1. Diffraction de rayon X :

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ (Fig II-11), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur les diffractogrammes [16].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics).
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [16].

Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons Rigaku-Type MiniFle×600 (LPCMA Univ-Biska) avec une anode en cuivre à faisceau X de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}}=1.5418\text{\AA}$.

La loi de Bragg est :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

Avec :

d_{hkl} : la distance entre deux plans cristallographique.

θ : L'angle d'incidence des rayons X.

n : L'ordre de diffraction (nombre entier)

λ : Longueur d'onde des rayons X.

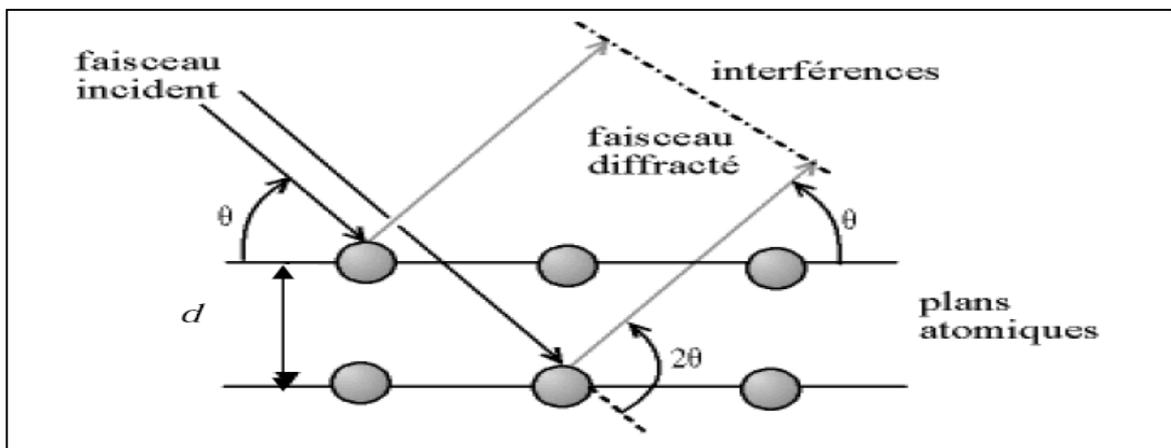


Fig (II.11): Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [14].

• **Détermination de la taille des grains :**

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye Scherrer: [2].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)hkl} \tag{II.4}$$

Avec :

D: La taille moyenne des cristallites.

λ: Longueur d'onde des rayons X.

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

θ: L'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

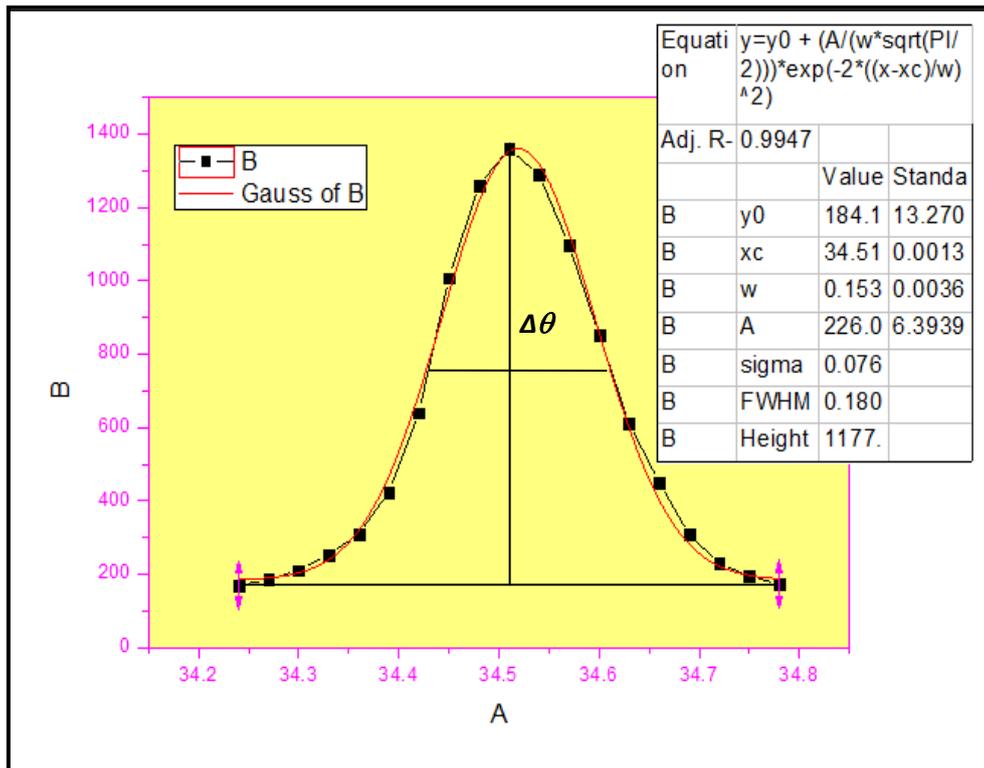


Fig (II.12) : Mesure de la largeur à mi hauteur.

• **Les paramètres de la maille:**

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de Bragg (équation II.3) permet de relier l'angle de diffraction 2θ d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille dhkl. Par traitement mathématique de cette relation, on pourra, à

partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles a, b, c et inversement générer les raies connaissant ces paramètres. Pour la structure hexagonal (cas du ZnO).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+hk) + l^2 (a^2/c^2)}} \quad (II.5)$$

Avec: $\frac{c}{a} = \sqrt{8/3} = 1.63$ (II.6)

Et pour calculer les paramètres de maille (a), dans la structure cubique (cas du spinelle Co_3O_4), nous appliquons la relation suivante:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (II.7)$$

$$a = d\sqrt{(h^2+k^2+l^2)} \quad (II.8)$$

Avec:

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

a, c : Paramètre cristallin.

(hkl): Indices de Miller.

II.5.3.Caractérisation microstructurale :

II.5.3.1. Microscopie électronique à balayage et l'EDX

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié: électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X.

Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (Fig III.13).

La composition chimique des films déposés a été estimée par microanalyse X dite EDS: spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (ou EDX : X-rays Energy Dispersive Spectroscopy), couplée au MEB. Le MEB utilisés est: un (**TESCAN VEGA3 LPCMA Univ-Biskra**). La zone analysée par EDX est la taille de la zone imagée par le

MEB, généralement comprise entre 1 et 100 μm^2 . Cette technique permet à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon. Ce sont les photons X émis lors de l'interaction des électrons avec le film qui permettent de faire l'analyse chimique [56].

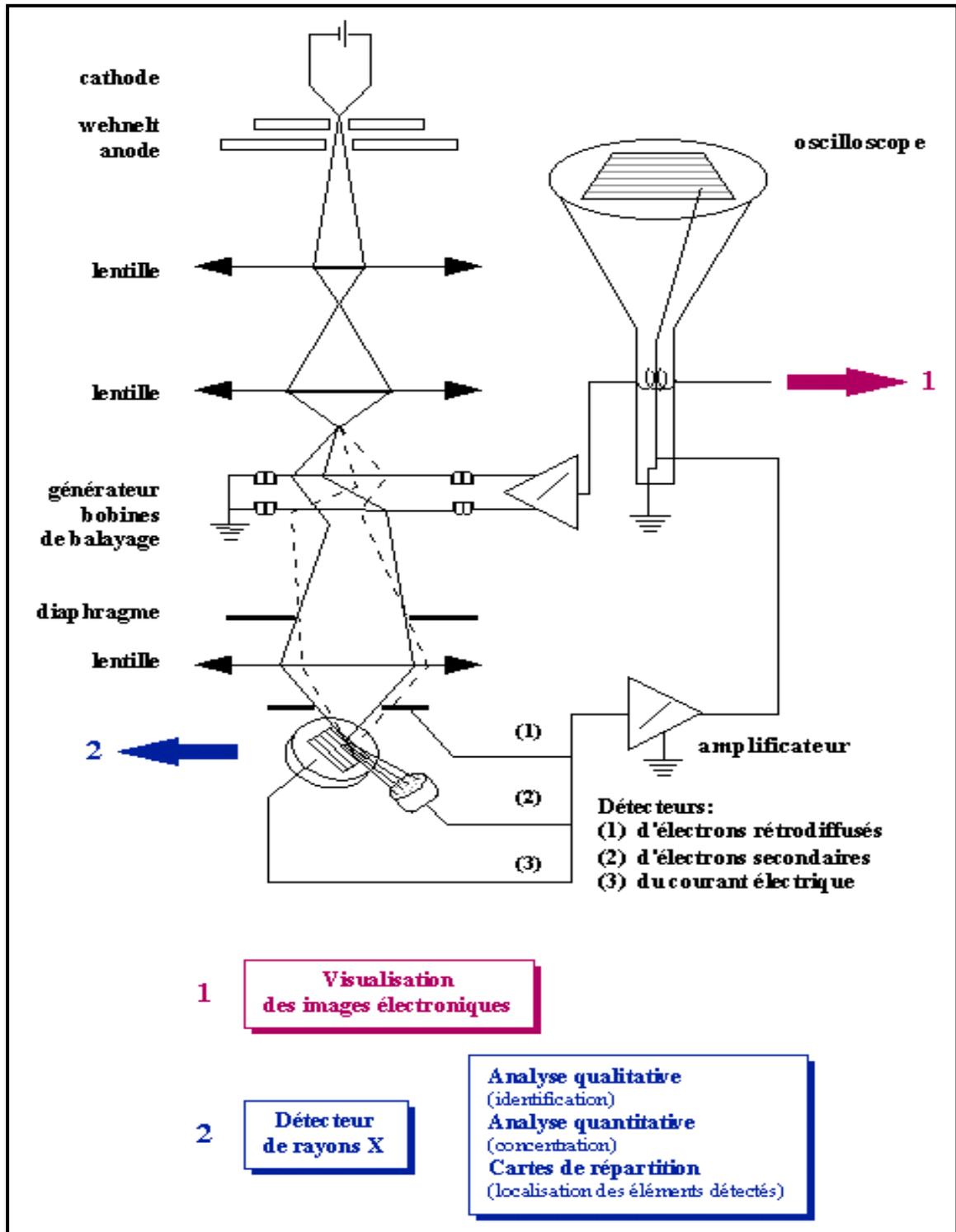


Fig (III.13): Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [57].

II.5.3. Caractérisation optique :

II.5.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basée sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques des matériaux tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre de type (JASCO V-770 LPCMA Univ-Biskra), dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de (250 nm à 2700 nm). Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales. La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (Fig II.14) [58].

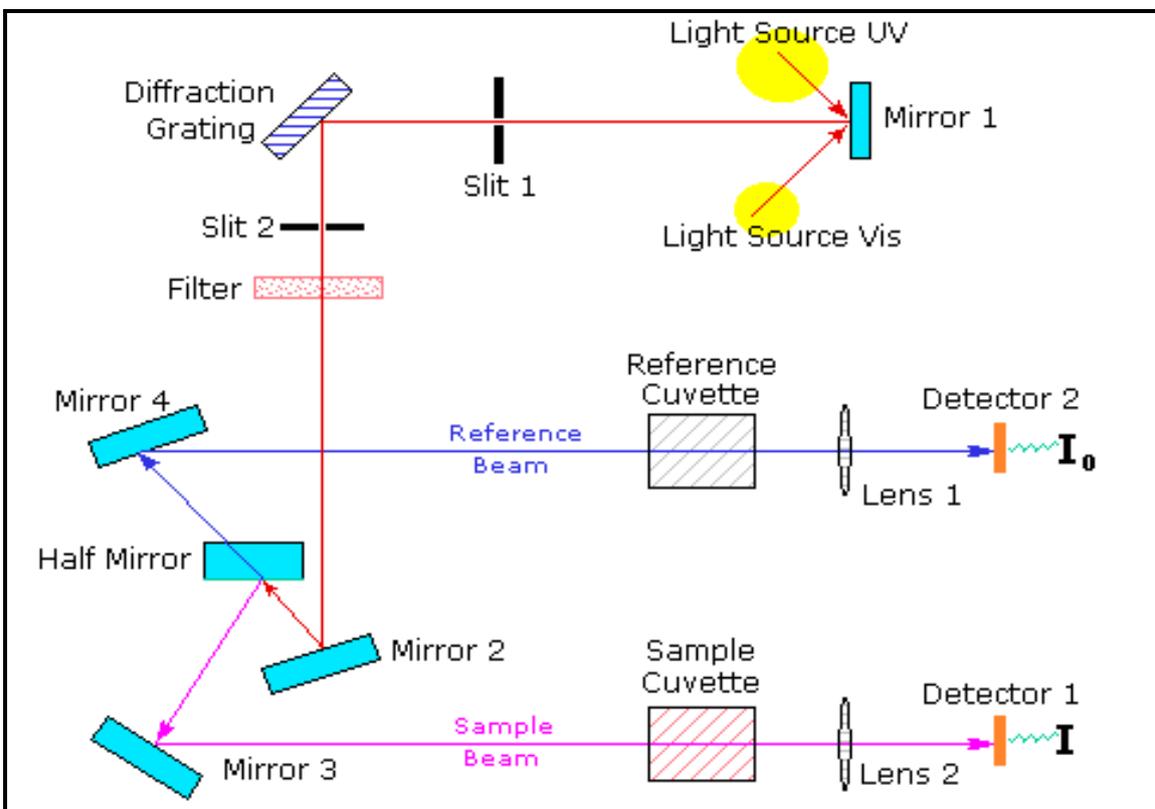


Fig (II.14): spectrophotomètre UV-Visible [57].

II.5.3.2. Les spectres de transmittance :

Un exemple de ce spectre est représenté sur la (Fig II-10), ou nous distinguons deux domaines :

- un domaine vers les grandes longueurs d'onde, ou la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de ZnO. ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, ou la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique

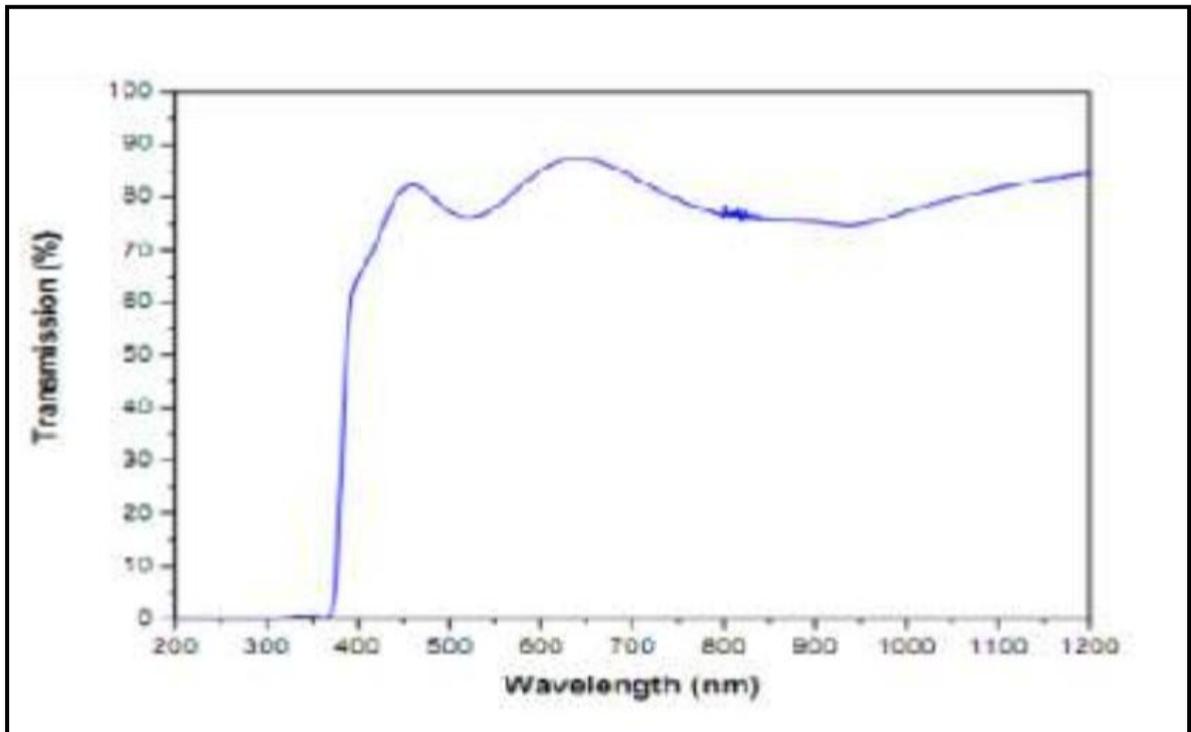


Fig (II.15) : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde [39].

II.5.3.3. Les spectres d'absorption :

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer (relation II.9) Si on exprime la transmittance, T , en (%).

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.9})$$

Le coefficient d'absorption optique α est donné par formule (approximative) suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) [\text{cm}^{-1}] \quad (\text{II-10})$$

Où :

d : est l'épaisseur du revêtement.

T : la transmittance.

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toute les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat. Connaissant l'épaisseur de la couche d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout de domaine d'énergie, sur la (fig.16), nous avons tracé la variation typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents [39]

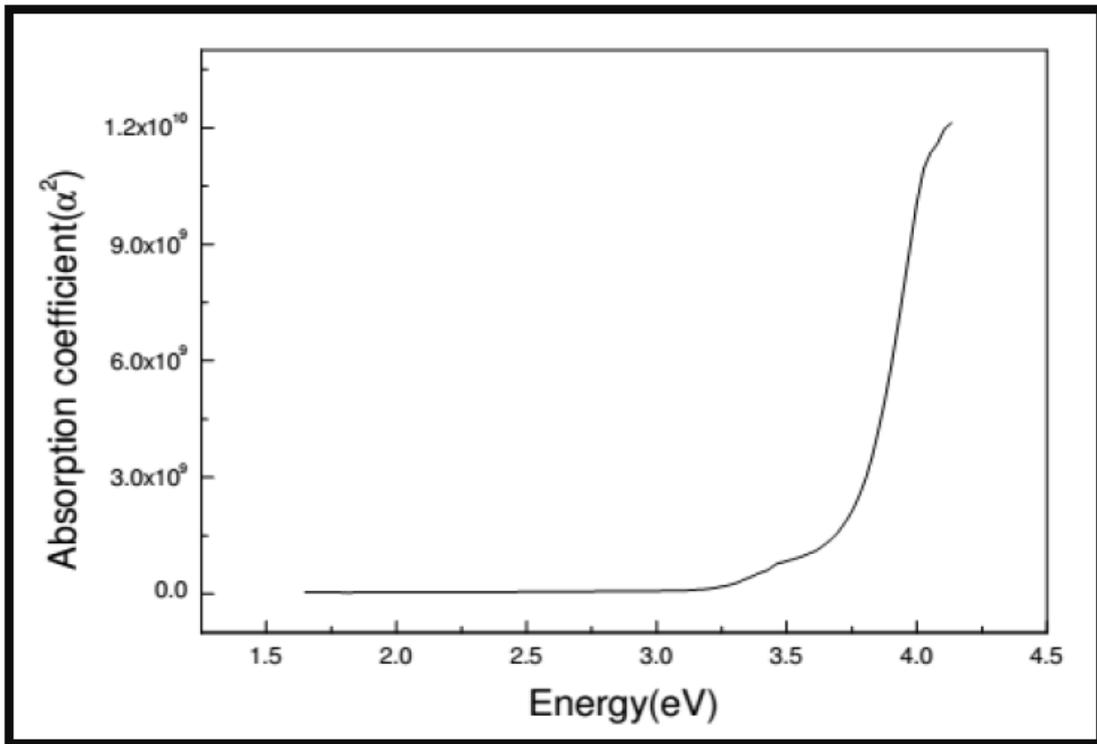


Fig (II.16): Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons [39].

II.5.3.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :

- **la largeur de la bande interdite :**

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui de ZnO ou Co, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [22].

$$(\alpha h\nu) = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

Où :

A: constante.

E_g : gap optique en eV.

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=$ (sachant que : $h\nu$ (eV) $=hc/\lambda=1200/\lambda(\text{\AA}^\circ)$) et on prolongeant la partie linéaire de α^2 jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de E_g , comme il est illustré dans la (Fig II.17).

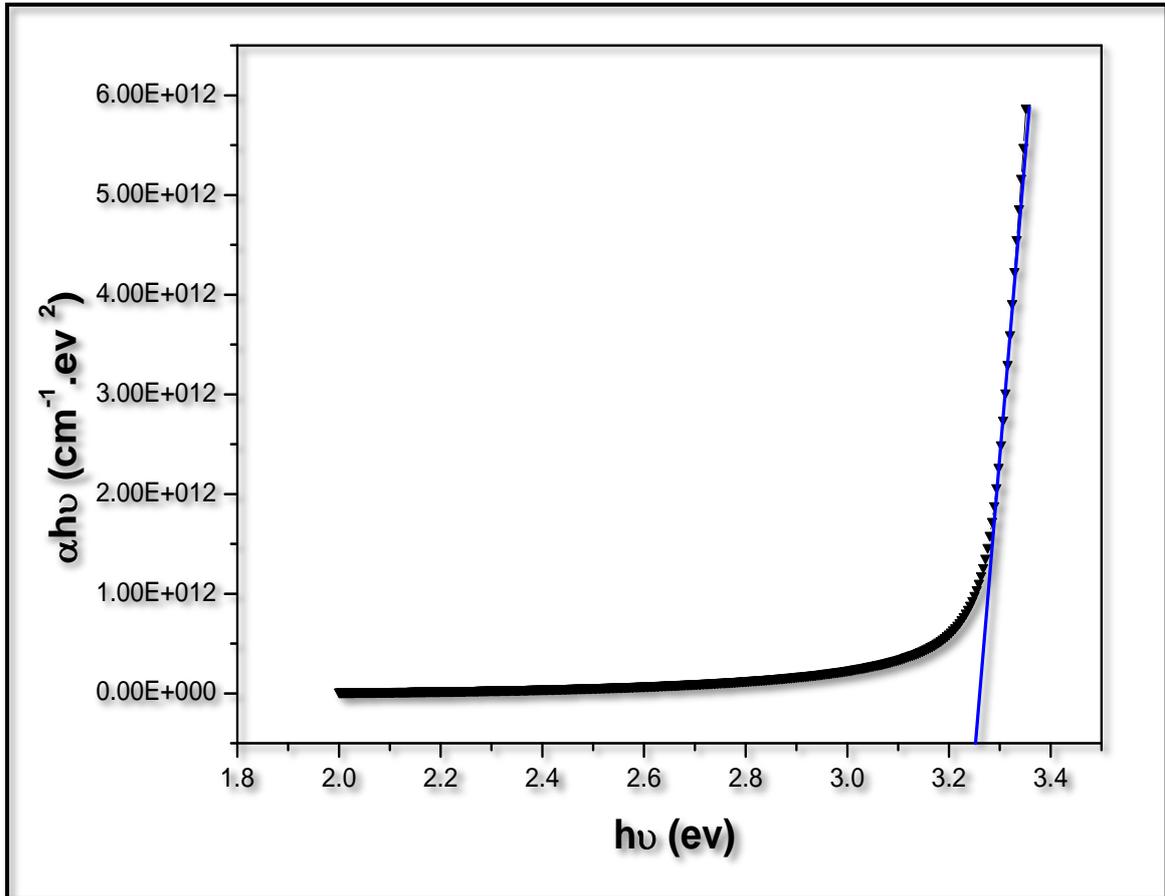


Fig (II-17) : Détermination du gap d'énergie.

- **Détermination de l'énergie d'Urbach :**

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [22]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp (h\nu/E_{00}) \tag{II.12}$$

Où :

α : est constant.

E_{00} : L'énergie d'Urbach (ou tout simplement E_{00})

En traçant $(\ln \alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut déterminer la valeur d' E_{00} :

$$\ln (\alpha) = \ln (\alpha_0)+h\nu/E_{00} \tag{II.13}$$

II.5.4. Caractérisation électrique:

Nous allons mesurer la résistivité électrique qui représente l'inverse de la conductivité, par des mesures ohmique. La résistance surfacique R_s est mesuré en appliquant la méthode quatre pointes La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donné par :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II-14})$$

Où : ρ : la résistivité de la couche et d l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω , à un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$. D'après la relation (II.14), nous avons la formule (II.15) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [22]:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \quad (\text{II-15})$$

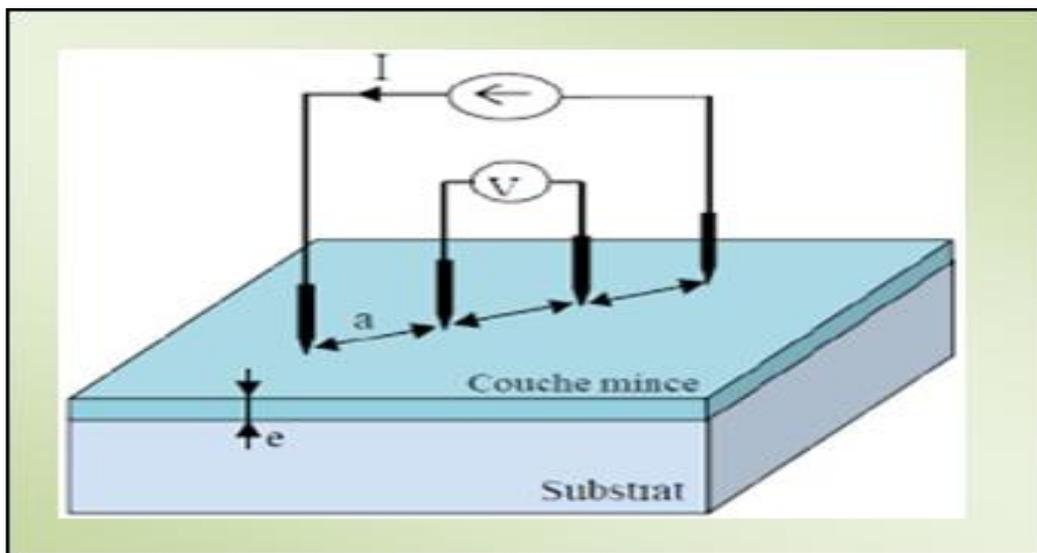


Fig (II.18) : méthode de quatre pointes [57].

II.6. Conclusion :

Il existe deux catégories différentes de méthodes d'élaboration des couches minces, les méthodes par voie physique et les méthodes chimiques. La technique spray pyrolyse est l'une des techniques simple, économique et facile à réaliser.

Il existe différentes techniques de caractérisations qui permettent d'analyser les échantillons élaborés, citons, la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, le MEB pour analyser la morphologie, la spectrophotométrie UV-Visible pour les propriétés optiques et la méthode quartes pointes pour les mesures électriques.

Chapitre III

*Résultats
expérimentales et
discussions*

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions expérimentales suivant les quelles ce travail s'est déroulé. Nous aborderons dans la première partie le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches de ZnO par spray pneumatique. Et les différentes méthodes de caractérisation de ces couches dans la seconde partie de ce chapitre (III.2).

III.2. Procédure expérimentale :

III.2.1. Montage expérimentale utilisé :

La (Fig III.1) illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.

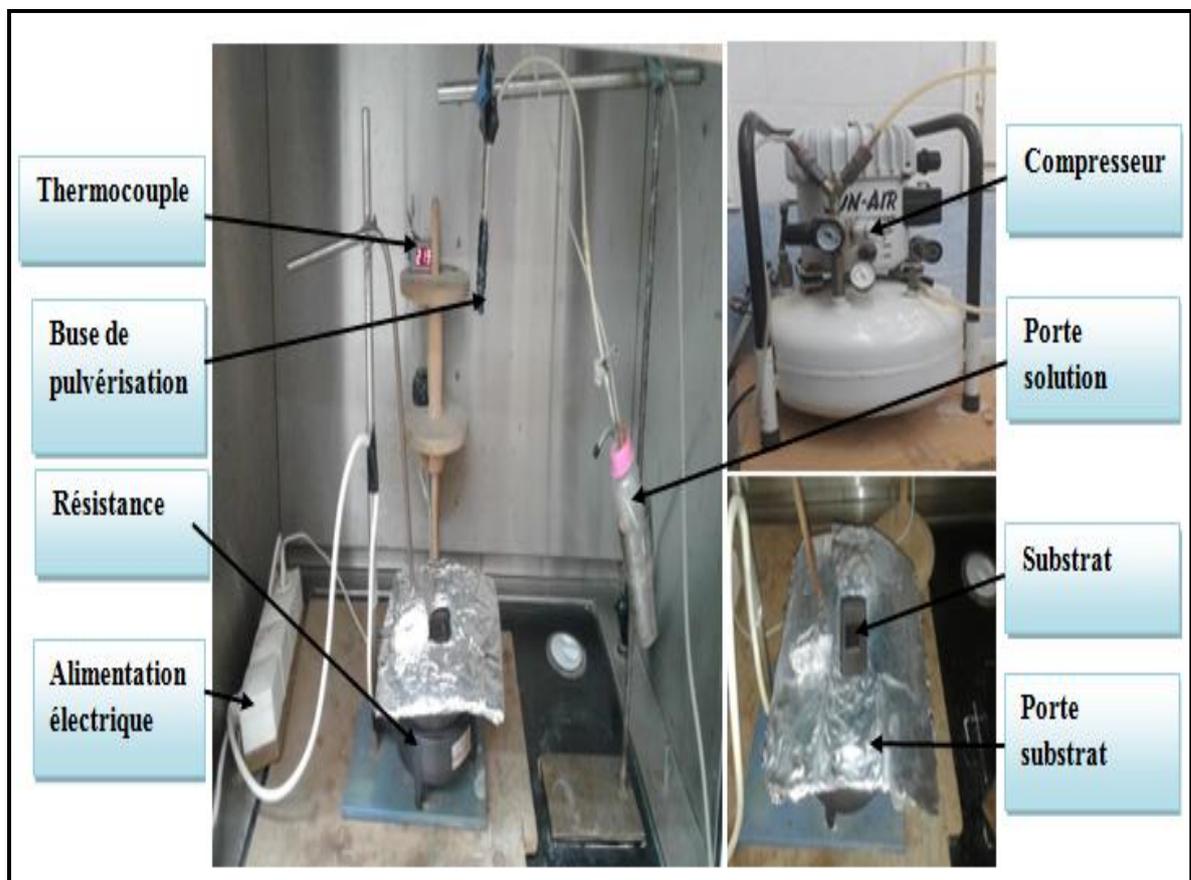


Fig (III.1) Montage expérimental du système de spray pneumatique.

Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition:

- 1) **Buse de pulvérisation:** Ou un nébuliseur (buse) qui, sous l'effet de la pression, permet de convertir la solution de départ en un jet de très fines gouttelettes.
- 2) **Thermocouple de contrôle:** La température de la réaction est contrôlée par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et connecté à un thermocouple permettant une lecture directe de la température.

3) **Porte-substrat:** C'est une plaque (en fer) de diamètre 20 cm, chauffé par effet Joule.

4) **Résistance:** Pour chauffer le substrat.

5) **Porte de solution:** Il s'agit d'une burette de 100 ml contenant la solution source qui alimente par gravité un atomiseur pneumatique à faible débit contrôlable.

6) **Un compresseur (type JUN-AIR, 6-S):** que permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. De manière appropriée, il est relié à la buse pour guider les gouttelettes générées avec une vitesse considérable vers le substrat chauffé.

III.2.2. Choix du substrat de dépôt :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée $2.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

- En raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec celui du ZnO [24]. Les raisons économiques ne sont pas négligées.
- Ils s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

III.2.3. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt de l'échantillon, dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est une étape très importante, elle se fait comme suit :

- Nettoyage au savon et rinçage à l'eau distillée.
- Puis, nettoyage à l'acétone (CH_3COCH_3) pendant 15 min et plus.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage avec l'éthanol pendant 10 min au moins.
- Enfin, séchage avec un papier absorbant.

III.2.4. Conditions expérimentales :

Les principales conditions expérimentales fixes d'élaboration des couches minces sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau (III.1): les conditions expérimentales

le volume de solution	50 (ml)
la molarité de la solution	0.1 (mol/l)
la température de substrat	420 (°C)
Distance Bec-substrat	30 (cm)
la pression	1 (bar)
le temps de dépôt	3 (min)

III.2.5. Préparation des solutions :

Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de précurseurs :

Le chlorure de zinc (ZnCl_2), et Le chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme matériau source que nous avons dissous dans l'eau distillée. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons :

Tableau (III.2) : Quelques propriétés générales du (ZnCl_2) et du (CoCl_2).

- Pour ZnCl_2 :

Identification	
Nom IUPAC	chlorure de zinc
Apparence	- solide de forme variable. - hygroscopique et blanc.
Propriétés chimiques	
Formule molaire	ZnCl_2
Masse molaire	136,30 g/mol
Propriétés physiques	
Température de fusion	290 °C.
Température d'ébullition	732 °C
Densité	2,9 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$



Fig (III.2): chlorure de zinc (ZnCl_2).

- Pour CoCl_2 :

Identification	
Nom IUPAC	chlorure de cobalt hexahydrate
Apparence	Cristal rose
Propriétés chimiques	
Formule molaire	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	237,93 g / mol
Propriétés physiques	
Point fondant	86 ° C
Température d'ébullition	1049 ° C
Densité	1.924 g / cm^3 à 20 ° C

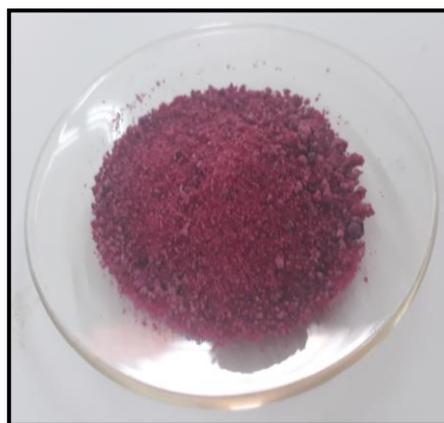


Fig (III.3): chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Les pourcentages du masses sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau (III.3): les masses utilisées dans dépôt.

L'échantillons	Concentration $T_{Co}(\%)$	$m_{(ZnCl_2)} (g)$	$m_{(CoCl_2 \cdot 6H_2O)} (g)$
Z1	(100 $ZnCl_2 - 0 CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	0.6815	00
Z9	(90 $ZnCl_2 - 10 CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	0.6133	0.1189
Z7	(70 $ZnCl_2 - 30 CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	0.4770	0.3568
Z5	(50 $ZnCl_2 - 50 CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	0.3407	0.5948
Z3	(30 $ZnCl_2 - 70 CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	0.2044	0.8327
Z01	(10 $ZnCl_2 - 90 CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	0.0681	1.0706
Z0	(0 $ZnCl_2 - 100 CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	00	1.1896

III.2.6. Dépôt des couches :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

- On place d'abord le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température.
- Pour éviter le choc thermique des substrats le porte-substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (420°C).
- Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés et le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.
- En fin du processus de dépôt effectué dans un temps fixe (3min), on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres.
- on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires.

Nous avons préparé une série échantillons de couches minces de ZnO:Co de couleur allant du vert vers le noir avec le changement du rapport de concentration comme le montre la (Fig III.4) :

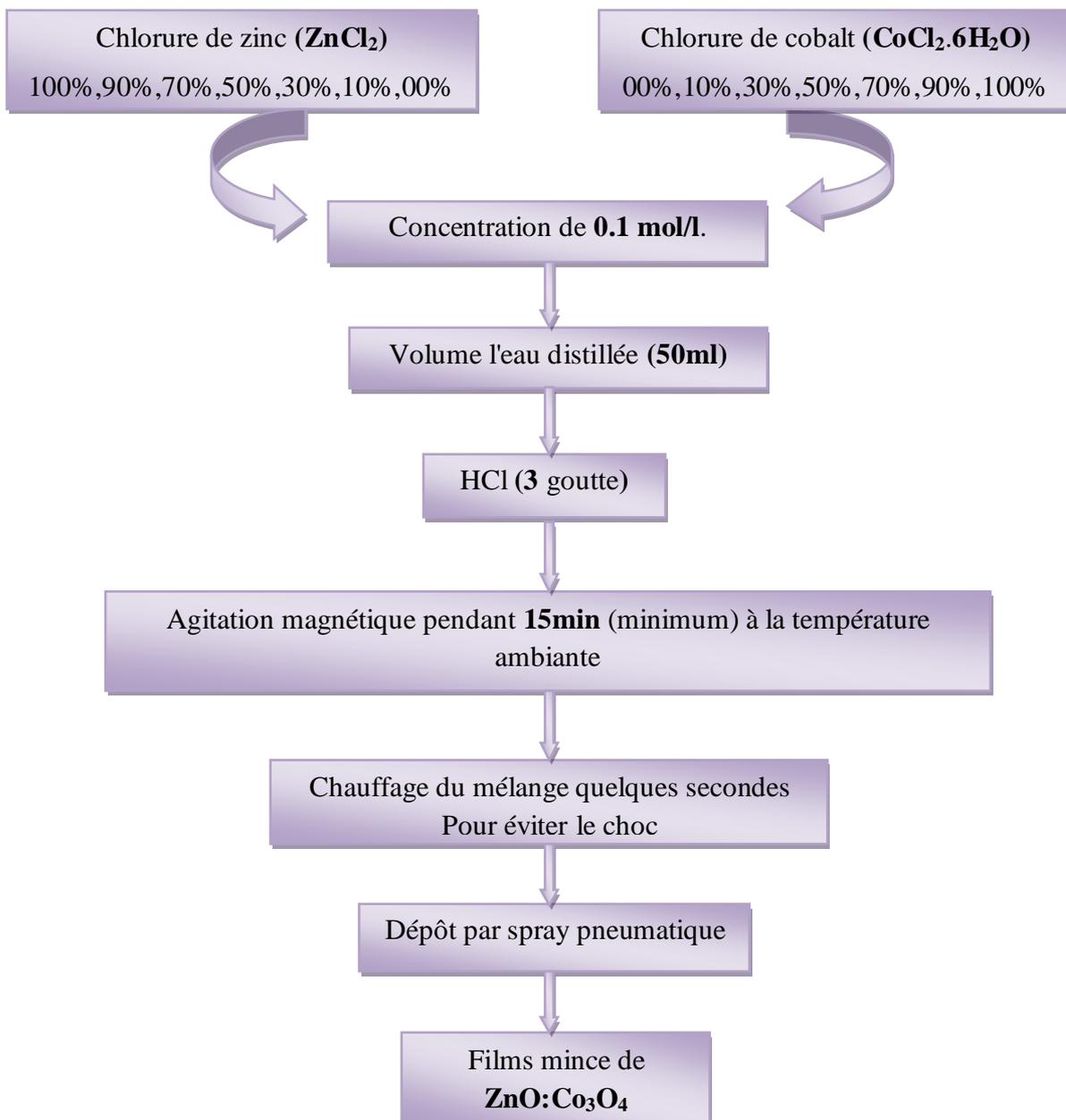


Fig (III.4) : Représente les étapes de déposition des couches minces de ZnO:Co₃O₄

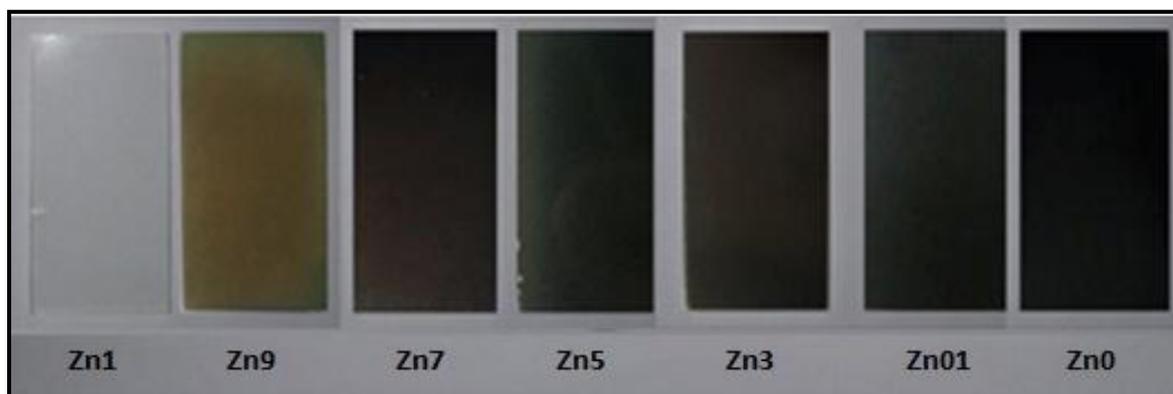


Fig (III.5) : Photo des séries d'échantillons des couches minces de ZnO: Co₃O₄.

III.3. Résultats et discussions:

Nous présentons dans notre travail, l'évolution des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Co₃O₄ déposées par spray pneumatique, nos couches ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses qui sont:

- La diffraction des rayons X (DRX) pour mesurer les propriétés structurales telles que: (la qualité et la nature cristallines des couches, le coefficient de texture, la taille des grains, ainsi que les paramètres de maille...).
- La spectrophotométrie UV-Visible pour discuter les caractéristiques optiques telles que : (le spectre de la transmittance, l'énergie du gap optique, l'énergie d'Urbach).
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'analyse des surfaces et permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique.
- La technique des quatre pointes pour mesurer les caractéristiques électriques telles que: (la résistivité et la conductivité électrique).

III.3.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance :

Nous avons estimé l'épaisseur des échantillons par la méthode de pesée en utilisons la relation (II.1) (mentionnée dans le chapitre II), et pour mesure la vitesse de croissance en utilisons la relation (II.2). Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.4).

Tableaux (III.4) : l'épaisseur et la vitesse de croissance de chaque échantillon.

Ech	Concentration T _{Co} (%)	d. 10 ⁻⁵ (cm)	d (nm)	V _c (nm/min)
Z ₁	00	0.911	91.188	30.396
Z ₉	10	1.857	185.764	61.921
Z ₇	30	2.733	273.327	91.109
Z ₅	50	3.239	323.940	107.980
Z ₃	70	3.901	390.179	130.059
Z ₀₁	90	4.506	450.670	150.223
Z ₀	100	6.055	605.562	201.854

La variation du taux de croissance et l'épaisseur de nos échantillons en fonction du taux de cobalt est illustrée dans la (Fig III.6).

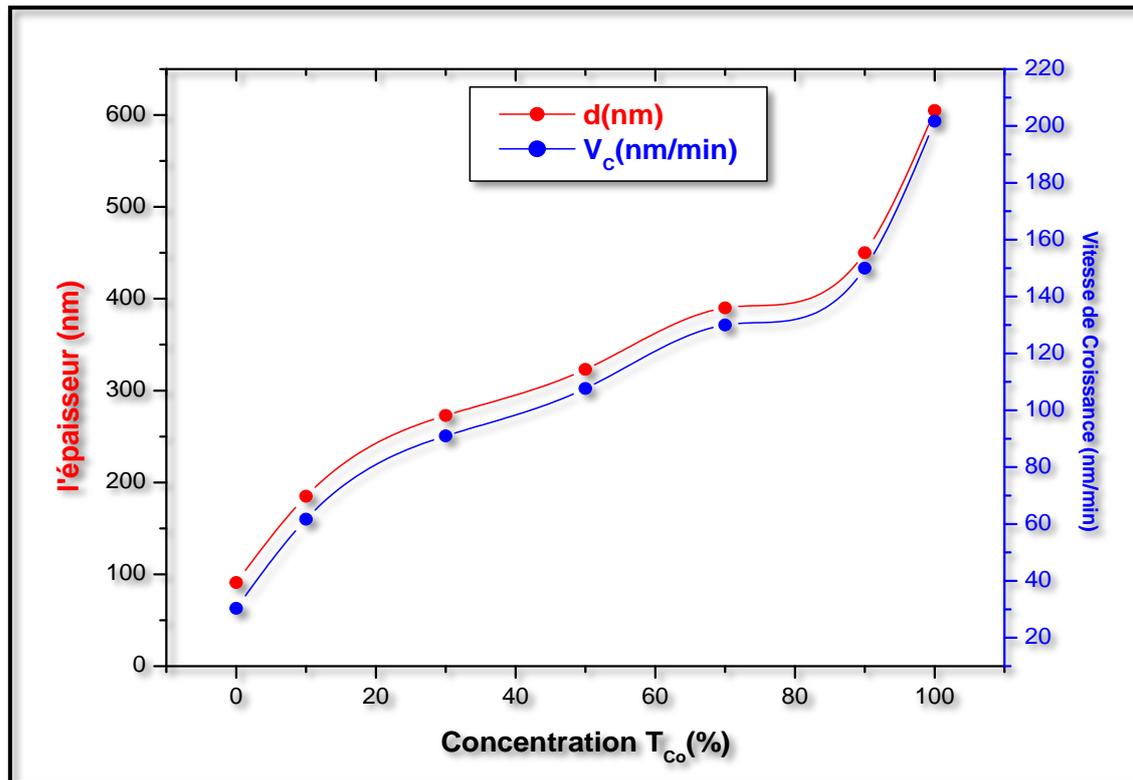


Fig (III.6) : la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de **ZnO:Co₃O₄**

Nous remarquons sur le tableau (III.4) et la figure (III.6), que l'épaisseur et le taux de croissance varient entre (91 à 605 nm) et (30 à 202 nm/min) respectivement avec l'augmentation du taux de cobalt. Cette augmentation est due principalement à l'augmentation de la concentration du cobalt dans la solution et l'augmentation du nombre de particules ainsi déposées, ce qui favorise l'interaction électrostatique entre les particules de Co et O₂ qui deviennent plus grandes ce qui augmente la probabilité de la formation de Co₃O₄ avec la présence du ZnO cela est confirmé par les résultats de DRX.

III.3.2. Caractérisation structurale :

Les caractérisations structurales des couches minces **ZnO:Co₃O₄** résultantes à été faites à l'aide d'un diffractomètre Rigaku-Type MiniFlex600 (LPCMA Univ-Biskra), avec anode en cuivre ayant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $K\alpha$ (Cu) = 1.5418 Å avec une tension d'accélération de **40 kV** et un courant de **15 mA**.

L'analyse des spectres de DRX est réalisée par la comparaison de nos résultats avec les fiches JCPDS N° de carte (00-036-1451) d'oxyde de zinc (Fig.III.7), et avec JCPDS N° de carte (00-042-1467) d'oxyde de cobalt (Co₃O₄) (Fig.III.8). Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches, identifier les pics de diffractions (hkl) et de déterminer la taille des cristallites...Etc.

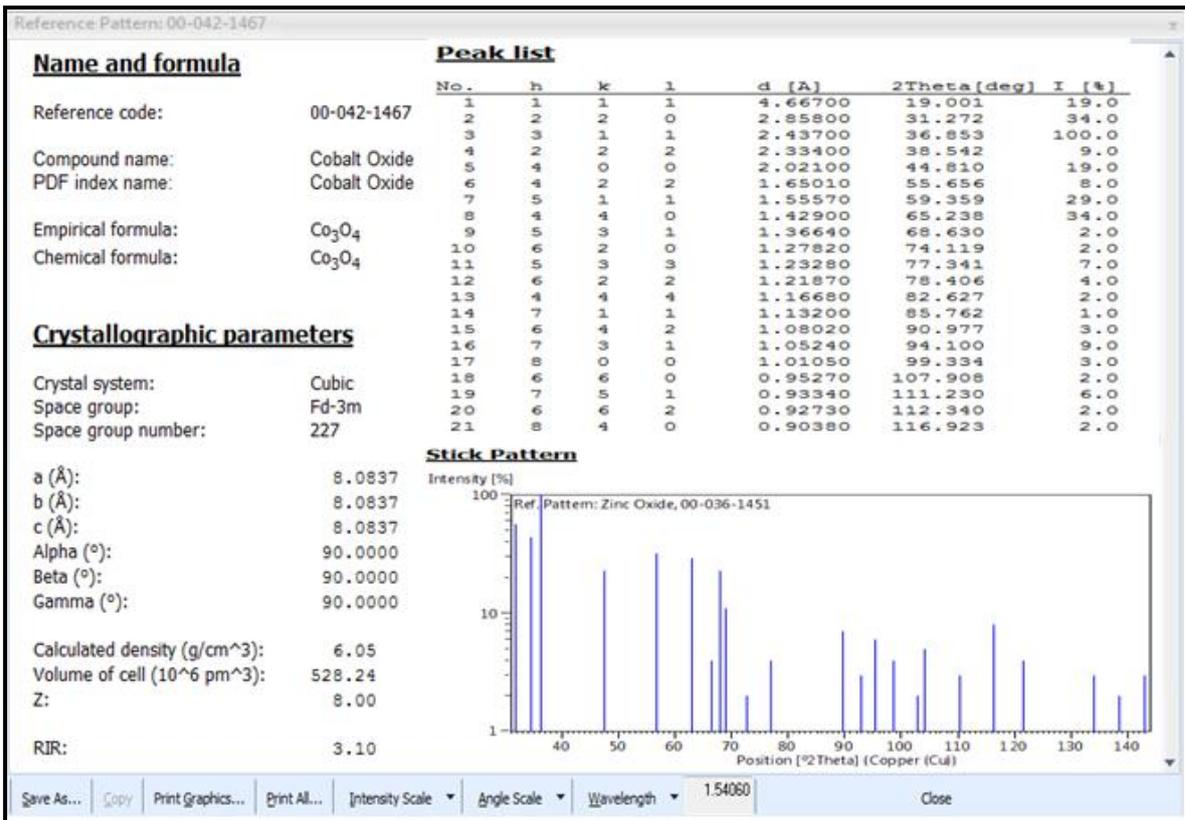


fig.III.7 : JCPDS N° de carte (00-036-1451) de ZnO.

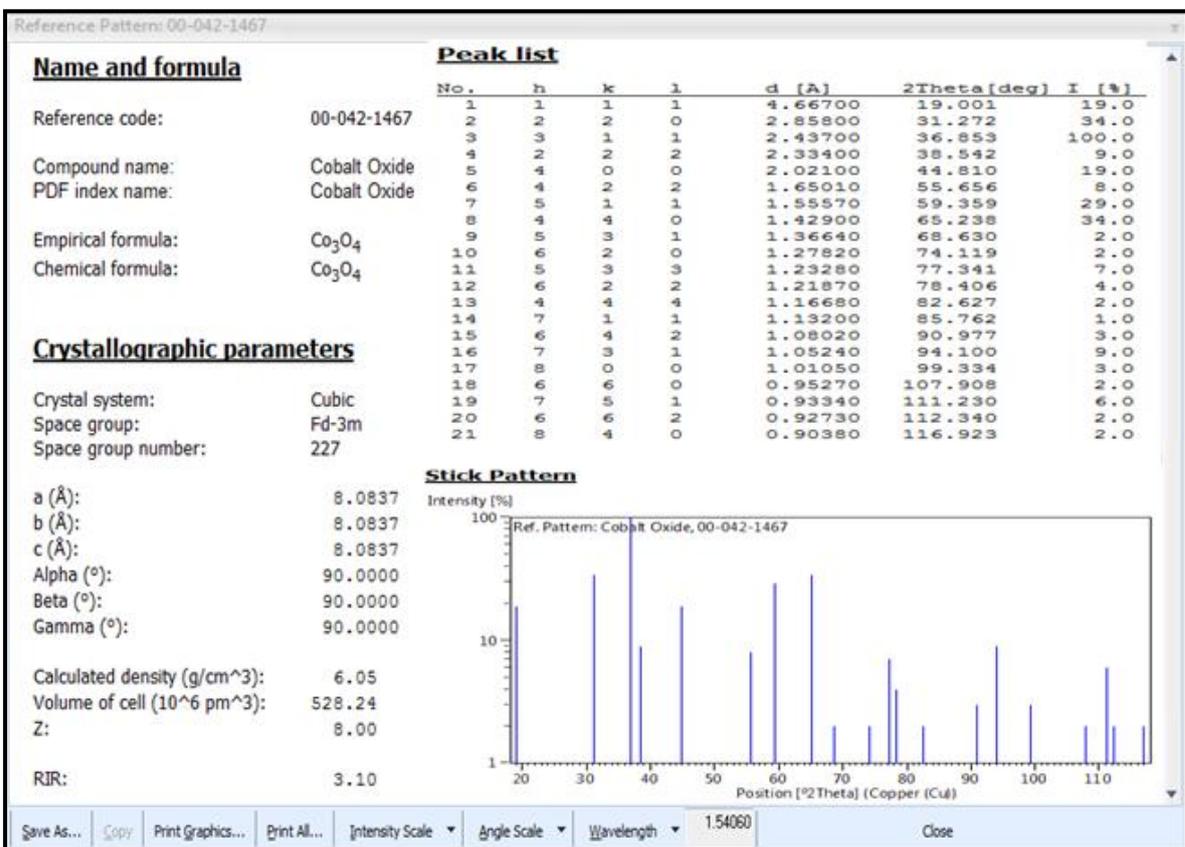


Fig. III.8 : JCPDS N° de carte (00-042-1467) de cobalt.

Les spectres de diffraction des rayons X de nos couches minces de ZnO :Co₃O₄ sont présentés dans la (Fig III.9).

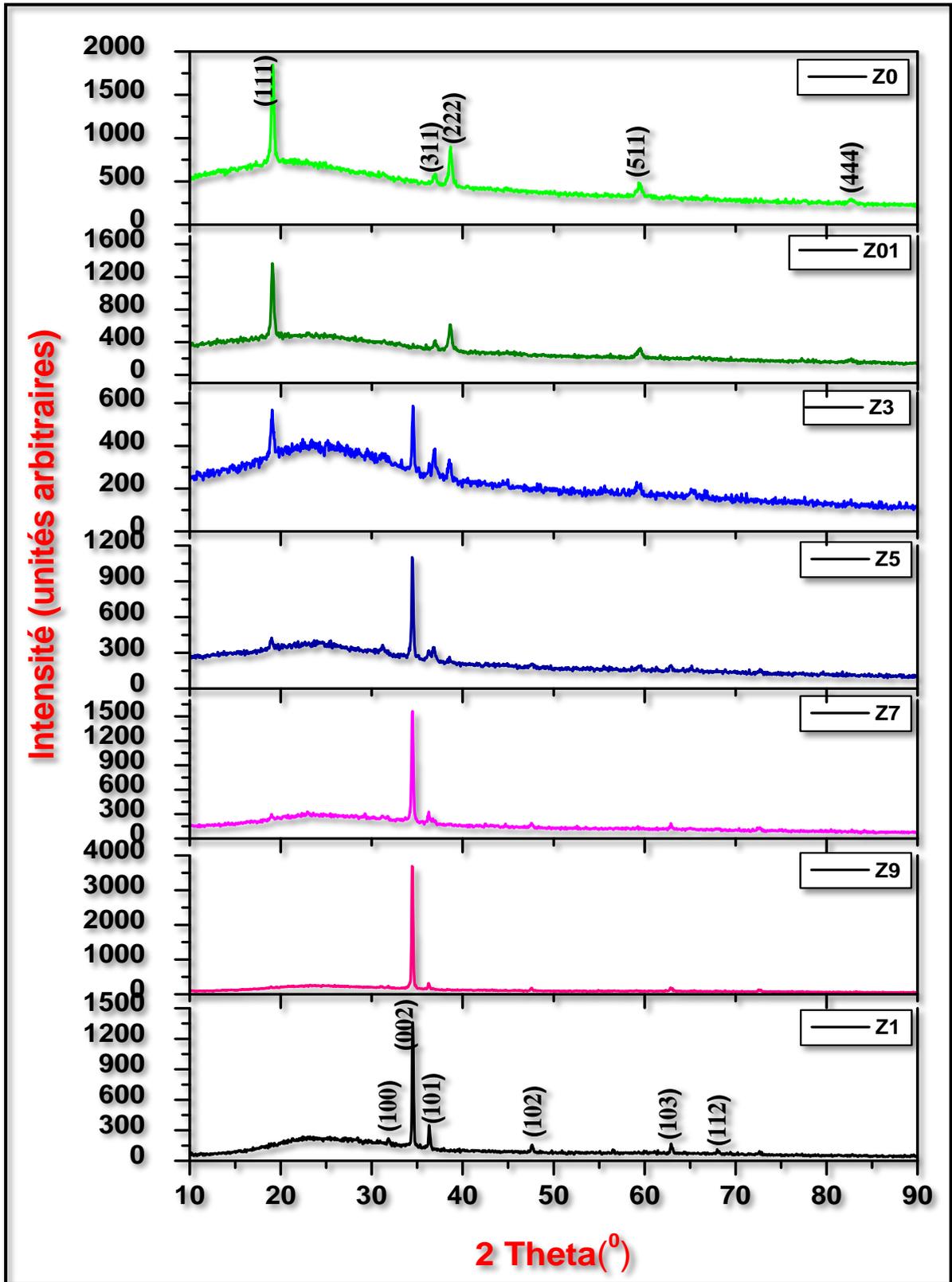


Fig (III.9) : Spectres de diffraction des rayons X des films minces ZnO avec différentes concentration de cobalt (0, 10, 30, 50,70 et 100 %).

Pour les films Z1 et Z9 (Fig.III.7), nous remarquons clairement, que tous les pics correspondent avec la structure cristalline hexagonale de type wurtzite du ZnO par comparaison avec la fiche JCPDS N° de carte (00-036-1451). Et cela par les pics (100), (002), (101), (102), (103) et (112), qui correspondent avec l'angle 2θ autour de 31° , 34° , 36° , 47° et 62° et 67° respectivement, avec des intensités variables. Les spectres DRX, nous montrent que le pic (002) est plus intense que les autres, ce qui nous suggère que (002) est la direction préférentielle de nos films de ZnO:Co₃O₄ pour les taux 0 et 10% de cobalt confondue avec l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats. Ce déplacement vers le (002) correspond au plan qui exige la plus faible énergie de formation où la densité des atomes est très élevée. Pour l'échantillon Z9, il a une structure identique à celle de Z1 ce qui prouve que la substitution des ions Zn⁺² par des ions Co⁺² sans modifier la structure de wurtzite du ZnO, ce qui est également clairement visible dans les résultats de DRX (Fig. III.9) car il n'y a pas de pics représentant les amas de cobalt ainsi que pour les oxydes de cobalt. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres auteurs [17-27]. Ceci explique que la concentration 10% de cobalt favorise une croissance selon (002).

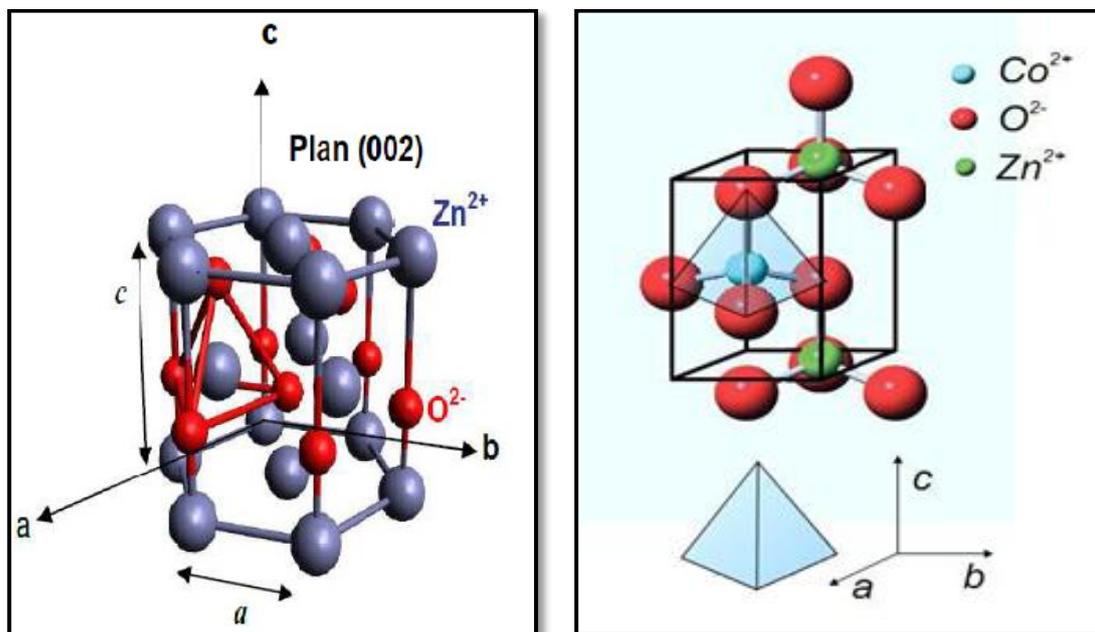


Fig (III.10) : Présente la substitution des ions Zn⁺² par des ions Co⁺² dans la Structure du Wurtzite du ZnO [17-46].

Pour les films (Z7, Z5 et Z3) de la (Fig.III.9), et spécifiquement dans l'échantillon Z7, le pic supplémentaire de la phase Co₃O₄ à structure cubique de type spinelle, qui correspond avec l'angle 2θ autour de 19° commence à apparaître à côté des pics liés à la

phase wurtzite du (ZnO), notons aussi l'élargissement des pics. Ce pic devient très important pour Z5 et Z3 avec l'apparition d'autres pics avec des angles 2θ autour de 36° , 38° , 59° et 65° qui correspondent aux plans (311), (222), (511) et (440) respectivement (JCPDS N° de carte 00-042-1467). Cela peut être expliqué que les ions Co^{2+} qui ne remplacent pas la position de réseau des ions Zn^{2+} génèrent la phase Co_3O_4 . Ce résultat est confirmé par d'autres travaux [59-60]. On remarque aussi que l'intensité du pic du ZnO (002) des films Z7, Z5 et Z3 diminue progressivement, avec l'augmentation de la teneur du cobalt. On peut expliquer la diminution de l'intensité du pic (002) par la formation de tensions induites par la différence des tailles des atomes zinc et cobalt, et également à la diminution de la teneur de Zn dans la solution de départ (précurseur). Ce résultat montre que la concentration du cobalt influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films ZnO.

Aux forts pourcentages de cobalt (Z01 et Z0) qui correspondent aux concentrations 90 et 100% on note la disparition complète des pics de ZnO (Fig III.9). Cependant, tous les films montrent des pics de diffraction multiples à 2θ autour de 19° , 36° , 38° , 59° et 82° , correspondant aux valeurs (111), (222), (311), (400), (511) et (444) plans de diffraction qui indique respectivement leur nature poly-cristalline comparant avec JCPDS N° de carte (00-042-1467). Pour le Z01 la faible teneur de Zn (10%) joue le rôle de dopant et les ions Zn^{2+} substituent les ions Co^{2+} dans le réseau de la phase Co_3O_4 . Nous remarquons que le pic dominant est (111), comme orientation préférée pour la croissance des granules. De plus, aucun pic provenant d'autres oxydes de cobalt comme le CoO ou le Co_2O_3 n'est détecté, ce qui suggère que le Co_3O_4 est la phase la plus stable.

III.3.2.a. Les paramètres de la maille:

Pour déterminer les distances inter réticulaires d_{hkl} on utilise la loi de Bragg (II.3). Et pour calculer les paramètres de maille (a et c) pour le pic intense (002) qui correspond à l'orientation préférentielle selon la direction (002) de la maille hexagonale de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$. Nous appliquons la relation (II.5 et II.6). Et pour calculer les paramètres de maille (a), dans la structure spinelle Co_3O_4 , nous appliquons la relation (II.7).

La variation des paramètres de maille des cristallites du ZnO (pour le plan (002)), et le Co_3O_4 pour le plan (111) en fonction du taux du cobalt sont présentés dans le (tableau III.5).

Tableau (III.5): les valeurs des paramètres de maille et la distance inter réticulaire pour différentes concentration de cobalt.

ZnO (002)							
Ech	2θ°	β(°)	d_{hkl} (Å°)	a (Å°)	Δa (Å°)	c (Å°)	Δc (Å°)
Z1	34.51935	0.15272	2.59519	3.18428	0.06552	5.19037	0.01622
Z9	34.46826	0.15866	2.59892	3.18885	0.06094	5.19783	0.00876
Z7	34.47494	0.18194	2.59843	3.18825	0.06154	5.19686	0.00974
Z5	34.48054	0.17667	2.59802	3.18775	0.06204	5.19604	0.01056
Z3	34.53804	0.19329	2.59383	3.18261	0.06719	5.18765	0.01894
Co₃O₄ (111)							
Z3	19.06082	0.34127	4.65057	8.05502	0.02867	/	/
Z01	19.07638	0.26055	4.64681	8.04851	0.03518	/	/
Z0	19.12034	0.26752	4.63623	8.03018	0.05352	/	/

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux de paramètres de maille avec le fiche JCPDS N° de carte (00-036-1451) pour ZnO (fig.III.7), et avec le fiche JCPDS N° de carte (00-042-1467) pour (Co₃O₄) (fig.III.8), et on a constaté qu'il-y-a une différence pour les distances interréticulaire des pics et les constantes de maille. Ceci est probablement du à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille (qui sont parfois supérieur on inférieur à celle des paramètres de standards.

III.3.2.b. Détermination de la taille de grain et la déformation :

La taille des grains donnée dans le tableau (III.5) des diverses couches **ZnO:Co₃O₄** a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur (FWHM) des deux pics (002) et (111), en utilisant l'expression de la formule de Scherrer donnée par l'équation (II. 4). Et la déformation par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{B \cos \theta}{4} \quad \text{(III.1)}$$

Tableau (III.6) : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux de la taille des grains et de la déformation pour différentes concentration du Cobalt.

ZnO (002)								
Èch	Concentration $T_{Co}(\%)$	$2\theta^\circ$	θ		B		D (nm)	$\epsilon(10^{-4})$
			($^\circ$)	(rad)	($^\circ$)	(rad)		
Z1	0	34.51	17.25	0.30123	0.15	0.00267	54.45030	6.37442
Z9	10	34.46	17.23	0.30079	0.15	0.00277	52.40450	6.61408
Z7	30	34.47	17.23	0.30085	0.18	0.00318	45.69995	7.59292
Z5	50	34.48	17.24	0.30089	0.17	0.00308	47.06387	7.35404
Z3	70	34.53	17.26	0.30140	0.19	0.00337	43.02380	8.04521
Co ₃ O ₄ (111)								
Z3	70	19.06	9.53	0.16633	0.34	0.00596	23.59520	14.69435
Z01	90	19.07	9.53	0.16647	0.26	0.00455	30.90584	11.21774
Z0	100	19.12	9.56	0.16685	0.26	0.00467	30.10256	11.51285

Sur la (Fig III.11) nous avons rapporté l'évolution de la taille des grains et la déformation en fonction du pourcentage de dopant calculé à partir des deux pics relatif au plans (002) pour le ZnO et (111) pour le Co₃O₄ respectivement, notons que ces pics sont les plus intenses pour les couches de ZnO:Co₃O₄

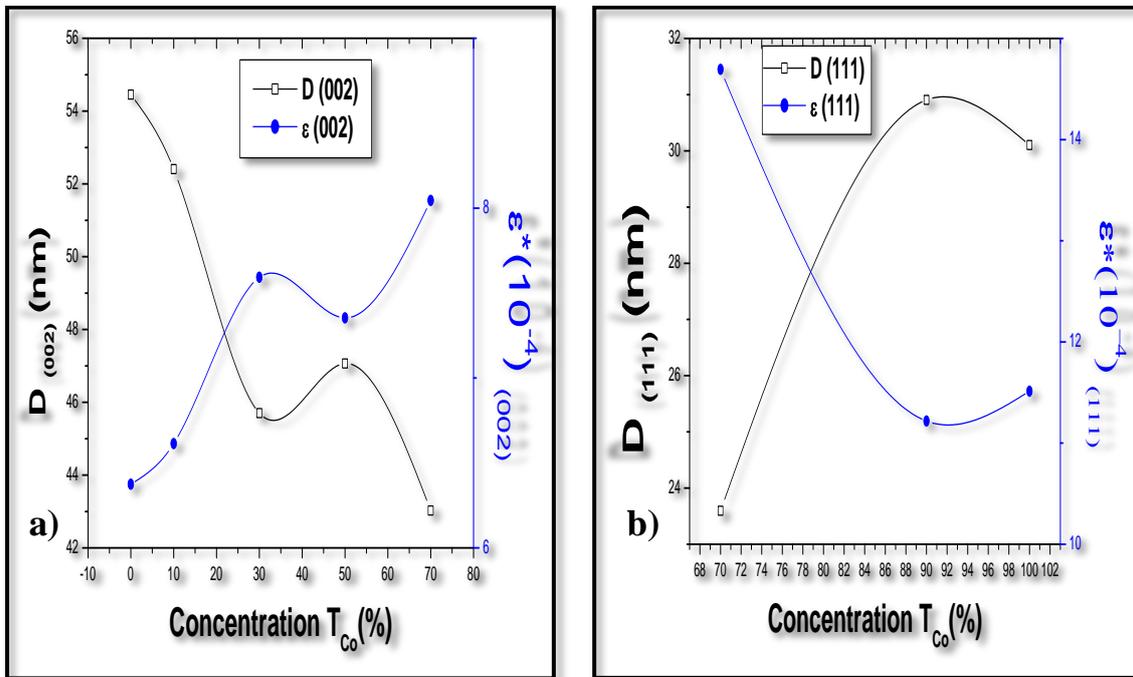


Fig (III.11) : La variation de la taille de grain et la déformation des couches de ZnO:Co₃O₄ différentes concentration du Co. a) pour ZnO, et b) pour Co₃O₄

On remarque que la taille des grains pour le ZnO passe de la valeur (54.45 à 43.02 nm) pour des concentrations de (0% à 70% de Co) respectivement, tandis que la taille des cristallites de la phase Co_3O_4 passe de (23.59 à 30.10 nm) pour des concentrations de (70 à 100% Co) respectivement. On note que la diminution de la taille des grains de la phase ZnO est accompagnée par l'augmentation de celle du Co_3O_4 (Fig III.12) on peut dire que la cristallisation de la phase Co_3O_4 commence simultanément au déterminant de la diminution significative de la taille des cristallites du ZnO, cela peut être expliqué par l'augmentation des atomes du Co qui permet l'augmentation de la réaction entre les atomes du Co et l'oxygène qui favorise la cristallisation de la phase spinelle Co_3O_4 .

Ces résultats mettent clairement en évidence l'effet de remplacement les ions Co par le réseau ZnO. Où le rayon des atomes de Cobalt (0.58 Å) est inférieur à rayon des atomes de Zinc qui est de l'ordre de (0.60 Å). En d'autres termes, nous pouvons dire aussi, que la diminution de la taille des grains est due à l'augmentation des centres de nucléations quand le taux de cobalt augmente.

En même temps, on remarque que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des grains (Fig III.11) ou autant qu'il y a une augmentation de la taille des grains, donc une amélioration de la qualité cristalline, autant qu'il y aura une diminution des contraintes qui dépendent fortement de la déformation, et qui est dû à la diminution des joints des grains et vis versa.

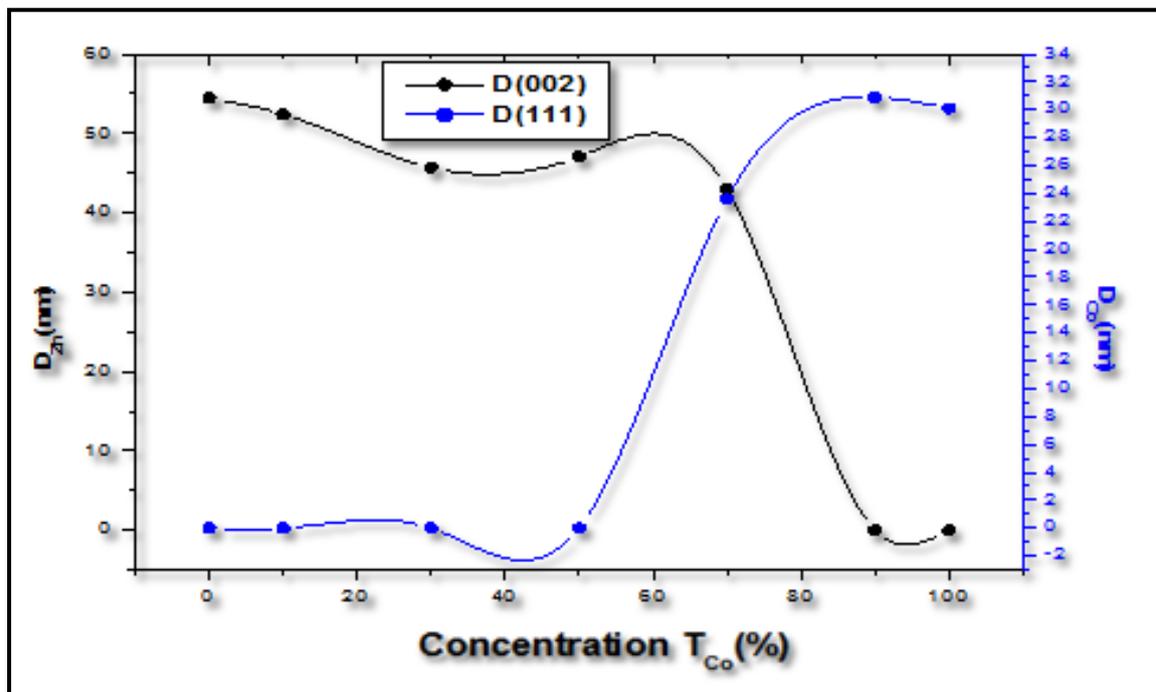


Figure III.12: Taille des grains D en fonction de la concentration de la solution (Pour ZnO et Co_3O_4).

III. 3.2.c. La densité de dislocations (δ):

Le mécanisme de croissance impliquant une dislocation est une question d'importance. En effet, la dislocation joue un rôle important dans la variation de la résistance électrique des films. La densité de dislocation qui définit la longueur des lignes de dislocation par unité de surface (lignes / m²).

La valeur de la densité de dislocations, qui donne le nombre de défauts dans le film, a été calculée à partir des valeurs de la taille des cristallites D par la relation:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{III.2}$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le (tableau III.7):

Tableau (III.7): la taille des grains, la déformation et la densité de dislocation calculées à partir des résultats DRX

ZnO (002)				
Èche	T _{Co} %	D (nm)	ϵ (10 ⁻⁴)	δ
Z1	00	54.45030	6.37442	0.00033
Z9	10	52.40450	6.61408	0.00036
Z7	30	45.69995	7.59292	0.00047
Z5	50	47.06387	7.35404	0.00045
Z3	70	43.02380	8.04521	0.00054
Co ₃ O ₄ (111)				
Z3	70	23.59520	14.69435	0.00179
Z01	90	30.90584	11.21774	0.00104
Z0	100	30.10256	11.51285	0.001104

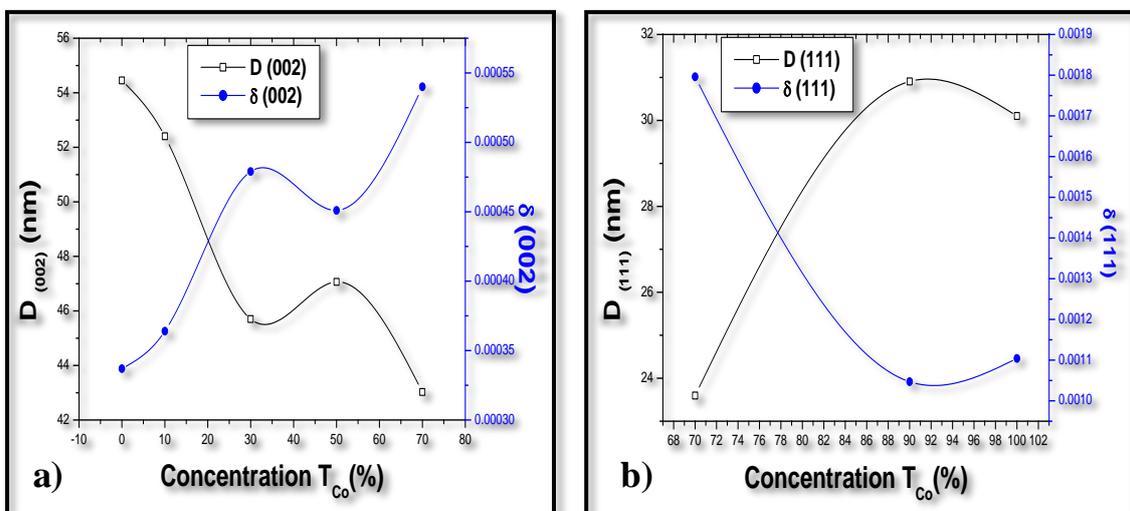


Fig (III.13) : La variation de la taille de grain et la dislocation des couches de ZnO:Co₃O₄ différentes concentration du Co. a) pour ZnO, et b) pour Co₃O₄

La (Fig III.13) présente la variation de la densité de dislocations (δ) avec la variation du taux de cobalt selon les pics de diffraction (002) pour le ZnO et (111) pour Co_3O_4 . On remarque qu'il existe une relation inverse entre la taille des cristallites et la densité de dislocation ce ci peut être expliqué par la contribution de la densité des dislocations à l'écrasement (élimination) du grain [61]

III.3.3. Caractérisation microstructurales (MEB) :

La (Fig III.10) présente des images MEB des couches de ZnO : Co_3O_4 déposé à des taux 0 et 30% de cobalt respectivement . Comme on peut le voir, ces images MEB montrent que la surface des films élaborés sont uniforme couvrant l'ensemble du substrat du film sans défaut ni fissure. On peut remarquer aussi le changement significatif de la forme et la taille des grains qui est du essentiellement à l'augmentation du taux de cobalt.

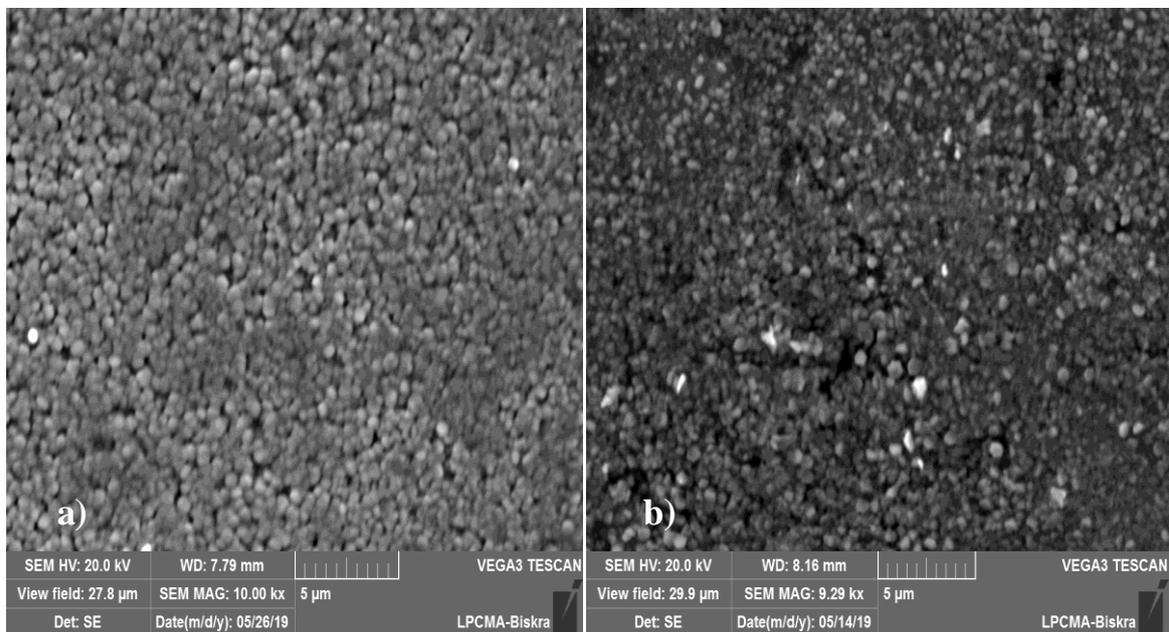


Fig (III.14) : image de MEB des couches Zn: Co_3O_4 . **a)** pour Z1et **b)** pour Z7.

III.3.4. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques des films ZnO : Co_3O_4 ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (JASCO V-770 LPCMA Univ-Biskra) à double faisceau piloté par ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 250 à 2700nm.

La (Fig III.15) illustre la variation de la transmission des films ZnO: Co_3O_4 en fonction de la longueur d'ondes pour les échantillons élaborés à différent taux de cobalt.

Comme il a été détaillé dans le deuxième chapitre, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le coefficient optique d'absorption, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

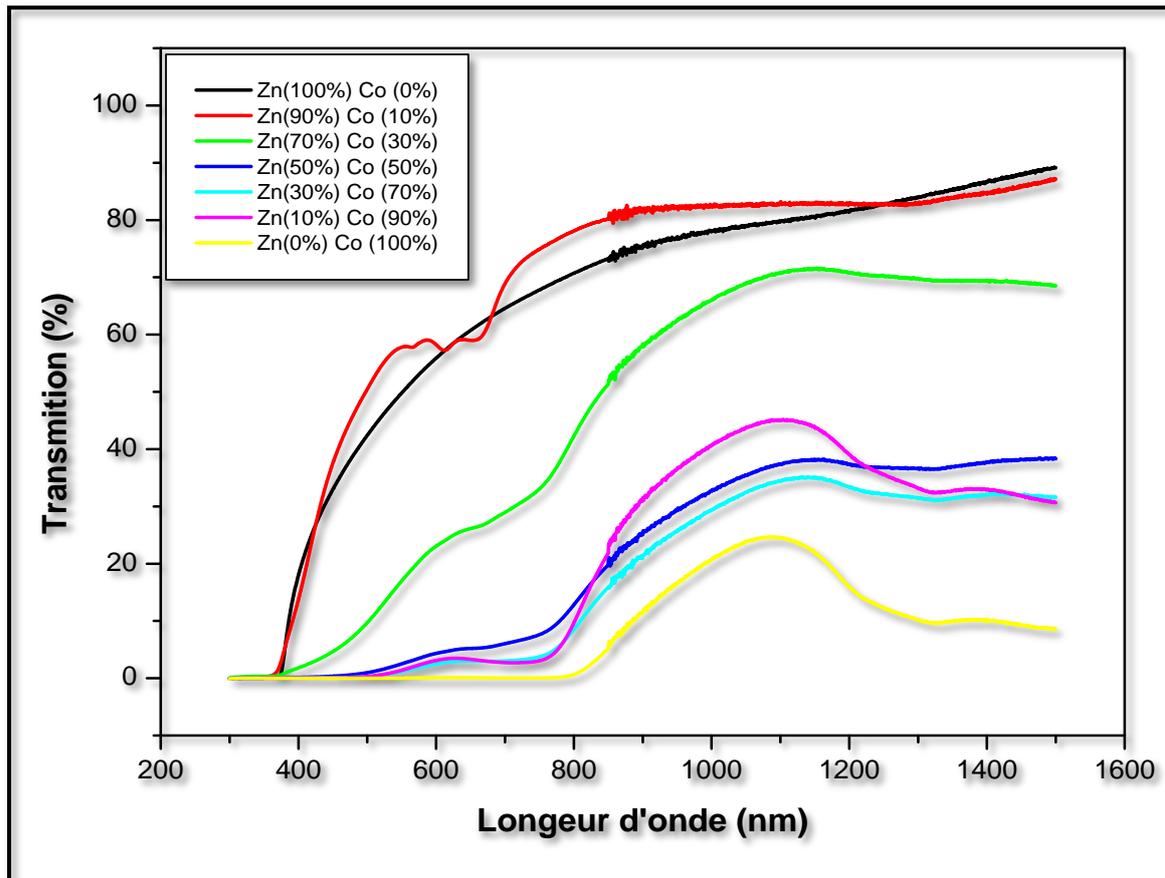


Fig. (III.15) : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.

L'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons contiennent essentiellement deux régions :

- 1^{ère} région située entre 350 et 785 nm où la transmittance passe de 85 à 5% pour des taux de cobalt allant de 10 à 90%
- 2^{ème} région pour $\lambda > 800$ nm où la valeur de la transmission varie de 80 à 36 % des taux de cobalt allant de 10 à 90%,

La diminution de la transmittance des films $\text{ZnO} : \text{Co}_3\text{O}_4$ déposés à 420°C (Fig II.15) pour différent taux de cobalt (0, 10, 30, 50, 70, 90 et 100%) est du probablement à l'augmentation du taux de cobalt qui engendre la formation de la phase Co_3O_4 qui est un absorbant ce qui est justifié par le changement de la couleur de nos échantillons qui se noirci progressivement avec l'augmentation du taux de cobalt (Fig.III.5). Cette diminution aussi peut être attribuée à l'augmentation de l'épaisseur. Ces effets sont conformes à la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance à l'épaisseur et la longueur d'onde par la relation suivante :

$$T \propto \exp [-\alpha(\lambda).d] \tag{III.3}$$

III.3.4.a. L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach:

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_{00} dans les films **ZnO: Co₃O₄** suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les calculs du coefficient d'absorption ont été faits dans la zone d'absorption ($350 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$).

En utilisant la valeur de (λ) calculée dans cette zone, la valeur du gap optique E_g correspond aux transitions directes à été déduite a partir de la courbe de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.(mentionné dans chapitre II)

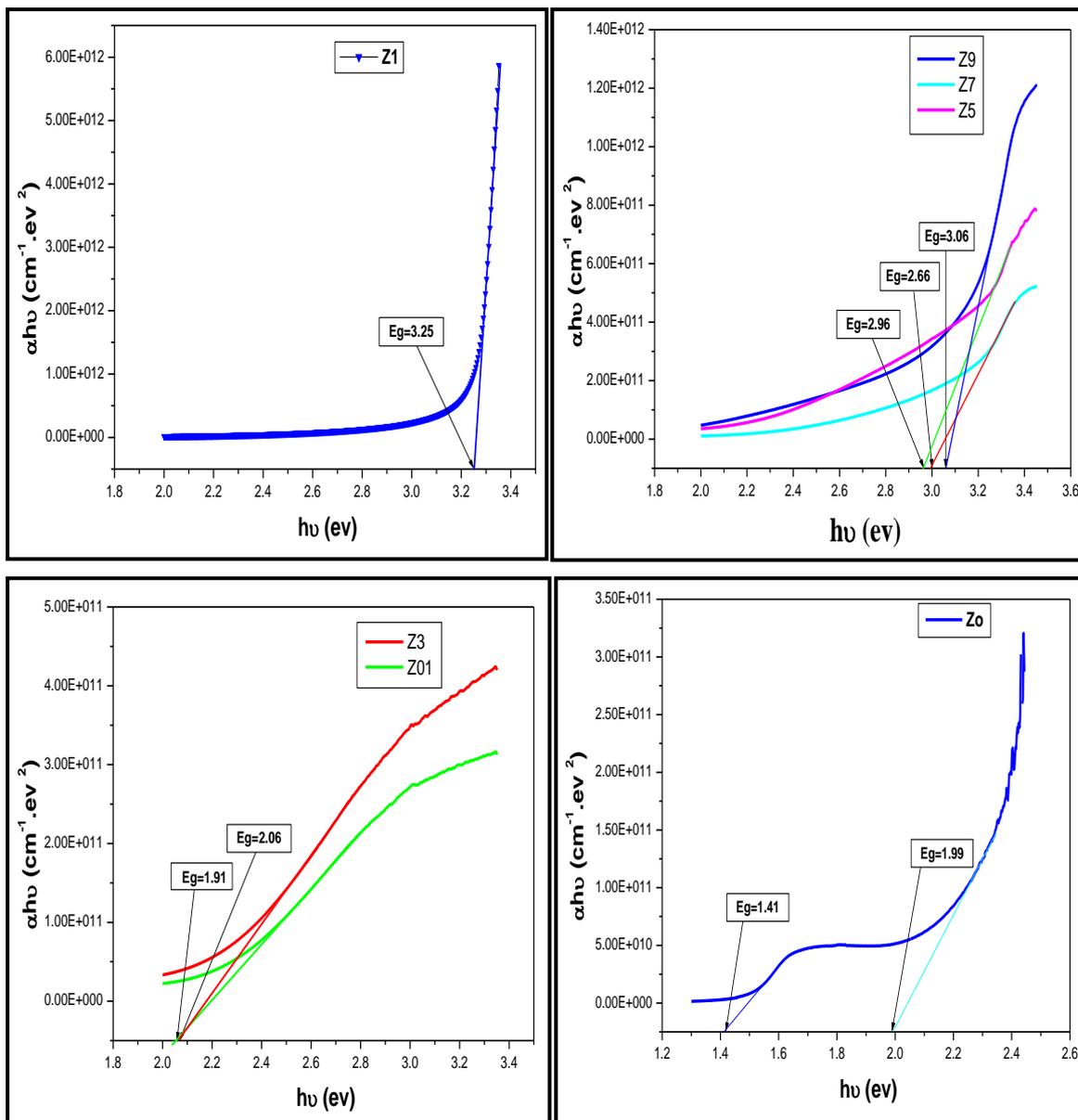


Fig (III.16) : Détermination du gap d'énergie de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de **ZnO: Co₃O₄**.

Nous observons deux énergies de gap optique pour l'échantillon Z0 qui correspond à une concentration de 100% cobalt en raison de la nature structurale du Co₃O₄ (expliquer dans chapitre I).

Sur la figure (III.17) nous avons présenté la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des films **ZnO: Co₃O₄** en fonction du taux de cobalt.

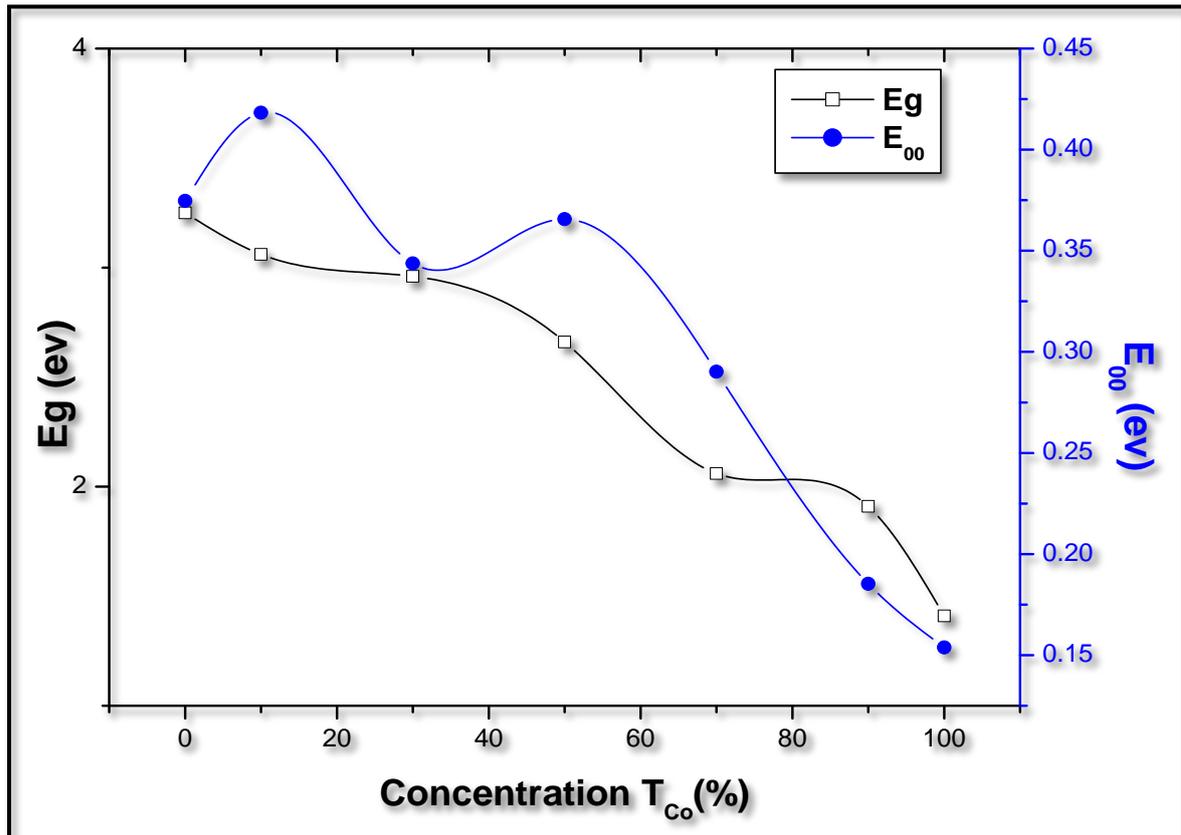


Fig (III.17): Présentation de la variation des deux grandeurs (gap optique et désordre) avec le taux de cobalt.

Le gap optique diminue légèrement avec l'augmentation du taux de cobalt pour des taux allant de (0 à 30%), accompagnée d'une augmentation du désordre ceci peut être expliqué par l'apparition de la phase Co₃O₄, cette diminution est plus accentuée pour les taux les plus élevés (50 à 90%) où la phase Co₃O₄ devient dominante (résultat confirmé par DRX) ou l'énergie de gap passe de 2.66 à 1.41eV. On constate (Fig III.17) que le désordre dans ce dernier a la même tendance.

III.3.5. Propriétés électrique :

À l'aide de la méthode quatre pointes, on peut mesurer la conductivité électrique de nos couches de (ZnO: Co₃O₄) en fonction de la concentration du cobalt.

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Tableau III.8**.

Tableau III.8: Valeurs des paramètres électriques des couches minces de
ZnO: Co₃O₄

Ech.	Concentration T _{Co} (%)	Résistivité ρ (Ω .cm)	Conductivité (Ω cm) ⁻¹
Z1	0	67.318	0.014
Z9	10	8.380	0.119
Z7	30	3.549	0.281
Z5	50	0.914	1.093
Z3	70	0.932	1.072
Z01	90	5.469	0.182
Z0	100	2.773	0.360

Nous avons rapporté dans la (Fig III.18) la conductivité électrique en fonction de la concentration d'aluminium.

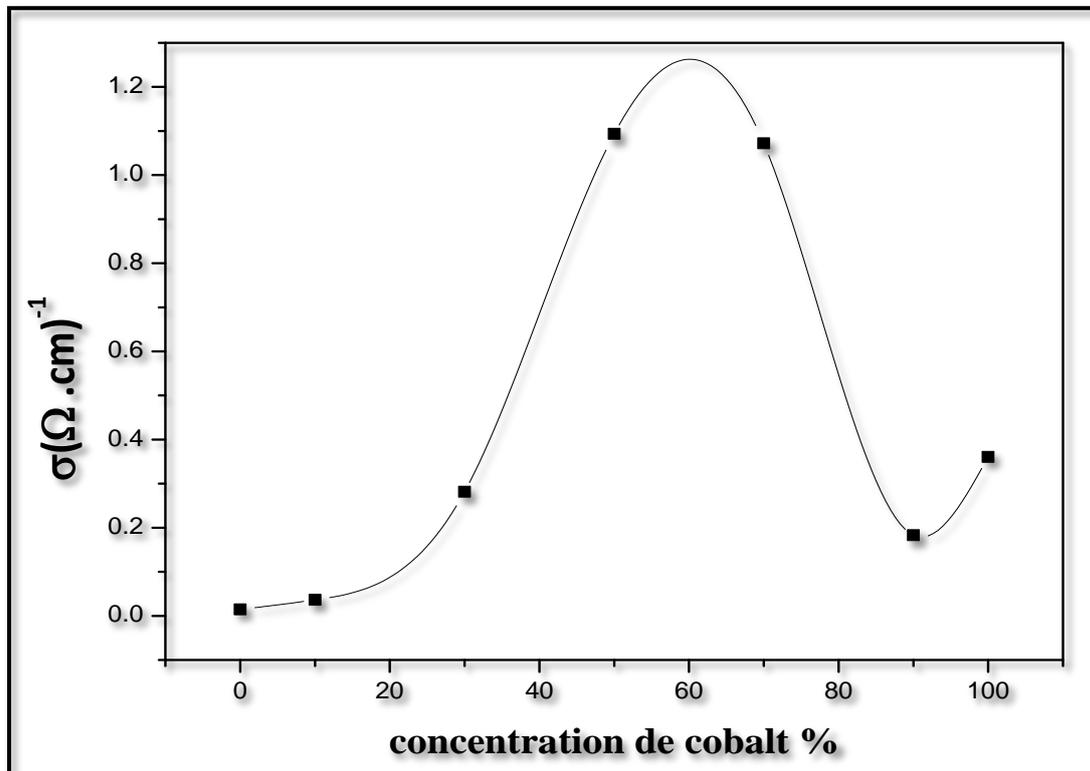


Fig (III.18) : la Variation de la conductivité en fonction de la concentration du cobalt.

On remarque d'après la figure (III-18) que le variation de la conductivité de nos films élaborés est entre une augmentation et une diminution avec l'augmentation de la

concentration. L'augmentation de la conductivité ou elle atteint les valeurs de 1.09 et 1.07 $(\Omega.cm)^{-1}$ pour des concentrations de 50 et 70% de cobalt. Cette augmentation de la conductivité est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs de charge et leur mobilité, qui sont générés par l'augmentation des ions donneurs Co^{+2} qui substituent les ions Zn^{+2} [62].

La diminution de la conductivité pour les concentrations 90 et 100% est du probablement à la diminution de nombre de porteurs de charge du lors passage de la phase ZnO à la phase Co_3O_4 , résultat confirmé par DRX.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERAL

Dans ce travail de mémoire, nous avons élaborée des films de ZnO:Co₃O₄ sur des substrats en verre. La conception de ces films a été réalisée à l'aide d'une technique de spray pneumatique, à partir de chlorure de zinc (ZnCl₂) comme source de zinc et chlorure de cobalt hexahydrate (CoCl₂.6H₂O) comme source de cobalt dissous dans de l'eau distillé, avec une molarité (**0.1 mol/l**) à une température (420°C).

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées : Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude microstructurale la spectroscopie **UV-Visible** pour l'étude des propriétés optiques. Et on a examiné la résistivité et la conductivité électrique par la méthode quarte points.

Le but de ce travail est d'étudié l'effet du taux de cobalt sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO.

- L'étude structurale des films par DRX a montré que les échantillons de **ZnO: Co₃O₄** sont polycrystallin, avec une structure mixte qui varie comme suit :
 - Une structure hexagonale de type wurtzite pour les taux de 0 et 10% .
 - Une structure mixte hexagonale et cubique (spinelles) pour des taux qui varie entre 30à70% avec (002) comme orientations préférentielles pour le **ZnO** et le (111) pour le **Co₃O₄**.
 - Une structure cubique de type spinelle pour les taux de 90 et 100%.

On note que la diminution de la taille des grains de la phase ZnO est accompagnée par l'augmentation de celle du Co₃O₄ on peut dire que la cristallisation de la phase Co₃O₄ commence simultanément au déterminent de la diminution significative de la taille des cristallites du ZnO, cela peut être expliqué par l'augmentation du nombre des atomes du Co qui permet l'augmentation de la réaction entre les atomes du Co et l'oxygène qui favorise la cristallisation de la phase spinelle Co₃O₄.

- L'étude microstructurale des films par MEB a montré la continuité des dépôts et l'homogénéité des particules et tailles de cristallites.
- La caractérisation optique montre que nos couches ont une moyenne de transmittance de l'ordre de **85%-5%** pour des taux de cobalt allant de 10 à 90%. À partir des mesures de transmission nous avons déduis le gap optique des films, les valeurs obtenues varie de **3.25** à **1.41** eV, et pour le désordre il varie de **0.37** à **0.15** eV.

La diminution du gap optique est due principalement du passage de la phase **ZnO** vers la phase **Co₃O₄**.

- Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la conductivité des films **ZnO :Co₃O₄** en fonctions des différents taux de cobalt, nous avons trouvé des valeurs de conductivité de **0.014** à **1.09 (Ω.cm)⁻¹**.

Enfin et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que les couches déposés à une température de 420°C à des concentrations de 50 et 70 % de cobalt ont les meilleures propriétés, est peuvent être considéré comme les films semi-conducteur les plus prometteur pour des applications technologiques tel que la couche absorbante dans les cellules solaire.

Références

- [1] **F.Ynineb**, « Etude et réalisation de structures à base d'oxyde de zinc », Thèse de Doctorat, Univ- Mentouri-Constantine, (2015).
- [2] **L.Baghriche**, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri –Constantine. (2015).
- [3] **A.Hassan, S.Maki**, «Preparation and characterisation of Cu:Co₃O₄/Si heterojunction prepared by spray pyrolysis», Energy Procedia, 119 (2017) 961-971.
- [4] **A.Louardi, A.Rmili, T.Chtouki, H.Erguig**, «Effect of annealing treatment on the Co₃O₄ thin films properties prepared by spray pyrolysis», Journal of materials Environmental Sciences, 8 (2017) 485-493.
- [5] **M.Bourahla**, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel », Mémoire de Master, Univ-M'hamed Bougara-Boumerdès, (2017).
- [6] **O.Ouadah**, « Etude comparative des effets de dopage et Co-dopage (Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO », Mémoire de Master, Univ- Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2017).
- [7] **B.Stéphane**, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », Thèse de Doctorat, Univ- de Grenoble, (2012).
- [8] **T.Taouririt**, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse », Mémoire de Master, Univ-Med Khider –Biskra, (2014).
- [9] **T.Isabelle**, « Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2013).
- [10] **T.Bergerot**, « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque. », Thèse de Doctorat, Univ-Grenoble, (2006).
- [11] **G.Jérôme**, « Elaboration de ^{couches} minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour application photovoltaïques », Thèse de Doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [12] **S.Gattal**, « Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébessi – Tébessa, (2016).

- [13] **A.Hafdallah**, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de Master, Uni- Mentouri-Constantine, (2007).
- [14] **A.Amara Saâd**, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de Doctorat, Univ-Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [15] **A.Taabouche**, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri – Constantine. (2015).
- [16] **R.Sanjinés**, « Physique des Couches Minces », (2011).
- [17] **B.Monsieur Kharroubi**, « Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ- Mohamed Boudiaf, (2014).
- [18] **S.Chelouche**, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Mémoire de Master, Univ-Ferhat Abbas Sétif, (2012).
- [19] **R.Ghomri**, « Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé », Thèse de Doctorat, Univ-Badji Mokhtar-Annaba, (2017).
- [20] **R.Saâd**, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de Doctorat, Univ-Mohamed Kheider – Biskra, (2008).
- [21] **A.Guedri**, « Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO élaborées par spray pyrolyse », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébéssi – Tébéssa, (2016).
- [22] **A.Belaoura**, « Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébéssi – Tébéssa, (2016).
- [23] **A.Hafdallah**, « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », Thèse de Doctorat, Uni- Mentouri-Constantine, (2016).
- F.Bourfaa**, « Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc », Mémoire de Master, Uni- Mentouri-Constantine, (2012).
- [25] **M.Feltae. S et Roumili**, « Elaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique », Mémoire de Master,

- Univ-Abderrahmane Mira – Béjaia, (2016).
- [26] **L.Jacques**, « L'oxyde de Zinc ZnO », Materials today, (2004).
- [27] **T.Mahjabin**, « Structural, optical and electrical properties of cobalt doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis », Thesis, Univ-Engineering Technology-Bangladesh, (2011).
- [28] **H.Ben Elmadjat**, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Mémoire de Master, Univ- Mentouri-Constantine, (2011).
- [29] **M.Pascal**, « Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc », », Thèse de Doctorat, Univ-Grenoble, (2011).
- [30] **S.Hafri**, « Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ- Mohamed Boudiaf- Oran, (2015)
- [31] **A.BEDIA**, « Santhese et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc pour des dispositifs a applications biomédicales », Thèse de Doctorat, Univ-Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, (2015).
- [32] **A.Moustaghfir**, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo-protection du polycarbonate », Thèse de Doctorat, Univ-Blaise Pascal, (2004)
- [33] **S.Ben Ramache**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Univ-Med Khider –Biskra, (2012).
- [34] **A.Mahroug**, « 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, Univ- Mentouri-Constantine, (2015).
- [35] **A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy**, Panorama 2013 du marché du cobalt.
- [36] **R.Walton**, «Cobalt Market Report», The magazine of the Minor Metals Trade Association, (2013).
- [37] **N.Ben Belkacem**, « Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylène-diamine, une série d'acides aminés et des bases azotées », Mémoire de Master, Univ-Mouloud Mamri- Tizi Ouzou

- [38] **M.Tinouche**, « Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt », Mémoire de Master, Univ- Ferhat Abbas-Sétif, (2010)
- [39] **N.Guesmia**, « L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2017).
- [40] **G.Godillot**, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [41] **J.Bran**, « Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives », Thèse de Doctorat, Univ-Rouen, (2012)
- [42] **H.Souici**, « L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborée par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2018).
- [43] **Kh.Habchi**, « Effect of substrate temperature on the properties of Co_3O_4 thin films elaborated by spray pneumatic», Mémoire de Master, Univ-Med Khider –Biskra, (2017).
- [44] **G.Godillot**, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [45] **S.Guillaume**, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0!x!3$) et Cu_2O », Thèse de Doctorat, Univ- Toulouse, (2013).
- [46] **A.Taabouche**, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de Doctorat, Univ- Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [47] **S.DILMI, I.TALI**, « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse », Mémoire de Master, Univ -Mohamed Boudiaf - M'silla, (2018).
- [48] زليزة. « دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالنيكل التموضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري » , مذكرة ماستر, جامعة ورقلة , (2016)
- [49] م.العقون, « دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية مذكرة ماستر, جامعة ورقلة , 2017,
- [50] **F.Bourfaa**, « Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc », Mémoire de Master, Univ-Mentouri-Constantine, (2012).

- [51] **A.Mennad**, «Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications», *Revue des Energies Renouvelables*, Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719.
- [52] **S.Abed**, « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », Univ-Mentouri-Constantine.
- [53] **Y.Benkhetta**, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Master, Univ-Med -Biskra, (2013).
- [54] **S.Boulmelh**, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », Mémoire de Magister, Univ- Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [55] **A.Bazine**, « Elaboration Par Sol-Gel Et Caractérisation D'oxyde Métallique (Type: α -Fe₂O₃) Aux Propriétés Photocatalytique », Mémoire de Magister, Univ- Mentouri – Constantine, (2017).
- [56] **N.Bouhssira**, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation », Mémoire de Magister, Univ-Mentouri-Constantine, (2005).
- [57] **A.Mahroug**, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photo-détection et au photo-courant », Thèse de Doctorat, Univ-Mentouri-Constantine, (2015).
- [58] **D.K. Schroeder**, « Semiconductor Material and Device Characterization », Univ-Wiley (1990).
- [59] **M.Thuy, X.Ho, T.Nguyen and V.Nguyen**, «Influence of doping Co to characterization of ZnO nanostructures», *Vietnam Academy of Science & Technology*, 5(2014).
- [60] **H.Zare Asle, M.Rozati**, « High-performance spray-deposited indium doped ZnO thin Film: structural, Morphological, electrical, optical, and photoluminescence study», *Journal of electronic materials*, (2018).
- [61] **A.Allag**, « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray», Thèse de Doctorat, Univ- Med –Biskra,(2018).
- [62] **S.Benramache, B.Benhoua and F.Chabane**, «Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films», *Journal of Semiconductors*, 33 (2012) 093001-093004.

Résumé

Dans ce travail expérimental nous avons déposé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) avec différentes concentrations de cobalt (0, 10, 30, 50,70 et 100 %), par la technique spray pneumatique sur des substrats en verre à une température de **420°C**. Nous avons ensuite effectué des analyses sur les échantillons élaborés par différentes techniques de caractérisation tel que : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible et la méthode quatre points.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les couches déposées ont des structures qui varient entre hexagonale de type (wurtzite) pour (ZnO) aux faibles concentrations et cubique de type spinelle (Co_3O_4) pour les fortes concentrations, ainsi, on a trouvé que la taille des grains de nos couches change dans l'intervalle (**54 à 43 nm**). Les mesures optiques ont montré que les couches déposées de $ZnO:Co_3O_4$ présentent une moyenne de transmittance de l'ordre de (**85% à 5%**) dans la région visible avec une bande interdite de (**3.25 à 1.41 eV**). La conductivité maximale mesurée est **1.093 ($\Omega.cm$)⁻¹** pour une concentration de **50%** de cobalt.

Mots –clés: Spray, ZnO, Couches minces, Co_3O_4 , propriétés.

ملخص

قمنا في هذا العمل التطبيقي بترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بتركيز مختلفة من الكوبالت (0 ، 10 ، 30 ، 50،70 و 100٪) على ركائز زجاجية ، بواسطة تقنية الرش بالهواء المضغوط. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تركيز الكوبالت على خصائص أفلام ZnO عند درجة حرارة المسند **420°C** من أجل تحسينها. و لدراسة هذه الخصائص قمنا باستعمال إنعراج الأشعة السينية ، الماسح الإلكتروني ، المطيافية في المجال المرئي و فوق البنفسجي وتقنية اربع نقاط.

أظهر التحليل البنيوي لإنعراج الأشعة السينية أن طبقات المودعة لديها بنيتين: البنية السداسية من نوع wurtzite لـ (أكسيد الزنك) بالنسبة للتركيز الضعيفة وبنية المكعب من نوع الإسبنيل (لا أكسيد الكوبالت) بالنسبة للتركيز العالية، كما تبين النتائج أن تغير في حجم الحبوب يتراوح بين 54 إلى 23 نانومتر). كما بينت نتائج المطيافية أن الشرائح المودعة لديها معدل نفاذية يتراوح بين 85٪ إلى 5٪ في المجال المرئي، مع طاقة نطاق ممنوع تتراوح بين 3.25 إلى 1.41 فولت. الناقلية العظمى المقاسة هي **1.093 ($\Omega.cm$)⁻¹** .

كلمات البحث: رش بالهواء المضغوط ، أكسيد الزنك ، الطبقات الرقيقة ، أكسيد الكوبالت الخصائص.