



Année 2008

Faculté des Sciences  
Département de Physique

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

### Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO)

Option :

*Physique des Matériaux Supraconducteurs & Diélectriques*

Par

**BENZAROUK Hayet**

Directeur de mémoire : Abdelaziz DRICI

M.C. Univ de Annaba

Devant le Jury :

Président : Mohamed GUERIOUNE

Prof. Univ de Annaba

Examineurs :

Abdelaziz AMARA

M.C. Univ de Annaba

Lakhdar BECHIRI

M.C. Univ de Annaba

Membre invité : BENALDJIA Abdelaziz

C.C. Univ de Annaba

## *Dédicace*

*A mes parents qui m'ont élevé et soutenu tout au long de ma vie, que Dieu*

*Les protègent.*

*A mon mari.*

*A ma petite fille Hanin.*

*A mes chers frères, sœurs.*

*(Aziz, Djamel, Réda, Mohamed, Nora, Nedjwa, Latifa).*

*A mon oncle*

*AbdAllah.*

*A mes belles sœurs.*

*Fairouz, Nadjette.*

*A mes chers nièces.*

*(Nadjah, Nour elhouda, Razane).*

*Ainsi que toute la famille.*

*A mes amis et mes collègues.*

*A toute la promotion de post graduation (2007-2008).*

*A ceux je dédie ce mémoire.*

*Hayet*

# Remerciements

*Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats Condensés (LEREC), Département de physique, Université Badji Mokhtar, Annaba.*

*Je tiens d'abord à remercier **Monsieur A.Drici** Maître de conférences à l'université Badji Mokhtar, Annaba qui a dirigé l'ensemble de ce travail, pour ces conseils et son aide.*

*Je tiens particulièrement à remercier Monsieur le professeur **M.Guerioune** d'avoir m'accueilli dans son laboratoire et mis à notre disposition les équipements nécessaires et d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse mes remerciements à **Monsieur A. Amara** pour son aide, ses conseils et d'être membre de jury.*

*J'adresse mes remerciements à **Monsieur L.Bechiri** d'être membre examinateur de mon jury.*

*Je tiens à remercier **Monsieur A. Benaldjia** pour son aide, ses encouragements et d'être invité de mon jury.*

*J'adresse mes remerciements aux membres de laboratoire enseignants, doctorants, post graduant et chercheurs.*

*Je remercie **Monsieur A.Saker**, professeur à l'université Badji Mokhtar, Annaba pour son aide et sa contribution aux caractérisations morphologique et de la composition chimique de nos échantillons.*

*Je tiens à remercier aussi **Monsieur A.Bouraoui** pour son aide et sa contribution aux caractérisations optiques et morphologiques.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à **Monsieur A.Otmani** Maître de conférences de l'université 20 août 1955 à Skikda pour son aide aux caractérisations optiques, électriques et mesure de l'épaisseur, je remercie également **A.Kabir** à son aide.*

*Je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui ont participé à la concrétisation de ce travail, plus particulièrement ma famille, mes amis et mes collègues.*

# *LISTE DES TABLEAUX*



# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I-1	Quelques OTC et leurs dopants.	11
I-2	Quelques propriétés générales de ZnO	15
I-3	Quelques propriétés générales de NiO	16
I-4	Propriétés cristallographiques de ZnO.	19
I-5	Propriétés cristallographiques de NiO	20
I-6	Quelques propriétés électriques de ZnO	23
I-7	Quelques propriétés électriques de NiO	23
I-8	Quelques propriétés optiques de ZnO	24
I-9	Résultats expérimentaux des films de ZnO élaborés par spray à partir d'une solution précurseur de l'acétate de zinc et des molarités et températures du substrat différentes (donnée de la littérature).	25
I-10	Quelques propriétés optiques de NiO	25
I-11	Résultats expérimentaux des films de NiO élaborés par spray à des molarités et températures du substrat différentes (donnée de la littérature).	26

## CHAPITE II

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
II-1	Comparaison entre des procédés de déposition	44
II-2	Propriétés générales de chlorure de zinc	50
II-3	Propriétés générales de chlorure de nickel.	50
II-4	Quelques précurseurs et leurs propriétés	51

## CHAPITRE III

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
III-1	Résultats expérimentaux des propriétés structurales des couches mince de ZnO élaborées pour la molarité 0.4M/l en fonction de Ts.	71
III-2	Pourcentage atomiques et massique de la composition chimique des couches minces élaborées à Ts=240°C, Ts=410°C et M=0.4M/L.	73
III-3	Propriétés électriques des films élaborés à deux molarités différentes en fonction de la température du substrat.	78
III-4	Résultats expérimentaux des propriétés structurales des couches minces de ZnO élaborées à Ts=240°C en fonction de la molarité.	83
III-5	Pourcentages atomiques et massiques de la composition chimique des couches minces élaborées à T=240°C en fonction de la molarité.	84
III-6	Propriétés électriques des films élaborés à quatre molarités différentes et température du substrat 240°C.	90
III-7	Variation du coefficient de texture des films avant et après recuit élaborés à température Ts=300°C et Ts=355°C et M=0.2M/L.	93
III-8	Les effets du traitement thermique sur les propriétés structurales des couches minces de ZnO élaborées à la molarité 0.2M/l.	94
III-9	Les contraintes des films élaborés à Ts= 300°C, Ts=355°C et molarité 0.2M/L avant et après recuit.	96
III-10	La composition chimique des couches minces élaborées à Ts=300°C, Ts=355°C et M=0.2M/L avant et après recuit.	97
III-11	Propriétés électriques des films élaborés à deux molarités différentes et température du substrat 240°C avant et	100

	après recuit.	
III-12	L'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO.	101
III-13	Variation de l'épaisseur des films de NiO en fonction de la température du substrat pour une molarité $M=0.2M/L$ .	103
III-14	Variation de quelques propriétés électriques en fonction de la température du substrat.	103
III-15	Variation de l'épaisseur des films de NiO en fonction de la molarité à température du substrat $T_s=300^{\circ}C$ .	105
III-16	Variation de la résistivité et de la conductivité en fonction de la molarité.	105

# *LISTE DES FIGURES*



# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I-1	Structure cristalline des composés II-IV.	12
I-2	Schéma simplifié d'une cellule solaire	14
I-3	Structure cristallographique d'oxyde de zinc	19
I-4	Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel	20
I-5	Représentation des bandes d'énergie de ZnO.	21
I-6	Représentation des niveaux d'énergie de NiO.	22

## CHAPITRE II

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
II-1	Techniques principales de dépôts des couches minces.	38
II-2	Système de pulvérisation cathodique.	41
II-3	Système de pulvérisation diode et magnétron	42
II-4	Schéma de principe de CVD	45
II-5	Schéma de principe de la pulvérisation chimique	47
II-6	Dispositif expérimental de Debye-Scherrer (1916).	55
II-7	Principe de Bragg.	55
II-8	Spectre de diffraction de rayon X selon la fiche (ASTM).	56
II-9	Schéma simplifiés de microscope électronique à balayage	59
II-10	Méthodes quatre points	63

## CHAPITRE III

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
III-1	Spectres de diffraction des RX des couches minces de ZnO : a-En fonction à la température du substrat, b- Déplacement de pic principal en fonction de Ts.	69
III-2	Variation de coefficient de texture en fonction de la température du substrat. Le trait plein représente le fit de la courbe.	70
III-3	Micrographies MEB des couches minces préparées à la température du substrat, a- Ts=240°C, b- Ts=410°C et molarité M=0.4M/L pour deux grossissements.	71
III-4	Spectres (EDS) expérimentale de la composition d'une couche de ZnO élaborée à M=0.4M/L en fonction de la température du substrat.	74
III-5	Variation de taux de croissance en fonction de la température du substrat, a-M=0.2M/L, b-M=0.4M/L. Le trait plein représente le fit de la courbe.	75
III-6	a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite (Eg) en fonction de la température du substrat.	77
III-7	Spectres XRD et micrographies correspondants pour quatre molarités différentes et température du substrat 240°C.	80
III-8	Variation de coefficient de texture en fonction de la molarité.	81
III-9	Spectres XRD du déplacement de la raie principale en fonction de la molarité pour Ts=355°C.	82
III-10	Variation de la taille des grains et l'épaisseur en fonction de la molarité. Le trait plein représente le fit de la courbe.	82

III-11	Spectres (EDS) expérimentaux de la composition d'une couche de ZnO élaborée à $T_s=240^\circ\text{C}$ en fonction de la molarité.	85
III-12	Variation de taux de croissance en fonction de la molarité, a- $T=240^\circ\text{C}$ , b- $T=300^\circ\text{C}$ . Le trait plein représente le fit de la courbe.	86
III-13	a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) pour des films élaborés à quatre molarités différentes et $T_s=240^\circ\text{C}$ .	87
III-14	a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) pour des couches élaborées à une molarité 0.2M/L et $T_s=355^\circ\text{C}$ .	88
III-15	Variation de la résistivité et la conductivité en fonction de la molarité. Le trait plein représente le fit de la courbe.	91
III-16	Spectres XRD des films élaborés a- $M=0.2\text{M/L}$ et $T_s=300^\circ\text{C}$ , b- $M=0.2\text{M/L}$ et $T_s=355^\circ\text{C}$ , c- $M=0.2\text{M/L}$ et $T_s=410^\circ\text{C}$ , d- $M=0.1\text{M/L}$ et $T_s= 355^\circ\text{C}$ avant et après recuit.	92
III-17	Micrographies SEM des couches minces de ZnO après traitement thermique, a- $M=0.2\text{M/L}$ , $T_s=355^\circ\text{C}$ , b - $M=0.2\text{M/L}$ , $T_s=300^\circ\text{C}$ pour deux grossissements	95
III-18	a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) pour des couches élaborées à une molarité 0.2M/L et à température du substrat $T_{s1}=300^\circ\text{C}$ , $T_{s2}=355^\circ\text{C}$ après recuit.	98
	a- Spectres de transmission en fonction de la longueur	

III-19	d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) pour des couches élaborées à $T_s=240^\circ$ et molarité 0.2M/L C avant et après recuit.	99
III-20	Photos optiques des couches de NiO élaborées à la molarité $M=0.1M/L$ et pour un temps de dépôt 20min en fonction de la température du substrat, a- $T_s=300^\circ C$ , b- $T_s=400^\circ C$ .	102
III-21	Photos optiques des films de NiO élaborés à la température du substrat $T_s=300^\circ C$ pour un dépôt de 15min en fonction de la molarité pour deux grossissements.	104
III-22	Photos optiques des couches de NiO élaborées à température du substrat $T_s=400^\circ C$ et à la molarité 0.1M/L en fonction de temps de dépôt, a- $t=5min$ , b- $t=10min$ , c- $t=20min$ .	106
III-23	Variation de l'épaisseur en fonction de temps de dépôt, à $M=0.1$ , et $T_s=300^\circ C$ . Le trait plein représente le fit de la courbe.	107

# *TABLE DES MATIERES*



<b>Résumé</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>4</b>

---

## **CHAPITRE I:ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

<b>I Introduction</b>	<b>7</b>
<b>II Les oxydes transparents conducteurs</b>	<b>7</b>
<b>II.1 Choix des oxydes transparents conducteurs (OTC)</b>	<b>8</b>
<b>II.2 Classification</b>	<b>8</b>
<b>III Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC)</b>	<b>9</b>
<b>IV Défauts de structure</b>	<b>10</b>
<b>V Structure des composés (II-VI)</b>	<b>11</b>
<b>VI Application des OTC</b>	<b>12</b>
<b>VII L'effet photovoltaïque</b>	<b>13</b>
<b>VII.1 Cellule solaire photovoltaïque</b>	<b>13</b>
<b>VII.2 Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque</b>	<b>13</b>
<b>VIII Présentation des matériaux</b>	<b>14</b>
<b>VIII.1 Le zinc (Zn)</b>	<b>14</b>
<b>VIII.2 Le nickel (Ni)</b>	<b>14</b>
<b>VIII.3 L'oxyde de zinc (ZnO)</b>	<b>15</b>
<b>VIII.4 L'oxyde de nickel (NiO)</b>	<b>15</b>
<b>IX Etat naturel</b>	<b>16</b>
<b>IX.1 Le zinc</b>	<b>16</b>
<b>IX.2 Le nickel</b>	<b>17</b>
<b>IX.3 L'oxyde de zinc</b>	<b>17</b>
<b>IX.4 L'oxyde de nickel</b>	<b>17</b>
<b>X Les propriétés physiques des OTC étudiés</b>	<b>18</b>
<b>X.1 Propriétés cristallographiques</b>	<b>18</b>
➤ <b>ZnO</b>	<b>18</b>
➤ <b>NiO</b>	<b>19</b>
<b>X.2 Propriétés électroniques</b>	<b>20</b>

---

➤ ZnO	20
➤ NiO	21
<b>X.3 Propriétés électriques</b>	<b>22</b>
➤ ZnO	22
➤ NiO	23
<b>X.4 Propriétés optiques</b>	<b>24</b>
➤ ZnO	24
➤ NiO	25
<b>X.5 Propriétés mécaniques</b>	<b>26</b>
<b>XI Les mécanismes de dopage</b>	<b>26</b>
<b>XI.1 ZnO</b>	<b>27</b>
<b>XI.1.1 Dopage extrinsèque (substitutionnels)</b>	<b>27</b>
<b>XI.1.2 Dopage intrinsèque</b>	<b>27</b>
<b>XI.2 NiO</b>	<b>27</b>
<b>XI.2.1 Dopage extrinsèque (substitutionnels)</b>	<b>27</b>
<b>XI.2.2 Dopage intrinsèque</b>	<b>28</b>
<b>XII L'utilisation à partir de leurs propriétés</b>	<b>29</b>
<b>A) ZnO</b>	<b>29</b>
<b>B) NiO</b>	<b>29</b>
<b>XIII Conclusion</b>	<b>30</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>31</b>

---

## ***CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES***

---

<b>I Introduction</b>	<b>37</b>
<b>II Techniques d'élaboration des OTC</b>	<b>37</b>
<b>II.1 Dépôt par voie physique (PVD)</b>	<b>38</b>
<b>II.1.1 Evaporation sous vide</b>	<b>38</b>
<b>II.1.1.a Par effet joule</b>	<b>39</b>
➤ Résistance chauffée	39
➤ Par induction	39
➤ Flash	39
<b>II.1.2 Par bombardement électronique (Canon à électron)</b>	<b>39</b>
<b>II.1.3 Par un faisceau laser</b>	<b>40</b>

---

---

➤ Dépôt par ablation laser (PLD)	40
<b>II.2 La pulvérisation cathodique</b>	<b>41</b>
II.2.1 Le procédé diode	42
II.2.2 Le procédé triode	42
II.2.3 Le procédé magnétron	42
II.2.4 Le procédé radiofréquence (RF)	43
<b>II.3 L'épitaxie</b>	<b>43</b>
II.3.1 L'épitaxie par jets moléculaire (MBE) (EJM)	43
II.3.2 L'épitaxie en phase vapeur (VPE)	43
II.3.3 L'épitaxie en phase aqueuse (LPE)	43
<b>III Dépôt par voie chimique</b>	<b>44</b>
III.1 Sol gel	44
III.2 CVD (Chemical Vapor Deposition)	45
III.3 La pulvérisation chimique (spray pyrolysis)	46
III.3.1 Principe	46
III.3.2 Le choix du procédé de dépôt	46
III.3.3 Le système de dépôt par spray dans notre laboratoire	46
III.3.4 Procédure expérimentale	48
III.3.4.a Préparation des substrats	48
-Choix de substrat	48
-Nettoyage	48
➤ Des substrats	48
➤ Plaque métallique	48
III.3.4.b Préparation de la solution	49
-Le chlorure de zinc	50
-Le chlorure de nickel	50
III.3.5 Description de dépôt	51
<b>IV Variation des paramètres expérimentaux</b>	<b>52</b>
IV.1 Les conditions des dépôts des couches minces de ZnO	52
IV.1.1 Variation de la température du substrat	52
IV.1.2 Variation de la concentration de solution	52
IV.1.3 Traitement thermique	52
IV.2 Les conditions de dépôt d'oxyde de nickel (NiO)	52

---

---

IV.2.1	Variation de la température du substrat	52
IV.2.2	Variation de la concentration de la solution	52
IV.2.3	Variation de temps de dépôt	53
IV.3	Les paramètres expérimentaux fixés	53
IV.4	Les avantages de la technique	53
IV.5	Les inconvénients	53
V	Techniques des caractérisations	54
V.1	Caractérisation structurale et morphologique	54
V.1.1	Diffraction de rayon X	54
	➤ Détermination des paramètres cristallins	56
	➤ Détermination de la taille des grains	57
	➤ Détermination des contraintes	57
V.1.2	Microscope électronique à balayage (MEB)	58
V.1.3	Spectroscopie X par dispersion d'énergie (EDS)	59
V.2	Caractérisation optoélectrique	60
V.2.1	Spectrophotomètre	60
	➤ Coefficient d'absorption	60
	➤ Gap optique $E_g$	61
	➤ Energie d'urbach	61
	➤ Coefficient d'extinction	62
	➤ Indice de réfraction	62
V.2.2	Quatre points	62
VI	Mesure de l'épaisseur	63
VII	Conclusion	64
	Bibliographie	65

---

## ***CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRITATION***

---

I	Introduction	68
II	L'influence des paramètres de dépôts	68
A)	Pour l'oxyde de Zinc	68
II.1	L'effet de la température de substrat	68
II.1.1	Sur les propriétés structurales	68
II.1.2	Sur les propriétés optiques	75

---

---

II.1.3 Sur les propriétés électriques	77
II.2 L'effet de la concentration de la solution	79
II.2. 1 Sur les propriétés structurales	79
II.2. 2 Sur les propriétés optiques	86
II.2. 3 Sur les propriétés électriques	90
II.3 L'effet de traitement thermique	91
II.3. 1 Sur les propriétés structurales	91
II.3. 2 Sur les propriétés optiques	97
II.3. 3 Sur les propriétés électriques	100
B) Pour l'oxyde de nickel	102
II.1 L'effet de la température de substrat	102
II.1.1 Sur la microstructure	102
II.1.2 Sur les propriétés électriques	103
II.2 L'effet de la concentration de la solution	104
II.2.1 Sur la microstructure	104
II.2.2 Sur les propriétés électriques	105
II.3 L'effet de temps de dépôt	106
II.3.1 Sur la microstructure	106
II.3.2 Sur les propriétés électriques	108
III Conclusion	108
Bibliographie	109

---

## Conclusion générale

---

**Annexe1**

**Annexe2**

**Annexe3**



الهدف من دراستنا هو تحضير نوعين من الاكاسيد الشفافة الناقلة التي تستعمل كطبقات رقيقة في الخلايا الشمسية لمنشأة بطريقة التبخير الكيميائي.

- طبقات رقيقة لأكسيد ( ) .

- طبقات رقيقة لأكسيد النيكل ( ) .

قمنا بدراسة مختلف الوسائط التجريبية على الخصائص الضوئية (شفافية)، الكهربائية (الناقلية)، البلورية(التركيب، الإجهاد ( للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل .

الوسائط التجريبية هي: مختلف درجات حرارة المسند، تركيز المحلول الأساسي و المعالجة الحرارية، زمن التبخير.

طبقات رقيقة من أكسيد الزنك فوق مساند من الزجاج درجة حرارة متغيرة من 240° 410°

تراكيز مختلفة كلوريد الزنك ( 0.1 0.4 ) / بالنسبة لأكسيد النيكل درجة

حرارة المسند تتغير من 300° 400° وتركزين للمحلول الأساسي كلوريد النيكل ( 0.1 0.2 ) / وتغير زمن

التبخير.

أفلام أكسيد الزنك المحضرة لك لمعالجة حرارية 320°م ولمدة ساعة في الهواء

بعد تحضير الطبقات الرقيقة ، تخضع لدراسة تحليلية بعدة طرق من اجل معرفة مدى تأثير تغير الوسائط التجريبية

على خصائصها، بالنسبة لأكسيد النيكل اقتضت دراستنا على دراسة مورفولوجية و كهر بائد .

في ه ا العمل أشرنا كذلك لمختلف استعمالات أفلام أكسيد الزنك و أكسيد النيكل.

---

## *Résumé*

---

L'objectif de notre travail est la préparation de deux types d'oxydes transparents conducteurs (OTC) utilisés dans les cellules solaires en couches minces obtenues par pulvérisation chimique (Spray pyrolysis).

- Les couches minces d'oxyde transparent conducteur type n de ZnO.
- Les couches minces d'oxyde transparent conducteur type p de NiO.

Nous avons étudiés l'impact des variations des divers paramètres de dépôt (température du substrat, la concentration du solution précurseur, traitement thermique et temps de dépôt) sur les propriétés optiques (transparence), électriques (conductivité) et structurales (texture, paramètres cristallin, taille des grains, effet de contrainte, microstructure de la surface) des couches de ZnO, NiO

Nous avons déposé des couches minces de l'oxyde de zinc sur des substrats en verre portés à une température varies entre 240°C-410°C pour quatre molarités différentes (0.1-0.2-0.3-0.4)M/L de la solution précurseur ( $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ), et pour l'oxyde de nickel la température du substrat varie entre 300°C-400°C avec deux molarités différentes (0.1-0.2)M/L de ( $\text{NiCl}_2\text{-6H}_2\text{O}$ ), et variation de temps de dépôt.

Les films de ZnO subissent ensuite un traitement thermique à 320°C à l'air ambiant pendant 1heure dans un four.

Après l'élaboration de nos couches, elles sont analysée par des différentes techniques de caractérisations (DRX, EDAX, quatre points, MEB, spectrophotomètre, profilomètre.....). Pour la caractérisation des échantillons de NiO, nous nous sommes limités à une étude morphologique et électrique à température ambiante

Toutes les couches synthétisées possèdent une structure cristallographique hexagonale compacte et présentent une orientation préférentielle suivant le plan (002), les paramètres cristallin a et c sont estimés de 3.20 , 5.20 respectivement. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV.

---

## *Abstract*

---

The aim of this work is preparation for two types of transparent conductors oxide (TCO) used in solar cells obtained by spray pyrolysis.

ZnO thin films type n.

NiO thin films type p.

We have studied the influence some experimental parameters (substrate temperature, molarities of precursor's solutions, thermal treatments ) on the optical properties (transparency), electrical (conductivity) et structural (texture, the lattice parameters, the mean crystallite size, stress, and the surface morphology) of zinc oxide thin films and nickel oxide thin films.

Zinc oxide thin films were deposited onto glass substrates heated at (  $T_s = 240^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ,  $355^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$  and  $410^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ), and four different molarities of precursor's solutions  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , and  $M_4$  of  $(\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O})$ . The nickel oxide thin films were deposited onto a glass substrates at two temperatures ( $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ), and the molarities of sprayed solution was varied from  $(0.1\text{-}0.2)\text{M/L}$ , using nickel Chloride  $(\text{NiCl}_2\text{-}6\text{H}_2\text{O})$  as precursor.

Afterwards the ZnO thin films were thermally annealed in ambient atmosphere during (1hour at  $320^\circ\text{C}$ ).

The films were characterized by variety of techniques (X-ray diffraction, spectrophotometer (UV), Scanning Electron Microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), four point probe). We give also the effect of some experimental parameters on morphological and electrical properties.

All the films (ZnO) were crystallised in the wurtzite structure, the lattice parameters  $a$  and  $c$  are estimated to be  $3.20$  and  $5.20$  respectively. The film are oriented along the (002) plane. The band gap energy was estimated at  $3.22\text{ eV}$ .

---

## *Introduction générale*

---

Depuis longtemps, une forte activité de recherche est concentrée sur le développement des oxydes transparents conducteurs (OTC). Ces composés sont employés dans l'optoélectronique comme fenêtre optique dans les cellules solaires.

La plupart des applications envisagées pour ces oxydes transparents conducteurs (OTC) sont de type couches minces. A l'heure actuelle, les OTC qui présentent les meilleures caractéristiques électriques sont tous de type n (ZnO) alors que ceux de type p présentent entre autre des conductivités d'un ordre de grandeur inférieur. Parmi ces oxydes  $\text{InO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ITO, ZnO, NiO....

ZnO, NiO sont des matériaux très connus pour leurs propriétés diélectrique et prometteur sur le plan des applications optoélectroniques. Leurs propriétés de photoluminescence dépendent fortement de l'état de surface et de la stœchiométrie en oxygène des cristaux.

Une importante partie des travaux a été consacrée à la réalisation et à l'étude des couches minces de (ZnO, NiO) par spray pyrolysis.

Le travail présenté dans ce manuscrit est plus particulièrement axé sur l'étude des oxydes transparents conducteurs l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de nickel (NiO).

Le chapitre I décrit les différents travaux et regroupe les connaissances actuelles sur les oxydes transparents conducteurs (OTC). On présente aussi les comportements physicochimiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de nickel et leurs applications.

Le chapitre II expose les différents moyens (expérimentaux) pour fabriquer les couches minces en général. Ensuite, Nous présentons l'outil expérimental utilisé pour la fabrication de nos échantillons. Nous nous intéressons ensuite aux différentes techniques de caractérisations des produits synthétisés: Diffractogramme de Rayon X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie Dispersive de Rayons X (EDAX) , Spectrophotomètre, Quatre points et Profilomètre. Pour la caractérisation des échantillons de NiO, nous nous sommes limités à une étude microstructurale et électrique à température ambiante. Les paramètres de dépôt sont les différentes températures du substrat, la concentration de la solution, le traitement thermique et le temps de dépôt.

---

## *Introduction générale*

---

Le chapitre III rassemble les résultats concernant la synthèse de nos films (ZnO, NiO). Ce chapitre étudie aussi en détails l'impact des variations des divers paramètres de dépôt sur les propriétés optiques (transparence) électriques (conductivité), et structurales de nos films.



***CHAPITRE I***  
***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.***

## I Introduction

Depuis longtemps les oxydes transparents conducteurs ont fait l'objectif de très nombreux travaux de recherche, car ils présentent une bonne transparence dans le visible et une forte conductivité électrique.

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les comportements physiques et chimiques des oxydes transparents conducteurs.

Nous faisons une présentation générale des différentes propriétés des oxydes transparents conducteurs et leurs applications sous formes de couches minces, et notre choix est porté sur deux oxydes transparents conducteurs : l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de nickel (NiO) car ces matériaux possèdent des propriétés physicochimiques intéressantes.

Dans cette partie, nous détaillerons les propriétés structurales, optiques, électriques, mécaniques et catalytiques de ces oxydes et leurs utilisations.

## II Les oxydes transparents conducteurs

Les oxydes constituent une famille chimique de première importance tant par la quantité de composés qu'elle contient et par l'abondance de ces composés dans la nature. En particulier une famille a cause de leurs intéressées propriétés physique qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible, on appelle ces oxydes (les oxydes transparents conducteurs OTC) [1].

La découverte de ces derniers remonte au début du vingtième siècle, quand en 1907 le premier rapport à été réaliser par Badeker [2]. Depuis ce rapport un certains nombres des oxydes conducteurs transparents sont apparus citons en particulier : ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  :Sn (ITO),  $\text{ZnO}$  :Al,  $\text{CdInO}_x$ , NiO,  $\text{GaInO}_3$ ,  $\text{CuInO}_2$ ,  $\text{CuAlO}_2$ .....).

## II.1 Choix des oxydes transparents conducteurs (OTC)

De nombreux travaux sont portés actuellement sur la croissance et l'étude des propriétés d'oxydes transparents à large bande interdites ( $>3\text{eV}$ ). Le choix des OTC dépend de quelques paramètres tel que : la stabilité thermique, chimique et mécanique, les contraintes, la toxicité, le faible coût de préparation et le facteur de qualité  $Q$ , qui est donné avec l'équation (1).

$Q$  est un paramètre important pour le choix d'un OTC selon son utilisation.

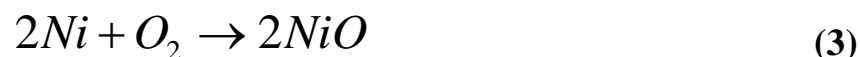
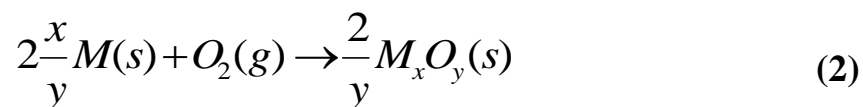
$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = -\{R_{sq} \ln(T + R)\}^{-1} \quad (1)$$

- ✓  $[\text{cm}^{-1}]$  : conductivité.
- ✓  $[\text{cm}^{-1}]$  : coefficient d'absorption.
- ✓  $R_{sq} [\text{sq}]$  : résistance carrée.
- ✓  $T [\%]$  : transmission totale.
- ✓  $R [\%]$  : réflexion totale.

A l'aide de l'équation (1) on peut comparer plusieurs OTC, ou si l'absorption du OTC est trop élevée donc sa conductivité est trop faible [3]. Le meilleur OTC présentera une forte conductivité et une faible absorption dans le visible et un grand facteur de qualité entre (0et7) [1].

## II.2 Classification

Les oxydes transparents conducteurs sont formés suivant la réaction (2) à partir d'un corps simple [4].





Ou :

- ✓ M : Métal.
- ✓ O : Oxygène.
- ✓ X : Le nombre des atomes de métal.
- ✓ Y : Le nombre des atomes d'oxygène.

En fonction de leurs comportements dans l'eau, on distingue deux catégories d'oxydes transparents conducteurs :

### **-Basiques**

Les oxydes des éléments de la partie gauche de la classification périodique sont basiques [5].

### **-Acides**

Composés essentiellement covalents, sont des oxydes soluble de non métaux ou des oxydes de métaux de transition, les oxydes des éléments de la partie droite de la classification périodique sont acides.

Au centre de la classification périodique (ZnO,...), les OTC sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme base ou comme d'anhydrides d'acides selon le milieu où ils se trouvent [5].

## **III Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC)**

Les oxydes transparents conducteurs présentent un ensemble de propriétés qui permettent leurs utilisations dans certain nombre d'applications.

Les OTC possèdent un gap élevé (3~4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap [3], haute mobilité et une faible masse effective [6], basse résistivité ( $10^{-3}$  cm), concentration de porteurs de charges  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  [7], forte conductivité électrique et faible absorption dans le visible [8].

Leurs niveau de fermi se situe tous proche de la bande de conduction (BC). Ils sont possèdent une capacité pour diffuser la lumière et transparence dans le visible [9], ayant un transmission optique de l'ordre de 90% [1], stable contre certains éléments particuliers [3].

Les propriétés des OTC sont fortement liées aux méthodes de préparation et son composition chimique.

## IV Défauts de structure

Les oxydes qui contiennent de petites quantités de certaines impuretés peuvent cependant conduire l'électricité, même à basse température. Ces impuretés apportent soit un excès d'électrons, soit un défaut. Les éléments qui donnent les électrons constituent des impuretés de type donneur les éléments qui en manque d'électron se sont des impuretés de type accepteurs.

Le dopage des OTC par un métal qui se substitue l'atome primaire, engendre une perturbation de la bande de conduction, la diffusion des électron de conduction accrue et la mobilité et en conséquence la conduction chute, par contre les atomes dopant qui substitue à l'oxygène engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électron, pour cette raison la plupart des oxydes transparents conducteurs sont dopés avec du fluor [8].

A l'heure actuelle les oxydes transparents conducteurs qui présentent les meilleures caractéristiques électriques sont tous de type n, ces derniers possèdent un excès d'électrons dans leur réseau, cet excès d'électron peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stochiométrie de l'oxyde, soit par un dopage appropriée. Ces OTC sont des semi-conducteurs dégénérés, puisque leur niveau de fermi se situe tous proche de la bande de conduction [3]. D'autre part la préparation des couches minces d'OTC de type p a été rapportée la première fois en 1993, depuis ce rapport des couches minces de l'oxyde de nickel NiO ont été déposées par pulvérisation cathodique [9]. Il y a aussi un travail relatif sur un matériau transparent type p ( $\text{CuAlO}_2$ ) en 1997 [10]. Le tableau (I-1) montre quelques OTC et leurs dopants.

OTC	Dopants
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf [7].
NiO	Li [2].
SnO <sub>2</sub>	Sb, F, As, Nb, Ta [7].
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te [9].
CdO	In, Sn [6].
GaInO <sub>3</sub> , (Ga In) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge [6].
CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Y [7].

**Tableau (I-1) : Quelques OTC et leurs dopants.**

## V Structure des composés (II-VI)

La plupart des composés II-VI sont des semi-conducteurs qui se caractérisent par des points de fusion relativement élevés, et une forte absorption et une émission dans l'UV et le visible. Ils sont constitués d'éléments ayant deux électrons de valence (colonne 12 du tableau périodique) et des chalcogènes ayant six électrons de valence (colonne 16) (ZnSe, CdSe, CdS,...) [11].

Leurs structures de bande constituent de bande de conduction qui est due à l'orbital 5s de l'atome de la colonne II et une bande de valence qui est due à l'orbital 3p de l'atome de la colonne VI.

Selon les valeurs des bandes interdites, l'oxyde transparent conducteur présentera un caractère isolant ou semi-conducteur.

Les composés II-VI se cristallisent suivant la structure wurtzite ou de rocksalt, ou zincblende (figure I-1) [12].

Le groupe spatial de ce dernier est F-43m, les atomes occupent des positions Zn (0,0,0) et S (1/4,1/4,1/4). La structure wurtzite et rocksalt sont détaillées au paragraphe (X.1).

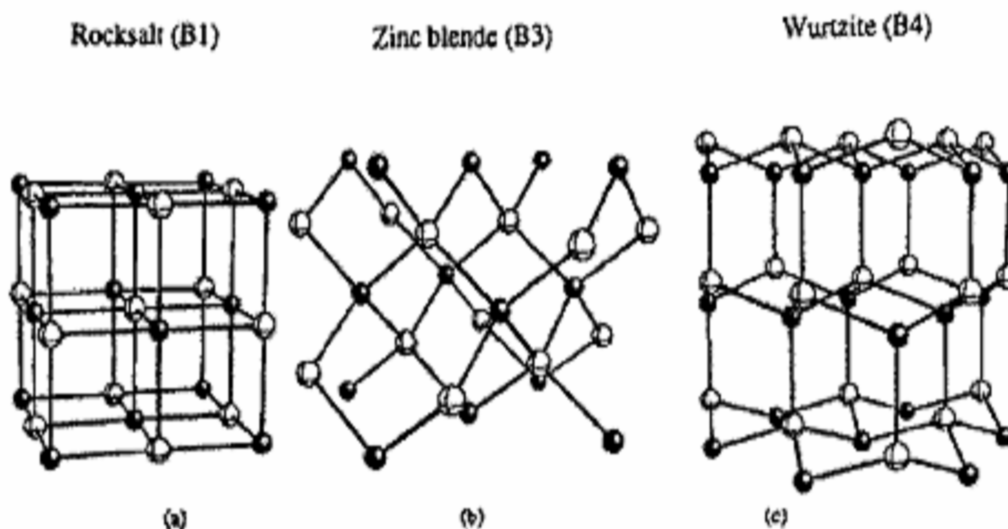


Figure (I-1) : Structure cristalline des composés II-IV.

## VI Application des OTC

Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux très utilisés dans beaucoup d'application:

Fenêtre anti gel, fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four .....), miroir et fenêtre électrochromiques, écran de contrôle tactile, protection électro-magnétique, électrodes transparentes pour les cellules solaires (photovoltaïque) à travers lequel la lumière doit passer. Les principaux OTC utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires depuis longtemps sont :  $\text{SnO}_2$ , ITO,  $\text{ZnO}$  [3 ; 13]. On le trouve aussi dissipation de charges électrostatiques [3], domaine de l'optoélectronique, composants discrets et les électrodes transparentes de grande surface comme les écrans plats [1].

De nombreux OTC résistent aux températures élevées, ils constituent des matériaux réfractaires comme le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ , sont employés comme pigments [2].

## VII L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est découvert en 1839 par Antoine Bequerel, toutefois son mécanisme n'est explicité qu'en 1912 par Albert Einstein. Les premiers progrès significatifs sont obtenus dans les années cinquante avec la fabrication de la première cellule au silicium [14].

L'effet photovoltaïque est basé sur la conversion directement d'énergie lumineuse des rayons solaire en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charge positive et négative sous l'effet de la lumière [15; 16].

### VII.1 Cellule solaire photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer la lumière qu'il reçoit en énergie électrique. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap suffisamment faible pour absorber le maximum du spectre solaire qui se situe principalement entre 1eV, et 5eV comme (Ge, Si, GaAs, InP...) [3].

### VII.2 Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque faite avec un matériau semi conducteur comporte deux parties l'une type n présentant un excès d'électrons et l'autre type p présentant un excès des trous. Lorsqu'il y a un contacte entre les deux partie (type n, type p), les électrons en excès diffusent dans la zone p, la zone initialement dopée n devient chargée positivement et la zone dopée p devient négativement. Il se créé entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p, une jonction (p-n) a été formée [17].

Lorsqu'il la jonction est éclairée, un photon d'énergie supérieure ou égal au gap atteint la zone intrinsèque, il est absorbé pour créer une paire (électron trou). Un courant électrique est alors généré par la séparation de cette paire, en direction de deux bornes opposées de la cellule. La figure (I-2) schématise le fonctionnement d'une cellule solaire [3, 15].

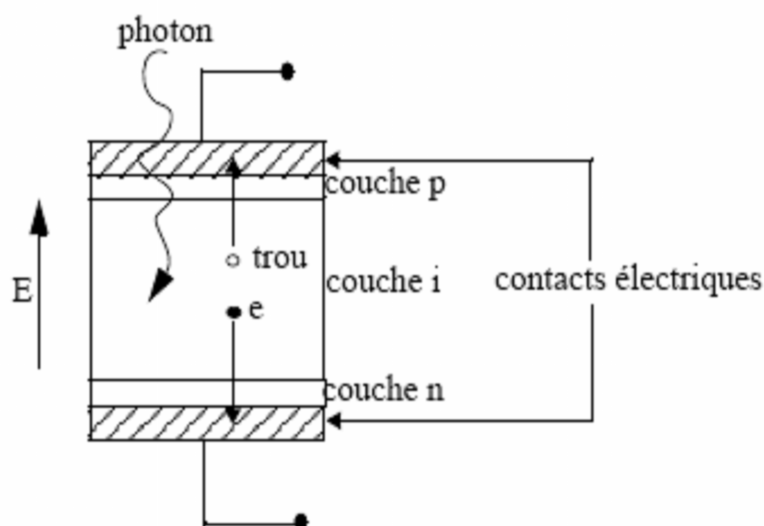


Figure (I-2) : Schéma simplifié d'une cellule solaire

## VIII Présentation des matériaux

### VIII.1 Le zinc (Zn)

Le zinc est un élément métallique bleuâtre de transition de numéro atomique 30 et de symbole Zn. Le zinc pur est un métal cristallin insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, les acides et les bases. Il est réducteur et amphotère, cassant à la température ordinaire mais devient malléable et ductile entre 100°C et 150°C, ne réagit pas à l'air sec. Leur masse atomique est 65.38 et sa densité égale à 7.14g/cm<sup>3</sup>. Il est utilisé comme revêtement protecteur, anti-corrosion des aciers et en photogravure, dans la fabrication des clés et de certaines pièces d'instruments de musique. Le zinc est employé soit sous forme massive, soit allié à d'autres métaux (les Zamak, les Ilzro et les Kayem) [18].

### VIII.2 Le nickel (Ni)

Le nickel est un élément de transition de numéro atomique 28 et de symbole Ni, il est solide cristallisé. Leur masse molaire est 58.69g/mol, et sa point d'ébullition à pression normale est 2730°C. La densité est 8.9 g/cm<sup>3</sup>, insoluble dans l'eau.

Il est utilisé dans la production d'aciers spéciaux, dans la fabrication de pièce de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine, dans les batteries alcalines nickel cadmium, dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques, comme catalyseur en chimie organique et aussi pour le nickelage électrolytique[19 ].

### VIII.3 L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un matériau binaire parmi la famille des oxydes transparents conducteurs, très abondant sur terre, ses composants sont non toxique stable dans un plasma d'hydrogène [20], grande stabilité thermique [21], avec un grand facteur électromécanique d'accouplement et un bas constant diélectrique. L'oxyde de zinc diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [22]. Il a été étudié dans les années 70, le premier film de ZnO réalisé par pulvérisation en 1965.

Il est apprécié pour son couplage électromécanique et ses propriétés piézoélectrique qui son relativement importants comparés aux autres matériaux. Le tableau (I-2) montre quelques propriétés générales de ZnO.

<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>81.37</b>
<b>Solubilité dans l'eau (mg/L)</b>	<b>Soluble [21]</b>
<b>Point de fusion (°C)</b>	<b>1975 [22]</b>
<b>Enthalpie de formation à 298k</b>	<b>-348.3</b>
<b>Entropie <math>S^0(\text{JK}^{-1}.\text{mol}^{-1})</math></b>	<b>43.6</b>
<b>Capacité calorique <math>C_p (\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1})</math></b>	<b>40.3 [23] 44.7 à 300K ou 50.6 à 800K [24]</b>
<b>Conductivité thermique (<math>\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}</math>)</b>	<b>0.54 [24]</b>

Tableau (I-2) : Quelques propriétés générales de ZnO

### VIII.4 L'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel est un matériau de transition et antiferromagnetique [27]. Leur température de Néel est 523K, c'est une température qui caractérise les matériaux antiferromagnétiques. Au dessous de cette température les atomes de sous réseaux s'aimantent spontanément à la manière d'un réseau ferromagnétique et sa température de curie a peu pris 2000K.

L'oxyde de nickel présente un ordre antiferromagnétique qui est lié aux propriétés de symétrie du cristal (structure cubique corps centré, cubique face centré, pérovskite) [28]. Grande stabilité chimique [29] et thermodynamique [30], très résistant à l'oxydation [29], Le tableau (I-3) montre quelques propriétés générales de NiO.

Numéro atomique moyen	18 [31]
Masse atomique moyen (g)	27.35 [31]
Masse molaire (g/mol)	74.69 [32]
Point d'ébullition (°C)	>2000[32]
Solubilité dans l'eau (mg/L)	1.1 à 20°C [32], insoluble [18].
Point de fusion (°C)	1990[30], 1960[33].
Enthalpie de formation à 298k	-240KJ/mole d'atomes
Entropie $S^0$ (JK <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	38.00 [33]

Tableau (I-3) : Quelques propriétés générales de NiO.

## IX Etat naturel

### IX.1 Le zinc

Le zinc est assez abondant dans la croûte terrestre Le zinc on ne le trouve pas à l'état libre dans la nature mais sous forme de :

- ✓ Oxyde de zinc (ZnO) dans la zincite.
- ✓ Silicate de zinc (2ZnO,SiO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O) dans l'hémimorphite.
- ✓ Carbonate de zinc (ZnCo<sub>3</sub>) dans la smithsonite.
- ✓ Oxyde mixte de zinc et de fer (Zn(FeO<sub>2</sub>)O<sub>2</sub>) dans la franklinite.
- ✓ Sulfure de zinc (ZnS) dans la blende [34].

## IX.2 Le nickel

La présence de nickel dans l'environnement est naturelle et anthropique il est représente 0.8 à 0.9% de la croûte terrestre, il est présent dans divers minerais : la chalcopryrite, la pentlandite, la gamiériste et secondairement a niccolite et la millerite. Les composés de nickel sont présents sous forme particulière dans l'atmosphère, sauf le nickel tétra carbonyle qu'on trouve exclusivement en phase vapeur.il existe sous plusieurs degrés d'oxydation et aussi se forme de : les sulfures de nickel (mono sulfure NiS, et le sous sulfure Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) l'oxyde de nickel NiO, l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)<sub>2</sub>), le carbonate de nickel (NiCO<sub>3</sub>) et les silicate de nickel [32].

## IX.3 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (blanc de zinc ou fleur de zinc) est connu sous le nom de zincite poudre blanche, floconneuse, jaunissant à la chaleur [35]. Ce changement de couleur associé au déplacement du gap vers les faibles valeurs d'énergie sous l'effet de la température [24]. Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes [22].

## IX.4 L'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel connu sous le nom de (bunsénite) est un oxyde basique. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus moins noire. Les oxydes de nickel impurs sont les sinters de nickel et l'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert) [35]. Appeler aussi protoxyde de nickel [30].

## X Les propriétés physiques des OTC étudiés

### X.1 Propriétés cristallographiques

#### ➤ ZnO

L'oxyde de zinc est un cristal à structure hexagonale de type wurtzite représentée dans la figure (II-1), appartenant à la classe 6 mm [36], cette structure est basée sur un réseau hexagonale compact d'oxygène défini par empilement de type ABAB avec la moitié des sites tétraédriques occupées [24].

Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène [36], la maille élémentaire comprend deux cotés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ .

L'axe  $c$  est perpendiculaire au plan de  $a$  et  $b$ . Les coordonnées du premier atome de la base sont  $(0,0,0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$  [3]. chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situé au sommet d'un tétraèdre. L'analyse de l'intensité des taches de diffraction électronique montre que l'atome de zinc n'est pas exactement au centre de tétraèdre mais placé à  $0,11\text{\AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $C$  [37]. les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumés dans le tableau (I-4).

La maille hexagonale se caractérise aussi par une constante  $u$  définie par la relation (5), qui détermine la position relative des sous réseaux de l'anion  $O^{-2}$  et de cation  $Zn^{+2}$ .

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (5)$$

$c, a$  : sont des paramètres cristallins.

Les positions des atomes de la maille élémentaire sont :

$Zn^{+2}$  :  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/3, 2/3, 1/2)$ .

$O^{-2}$  :  $(0, 0, 3/8)$  ;  $(1/3, 2/3, 7/8)$ .

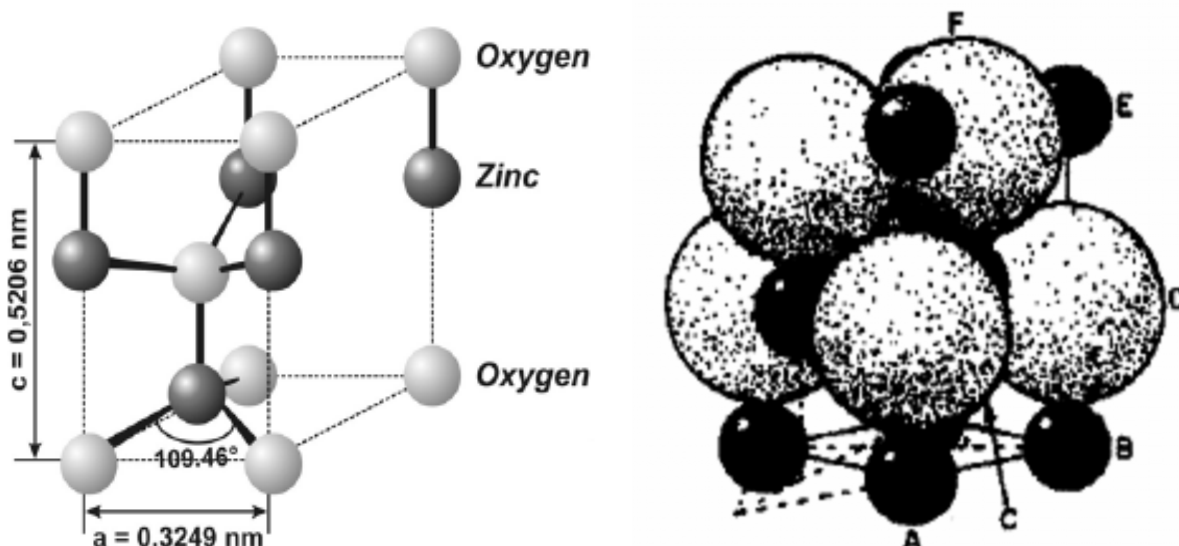


Figure (I-3) : Structure cristallographique d'oxyde de zinc.

Paramètre cristallin (Å)	a=3.24 , c=5.20
Groupe spatial	P6 <sub>3</sub> mc
Coordination (z)	2
Densité volumique (g/cm <sup>3</sup> )	5.7

Tableau (I-4) : propriétés cristallographiques de ZnO.

## ➤ NiO

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl (rocksalt) représentée dans la figure (I-4) [30]. Les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumées dans le tableau (I-5).

La structure cubique composée de deux sous réseau identiques A et B tel que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et réciproque. Le sous réseau de l'anion (O<sup>2-</sup>) et le sous réseau de cation (Ni<sup>2+</sup>) sont des structure (cfc), le plan (100) est un plan mixte composé de 50% de Ni et de 50% de O, les plans (111) sont alternativement.

La face (111) est une face polaire donc non stable par contre la face (100) est une face non polaire donc stable [31].

Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  alternant au long de la direction [111], la magnétisation liée au plan (111). L'oxyde de nickel a une anisotropie magnéto cristalline faible.

Les rayons ioniques :  $R(\text{Ni}^{2+})=72.0\text{Pm}$ ,  $R(\text{O}^{2-})=140\text{Pm}$ . [38].

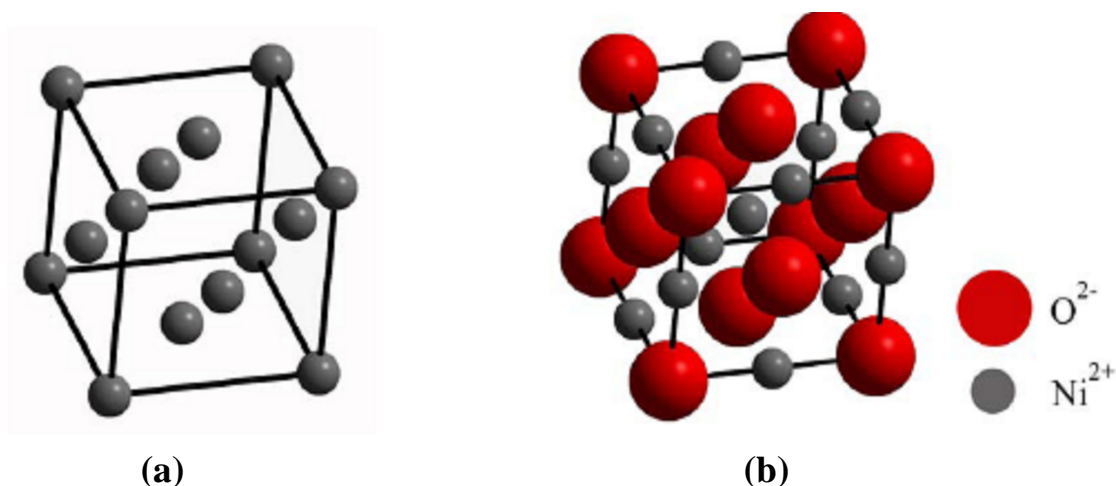


Figure (I-4) : Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel.

Paramètre cristallin (Å)	$a=4.177$ [31]
Groupe spatial	<b>Fm3m</b> [38]
Coordination (z)	4
Densité volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	6.67 [32], 6.72[31]

Tableau (I-5) : Propriétés cristallographiques de NiO.

## X.2 Propriétés électroniques

### ➤ ZnO

D'après la structure de bande électronique de ZnO les atomes de zinc sont responsables du transport de charge car leurs niveau d'énergie sont proche de la bande de conduction et sont ainsi des sites donneurs d'électrons, et les atomes de l'oxygène proche de la bande de valence c'est pour ça on dit que les états 2p de l'oxygène forme la bande de valence et les états 4s de zinc forme la bande de conduction.

La figure (II-3) représente les bandes d'énergie de ZnO tel que les états de 4s de zinc ont une forte contribution par contre les états 2p de l'oxygène n'a aucune contribution à la densité des états dans la bande de conduction [24]. Les configurations électroniques de zinc et de l'oxygène sont :

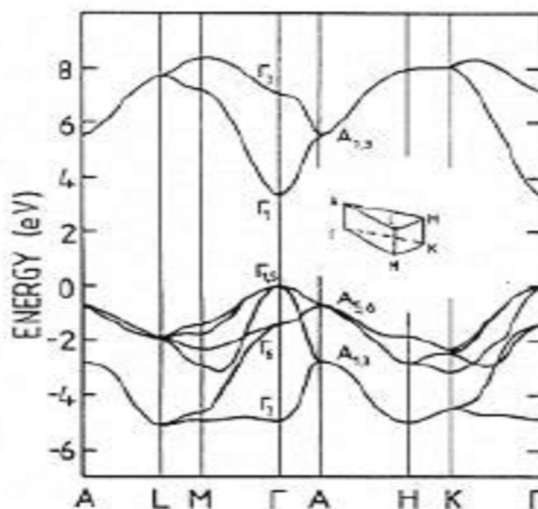
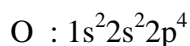
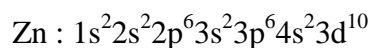


Figure (I-5) : Représentation des bandes d'énergie de ZnO.

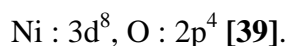
### ➤ NiO

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structure de bande, selon les valeurs des bandes interdites l'oxyde presenta un caractère isolant ou semi-conducteur. L'oxyde de nickel parmi les métaux de transition qui forme une famille importante par leur application. Leur propriété magnétique est dû à la présence d'une bande d'énergie dite «bande d». Les fonctions d'onde de type 3d sont relativement localisées au voisinage du noyau atomique. La bande d pouvant contenir n totale de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV [28].



**Figure (I-6) : Représentation des niveaux d'énergie de NiO.**

Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4s [28]. Les orbitales 3d constituent de deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  figure (II-4), les orbitales des ions oxyde en recouvrement avec les orbitales 3d du nickel constituent le niveau liant de basse énergie ce niveau et le niveau  $t_{2g}$  sont électriquement complet, le niveau antiliant  $e_g$  ne possède que deux électrons [5]. Les configurations électroniques de nickel et de l'oxygène sont :



### X.3 Propriétés électriques

#### ➤ ZnO

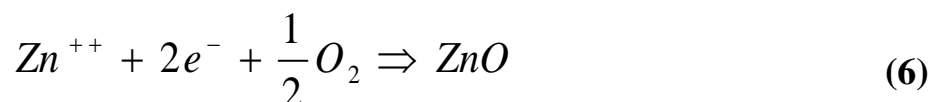
L'oxyde de zinc (ZnO) appartient aux composés de groupe II-VI [12]. ZnO est un matériau semi-conducteur type n, intrinsèque du large bande gap, cette valeur varie selon le mode de préparation, ayant une grande conductivité de type n, cette conductivité est due à la déviation de la stoechiométrie cette dernière due aux lacunes d'anions (O) ou d'un excès des interstitielle des cations (Zn), et/ ou la présence des impuretés (dopants), célèbre [36]. ZnO est considéré comme un bon candidat pour les appareils électroniques et optoélectroniques. ZnO est un matériau piézoélectrique et photoconducteur [40].

Le tableau (I-6) représente quelques propriétés électriques de cet oxyde.

Conductivité ( cm) <sup>-1</sup>	>10 <sup>3</sup>
Résistivité ( cm)	10 <sup>5</sup> -10 <sup>3</sup>
Mobilité μ (cm <sup>2</sup> /V.s)	10-10 <sup>2</sup>
Densités électroniques N (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>18</sup> -10 <sup>20</sup>
Energie Eg (eV)	3.2-3.3
Constante diélectrique	ε <sub>11</sub> =8.33, ε <sub>33</sub> =8.84 [24].

Tableau (I-6) : Quelques propriétés électriques de ZnO.

La réaction (6) montre la formation de ZnO stoechiométrique.



### ➤ NiO

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur type p, extrinsèque [41], ayant une faible conductivité type p d'après le mode de préparation. La conductivité varier entre 10<sup>-2</sup>cm à 500K et 10<sup>-1</sup>cm à 30K [42]. Le tableau (I-7) représente quelques propriétés électriques de cet oxyde.

Conductivité ( cm) <sup>-1</sup>	0.1-1 [41], 10 [2]
Mobilité μ (cm <sup>2</sup> /V.s)	0.1-1 [43]
Densités électroniques N (cm <sup>3</sup> )	10 <sup>18</sup> -10 <sup>19</sup> [43]
Energie de bande interdite Eg (eV)	3.5-4 [31]
Constante diélectrique	11.9 [31]

Tableau (I-7) : Quelques propriétés électriques de NiO.

L'oxyde de nickel contient autant d'ions  $\text{Ni}^{+2}$  que d'ions  $\text{O}^{-2}$ . Lorsqu'il est préparé dans un excès d'oxygène il acquiert la formule  $\text{Ni}_{0.97}\text{O}_{1.0}$ , si NiO est vert pâle est pas conducteur de l'électricité, le composé  $\text{Ni}_{0.97}\text{O}_{1.0}$  est noir est semi-conducteur. Le déficit en ions  $\text{Ni}^{+2}$  est composé par la présence d'ions  $\text{Ni}^{+3}$  pour maintenir la neutralité électrique. En outre un électron peut sauter d'un ion  $\text{Ni}^{+2}$  et ainsi de proche en proche ce qui explique le caractère semi conducteur du composé non stoechiométrique [26]. La seule conduction possible de NiO doit faire intervenir les défauts de la structure et intervenir par saut [5].

## X.4 propriétés optiques

### ➤ ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent en lumière blanche, mais opaque aux rayonnements UV à partir de 365nm. Et a une grande réflexion dans l'IR, donc un bon guide d'onde optique. Son indice de réfraction varie selon le type d'oxyde (poudre, massif, couche mince) et le mode de préparation. Selon le dopage, le ZnO devient un matériau luminescent [21]. Le tableau (I-8) représente quelques propriétés optiques de ZnO.

<b>Transmittance (%)</b>	<b>&gt;90%</b>
<b>Coefficient d'absorption (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>10^4</math></b>
<b>Indice de réfraction n</b>	<b>1.90 et 2.20 [22]</b>
<b>Energie de liaison d'excitation (meV)</b>	<b>60</b>

**Tableau (I-8) : Quelques propriétés optiques de ZnO.**

**Le tableau (III-13) :** montre une étude expérimentale des films de ZnO obtenu par spray (données de la littérature) et l'influence de la molarité sur les propriétés structurales et optoélectriques.

M (M/L)	Ts (°K)	D (nm)	T (%)	Eg (eV)	Orientation préférentielle	Référence
0.025	698	31.500	85	3.330	(100)	[44]
0.2	698	27.800	75	3.210	(002)	[44]
0.4	698	26.800	58	3.24	(002)	[44]
0.4	573	14.600	95	3.310	(002)	[45]
0.4	573	22.512	95	3.307	(002)	[45]
0.1	450°C	4.3140	89	3.220	(002)	[46]
0.2	450°C	4.343	85	3.310	(002)	[46]
0.4	450°C	5.445	80	3.420	(100)	[46]

**Tableau (I-9) : Résultats expérimentaux des films de ZnO élaborés par spray à partir d'une solution précurseur de l'acétate de zinc et des molarités et températures du substrat différentes ( données de la littérature).**

### ➤ NiO

Le tableau (I-9) montre quelques propriétés optiques de l'oxyde de nickel.

<b>Transmittance (%)</b>	<b>40%-80%</b>
<b>Indice de réfraction</b>	<b>2.33 [42]</b>

**Tableau (I-9) : Quelques propriétés optiques de NiO.**

**Le tableau (III-17) :** montre une étude expérimentale des films de NiO obtenu par spray (données de la littérature).

M(M/L), Ts (°C)	Solution précurseur	D (nm)	Eg (eV)	( cm)	Références
M=0.05, s=350	NiCl <sub>2</sub>	28	3.50	-	48
M=0.1, Ts=300	NiCl <sub>2</sub>	28	3.54	0.72.10 <sup>3</sup>	49
M=0.1, Ts=300	NiCl <sub>2</sub>	30	3.80	10 <sup>2</sup>	50
M=0.2, Ts=400	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	25	3.61	-	29

**Tableau (I-11) : Résultats expérimentaux des films de NiO élaborés par spray à des molarités et températures du substrat différentes (données de la littérature).**

## X.5 Mécaniques

Les propriétés mécaniques sont aussi très importantes dans les semi-conducteurs tel que : la dureté, constantes piézoélectriques, les constantes élastiques (les contraintes). Les constantes élastiques indépendantes en cristaux hexagonaux (ZnO) qui sont :  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  [30].

$$C_{11}=210\text{GPa}, C_{33}=211\text{GPa}, C_{12}=121\text{GPa}, C_{13}=105\text{Gpa}.$$

Le ZnO fut le premier matériau piézoélectrique en couche minces, et les constantes piézo-électriques sont :  $e_{33}=1.2\text{C/m}^2$ ,  $e_{15}=-0.59\text{C/m}^2$ ,  $e_{31}=-0.61\text{C/m}^2$  [24].

## XI Les mécanismes de dopage

L'accroissement de la conductivité en fonction de la température, de la lumière ou des impuretés s'explique par une augmentation du nombre d'électrons de conduction qui transportent le courant électrique.

Pour améliorer les propriétés optiques et électriques des couches minces soit de ZnO soit de NiO, il est possible de doper ces couches avec deux mécanismes de dopage : (intrinsèque, extrinsèque).

## XI.1 ZnO

### XI.1.1 Dopage Extrinsèque (substitutionnels)

En substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers par exemple avec les éléments de groupe III (Ga, In, Al) [46], (B, Ge...) ou de groupe IV (Pb, Sn) [21] du tableau périodique ou les éléments de groupe VII (F, Cl,...) [3].

Les atomes des éléments dopants de groupe III et IV remplaçant les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO, 2 électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, dans ce cas le zinc donneur [12].

Les atomes des éléments dopants de groupe VII sont remplacés les atomes d'oxygène du réseau atomique du ZnO.

C'est possible de doper l'oxyde de zinc avec des autres matériaux par exemple les terres rares (Er, Eu, Nd, Dy,...) qui sont des matériaux avec des propriétés très importantes pour les applications optoélectroniques [12].

### XI.1.2 Dopage intrinsèque

Par l'introduction des atomes de zinc en excès en position d'interstitielle, ou par la création des lacunes d'oxygène.

L'oxyde de zinc généralement il présente des propriétés semi-conductrices de type n avec une large bande interdite 3.3eV qui s'explique par la présence de défauts systématiques de type donneur (défaut d'oxygène et de zinc) dans la structure [24]. Les principaux défauts étant des cations en position interstitielles  $Zn^{+2}$  [30]. Dans la littérature le type n de la conductivité de ZnO est attribué aux défauts natifs. **Romero et al** [44] ont montré que ZnO non stochiométrique a un excès de Zn ou manque de oxygène.

## XI.2 NiO

### XI.2.1 Dopage extrinsèque (substitutionnels)

En créant des lacunes Ni, ou en substituant des atomes de nickel du réseau par des atomes étrangers par exemple avec Li [27]. Leonardo et al [52] ont montré que l'incorporation de  $Li^+$  dans le réseau cristallin de NiO former  $Li_xNi_{1-x}O$ , qui est augmente sa conductivité et donc de limiter la perte ohmique [53].

### XI.2.2 Dopage intrinsèque

Par l'introduction des atomes d'oxygène en excès en position d'interstitielle, ou par la création des lacunes de nickel.

Les défauts majoritaires dans l'oxyde de nickel sont des lacunes cationiques  $\text{Ni}^{+2}$ . NiO peut s'écrire  $\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ , ou  $y$  est l'écart de la stoechiométrie. La formule (7) donne  $y$  en fonction de la température, les atomes d'oxygène en positions interstitielles [30].

Le diagramme de  $\text{Ni}_{1-y}\text{O}$  en coordonnées  $\text{Log } P_{\text{O}_2}/T$  dans lequel sont figurés les écarts à la stoechiométrie est représenté à **annexe 3** [4].

$$y = K \exp\left(\frac{-80(\text{KJmol}^{-1})}{RT}\right) \quad \text{Pour } P_{\text{O}_2}=1\text{atm} \quad (7)$$

Ou :

- ✓ Y : L'écart de la stoechiométrie.
- ✓ K : constante de réaction de oxydation.
- ✓ KJmol : unité (Kelven Joule mole).
- ✓ R : Constante des gaz parfaits (8.3166 joule/Kmole)
- ✓ T : Température (K)
- ✓  $P_{\text{O}_2}$  : Pression partielle d'oxygène pour laquelle on a un équilibre
- ✓ ATM : atmosphère.

La conductivité de l'oxyde de nickel augmente avec la température c'est à dire leur comportement semi-conducteur s'interprète par la présence de défauts dans le réseau cristallin. Quand il y a des sites cristallographiques vacants dans ce cas on peut envisager une conduction électrique par saut, un cation ( $\text{Ni}^{+2}$ ) passant d'un site occupé à un site vacant produit le déplacement du site vacants, un tel déplacement de charges est plus efficace à température élevée [5].

L'introduction des impuretés dans le réseau cristallin crée des niveaux d'énergie dans le gap et sont soit donneurs ou accepteurs, qui sont responsables au changement des propriétés optiques et électriques. Il y a aussi des défauts linéaires (dislocation) et défauts plans (joints de grains) [54].

## XII L'utilisation à partir de leurs propriétés

### A) ZnO

Grâce à ses propriétés semi conductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques les applications de ZnO sont multiples.

#### ❖ Propriétés électriques

Diodes électroluminescentes et laser de diode, photoconducteur, conduire le courant généré dans les cellules solaires, photo anode dans les cellules solaires [55], les cellules photovoltaïques (light emitting diodes LEDs) [46].

Fenêtre dans les cellules solaires et varistance [21], les panneaux des affichages plats (FPDs) [56].

#### ❖ Propriétés optiques

Capteurs intégrés de guide onde optique, Electrode transparente dans les dispositifs optoélectroniques (diode émettant de la lumière) [22], les dispositifs d'affichages dans les écrans plats, les verres architecturaux.

Cellules solaires et les photopiles [57], les appareils de haute émission de la lumière, et de fréquence, détecteur UV [12].

#### ❖ Propriétés piézoélectriques

Détecteur mécanique dans les redresseurs, les filtres, les résonateurs [22], transducteur [45], dans les capteurs et les micro capteurs à couplage thermomécanique [36], les dispositifs des ondes acoustiques [55].

#### ❖ Propriétés catalytiques

Capteur chimique dans les détecteurs de gaz, catalyseurs photochimique, sonde chimique [55], sonde à gaz. L'oxyde de zinc poudre est employé comme pigment dans les peintures, comme charges dans les pneus en caoutchouc et comme pommade antiseptique en médecine, la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés.

---

La fabrication de varistances, et l'industrie des céramiques, la protection de dispositifs électronique (les stations électriques à haute tension) [22].

## **B) NiO**

L'oxyde de nickel possède un ensemble des propriétés (magnétiques, optiques, électriques et chimiques) qui permettent d'utiliser dans divers application tels que :

### **❖ Propriétés magnétiques**

Film pour les dispositifs électrochromique [58], catalyseur dans les enregistrements magnétiques à haute tensité. Magnétorésistances (GMR) [38].

### **❖ Propriétés optiques**

Diode organique pour émettre lumière (OLED) [59].

### **❖ Propriétés électriques**

Cathode à pile [29], électrodes positives de piles alcalines et dans les composants électroniques et les céramique, les amortisseurs thermique [60].

### **❖ Propriétés chimiques**

L'oxyde de nickel sert en émaillerie, en veneric comme colorant, en synthèse organique comme catalyseur, sonde chimique [61], sonde à gaz [29].

## **XIII Conclusion**

Les OTC sont essentiels à notre vie par leurs propriétés. Ils sont présents dans tous les domaines de l'environnement quotidien et scientifique par leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques. Pour cette raison beaucoup d'études sont réalisées sur les oxydes transparents conducteurs. Ils sont publiés depuis les années 19505. [Hollande 1970 ; Vossen 1977 ; Manificier 1982 ; chopra 1983 ; Gordon 1996 ; Freeman 2000 ; Minami 2000 ; ...].L'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel à cause de ces propriétés variés. Ils ont une multitude d'application. Leurs propriétés sont dépendantes aux contitions d'élaboration.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. DAOUDI, thèse de Doctorat, Université de Lyon (2003).
- [2] Randy. L. Huffman, thèse de master de science, université Oregon state (2002).
- [3] Sylvie. Fay, thèse de Doctorat, Université de Lausanne (2003).
- [4] Yves. Quere, Physique des matériaux, X. école polytechnique.
- [5] Jean. François LE MARÉCHAL, UMR ICAR groupe COAST, Université Lyon 2 (2004).
- [6] Timothy J. Coutts<sup>1</sup>, Thomas O. Mason<sup>2</sup>, John D. Perkins<sup>1</sup>, et David S. Ginley<sup>1</sup>, NREL/CP-520-26640 (1999).
- [7] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* 20 S35–S44 (2005).
- [8] D.Vaufry, thèse de doctorat, Université de Lyon (2003).
- [9] T. Minami, *MRS Bull*, 25- 38 (2000).
- [10] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, “P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>,” *Nature*, vol. 389, pp. 939–942, (Oct. 1997).
- [11] Glaudia. QUERNER, thèse de doctorat, Université GrenobleI (2005).
- [12] Jin. Xu, thèse de Master de Science, Université Virginia (2004).
- [13] Minami T, Yamamoto T, Toda Y and Miyata T *Thin Solid Films* 373 189 (2000).
- [14] S. Alem- Boudjemline, thèse de Doctorat, Université D’angers (2004).
- [15] [Christian.charissoux@cea.fr](mailto:Christian.charissoux@cea.fr), CEA Fontenay-aux-Roses, Direction de la Recherche Technologique Laboratoire d’Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux, [www.cea.fr](http://www.cea.fr).
- [16] Y.Berredjem, thèse de doctorat, université d’Annaba (2008).
- [17] Y. Berredjam, N. Karst, A. Boulmokh, A. Drici and J.C. Bernède, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 40, 163-167 (2007).
- [18] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde\\_de\\_zinc](http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_zinc).
- [19] Esperanza Pedrix, Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et environnement Spéciation des particules atmosphériques, Décembre (2000).

- 
- [20] A. El Hichou , M. Addou, A. Bougrine , R. Dounia, J. Ebothé , M. Troyon , M. Amrani Cathodoluminescence properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by spray pyrolysis *Materials Chemistry and Physics* 83 43–47 (2004).
- [21] A. Bougrine , A. El Hichou , M. Addou, J. Ebothé , A. Kachouane , M. Troyon Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis *Materials Chemistry and Physics* 80 438–445 (2003).
- [22] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [23] Y. Igasaki and H. Saito, “Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire (1̄ 210),” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, pp. 2190–2195, (Feb. 1991).
- [24] Anne LENESTOUR, thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2006).
- [25] <http://penelope.itodvs.jussieu.fr:8880/Piro/index.html>,\_Université Paris VII – Denis Diderot CH 212 V. (04-2000).
- [26] [http://www.rsc.org/pdf/molecularworld/third\\_dimension\\_intro.pdf](http://www.rsc.org/pdf/molecularworld/third_dimension_intro.pdf).
- [27] M.V. Nikolić, V. Blagojevi, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zorba , D. Vasiljevi-Radovi, P.M. Nikoli, M.M. Risti, Far infrared properties of sintered NiO *Journal of the European Ceramic Society* 27 469–474 (2007).
- [28] Maurice Gerl. Jean – paul ISSI, TRAITE DES MATERIAUX Tome8 PRESSES POLYTECHNIQUES ET Universitaires romondes p.
- [29] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo *Applied Surface Science* 253 1781–1786 (2006).
- [30] Simon PERUSIN, thèse de doctorat N° d'ordre : 2164, Université TOULOUSE (2004).
- [31] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (2007).
- [32] A. PICHARD : annick. pichard@ineris.fr, M. BISSON, N. HOUEIX, G. GAY - B. JOLIBOIS - G. LACROIX, J.P. LEFEVRE, H. MAGAUD, A. MORIN, S. TISSOT, I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 27/07/2006.
-

- 
- [33] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, and A. K. Arof, "Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique," *J. Mater.Sci.*, vol. 32, pp. 3001–3006, (1997).
- [34] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde\\_de\\_nickel\\_II](http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_nickel_II).
- [35] W. D. Vann, R. L. Wagner, and A. W. Castleman, Jr., Gas-Phase Reactions of Nickel Oxide Clusters with Nitric Oxide. 1. Formation of Nitrogen Dioxide on Nickel Oxide Cluster Anions, *J. Phys. Chem. A*, 102, 1708-1718 (1998).
- [36] Gérald Ferblantier, Alain Foucaran CEM2-CNRS Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques Place Eugène Bataillon. Cc 075 34095 Montpellier Cedex 05.
- [37] Hind TABET-DERRAZ, thèse de magister, Université de sidi BelAbbes, (1995).
- [38] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [39] Bagus, Paul S.; Broer, R.; Graaf, C. de; Nieuwpoort, W.C, The electronic structure of NiO for Ni 3s-hole states including full orbital relaxation and localization, *JElecSpectrRelPhenBagus.pdf* (1999)
- [40] Emmanuel DEFAY, thèse de doctorat, universit é LYON (1999).
- [41] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 1381–1392 (2006).
- [42] ESTEBAN DAMIAN AVENDANOSOTO, thèse de doctorat, ACTA UNIVERSITATIS UP SALIENSIS UPPSALA (2004).
- [43] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, "Transparent conducting ptype NiO thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 236, pp. 27–31, (1993).
- [44] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization *Materials Letters* 57 573– 579(2002).
- [45] R. Ayouchi , D. Leinen , F. Martin , M. Gabas , E. Dalchiele , J.R. Ramos-Barradoa, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis *Thin Solid Films* 426 68–77(2003).
-

- 
- [46] R. Romero, M.C. López, D. Leinen, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis *Materials Science and Engineering B* 110 87–93 (2004).
- [47] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale Effect of molarity of precursor solution on structural and opto-electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique *Solar Energy Materials & Solar Cells* 1 (1111) 111–111.
- [48] L.Berkat, L.Cattin, A.Reguig, M.Regragui, J.C.Bernède, Comparison of the physico-chemical properties of NiO thin films deposited by spray pyrolysis, *Material Chemistry and Physics* 89 11-20 (2005).
- [49] B.A.Reguig, A.Khelil, L.Cattin, M.Morsli, J.C.Bernède, Properties of NiO Thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process, *Applied Surface Science* 253 4330-4334 (2007).
- [50] H.Kamel, E.K, Elmaghraby, S.A.Ali, K.Abdel-Hady, Chracterisation of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth* 262 424-434 (2004).
- [51] Otto-von-Guericke, thèse de doctorat, Université Magdeburg, (2006).
- [52] Leonardo MENDOZA BLANCO, Thèse de doctorat, Université PARIS 6, (2003).
- [53] U.S. Joshi, R. Takahashi, Y. Matsumoto and H. Koinuma, Structure of NiO and Li-doped NiO single crystalline thin layers with atomically flat surface, *Thin Solid Films*, [Volume 486, Issues 1-2](#), 22 August (2005).
- [54] C.Giovanardi, A.di Bona, S.Altieri, P.Luches, M.Liberati, F.Rossi, S.V aleri, Structure and morphology of ultrathin NiO layers on Ag(001), *Thin Solid Films* xx xxx–xxx (2002)
- [55] Zhifeng Liu, Zhengguo Jin, Wei Li, Jijun Qiu, Assembly of ordered ZnO porous thin films by cooperative assembly method using polystyrene spheres and ultrafine ZnO particles, *Material Research Bulletin* 41 119-127 (2006).
- [56] Guojia Fang, Dejie Li, Bao-Lun Yao, Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO :Al thin films prepared by direct current magnetron sputtering with highly conductive ZnO(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ceramic target, *Journal of Crystal Growth* 247 393-400 (2003).
- [57] A. Drici, thèse de doctorat, Université D'Annaba (2004).
-

- [58] S.R. Krishnakumara, M. Liberati, C. Grazioli, M. Veronese, S. Turchini, P. Luches, S. Valeri, C. Carbone, Magnetic linear dichroism studies of in situ grown NiO thin films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 8–12
- [59] M.B.J.G. Freitas , R.K. Silva Silva , D.M. Anjos , A. Roz´ario , P.G. Manoel , Effect of synthesis conditions on characteristics of the precursor material used in NiO·OH/Ni(OH)<sub>2</sub> electrodes of alkaline batteries, *Journal of Power Sources* xxx xxx–xxx (2007).
- [60] Z. Mehraban, F. Farzaneh , A. Shafiekhani, Synthesis and characterization of a new organic–inorganic hybrid NiO–chlorophyll-a as optical material, *Optical Materials* 29 927–931 (2007).
- [62] N.H. Winchell and A.N. Winchell, "Elements of optical mineralogy: an introduction to microscopic petrography. Part 2: description of minerals, with special reference to their optical and microscopic characters", 2nd. Ed., New York: Wiley, (1927).

***CHAPITRE II***  
***MATERIELS ET METHODES***

## I Introduction

La synthèse des couches minces pourrait être réalisées à partir de nombreuses techniques d'élaboration.

Dans ce chapitre, nous décrivons quelques techniques expérimentales d'élaboration, parmi les plus utilisés pour obtenir de couche mince d'oxydes transparents conducteurs.

Nous portons notre attention aussi sur quelques techniques de caractérisations pour étudier quelques propriétés générales de nos films.

Nous présentons notre système de dépôt et nous précisons ensuite nos conditions de dépôt et l'influence de ces derniers sur la structure, la composition chimique, la microstructure et les propriétés opto-électriques de nos échantillons.

Nous allons décrire aussi les différentes étapes de fabrication des couches minces de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel et en particulier la méthode spray pour notre étude.

## II Techniques d'élaboration des OTC

Diverses techniques peuvent être employées pour obtenir un matériau sous forme de couche mince.

On distingue deux grandes catégories (dépôt par voie physique (PVD), dépôt par voie chimique). Ils sont présentés sur le schéma de **la figure (II-1)**.

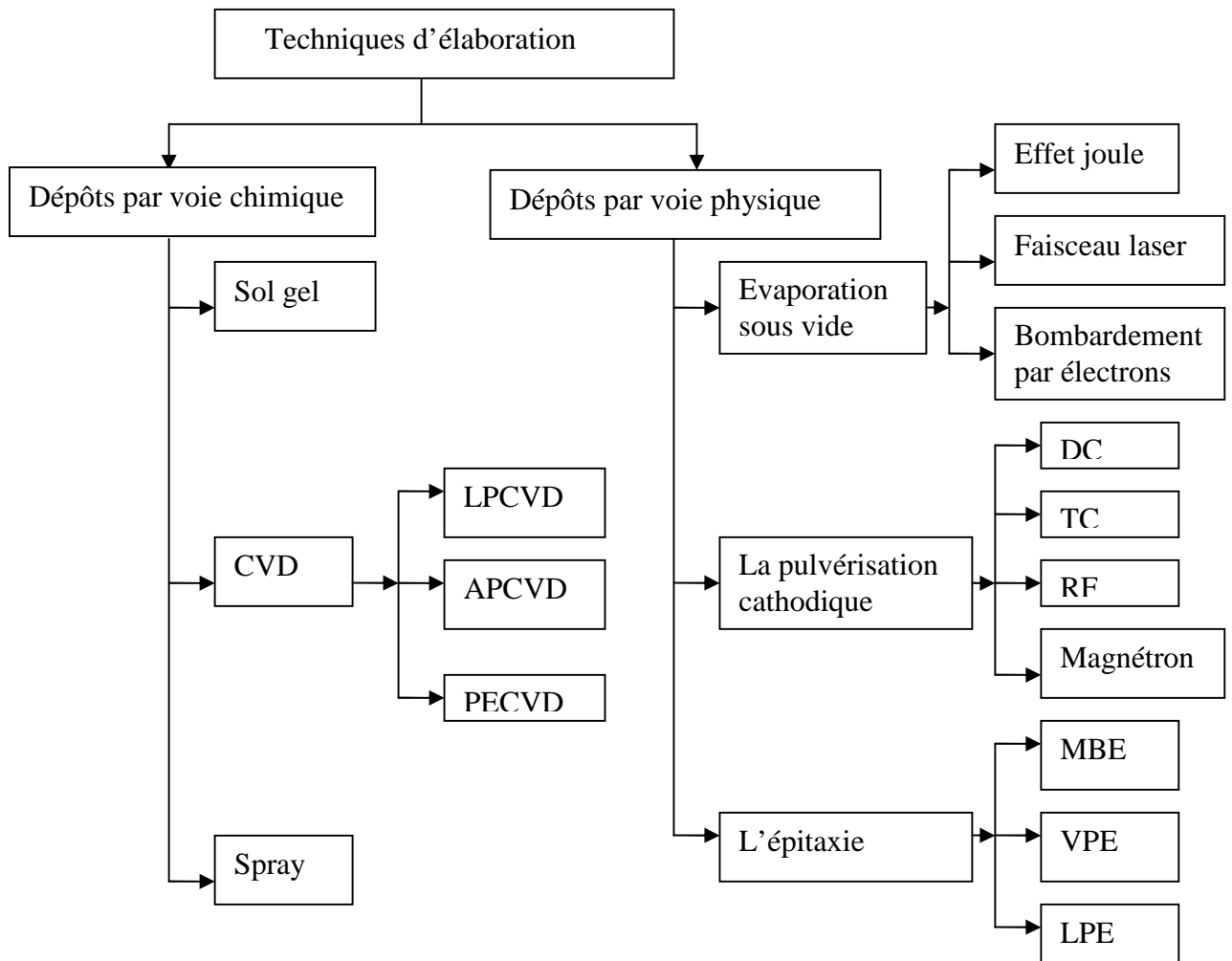


Figure (II-1) : Techniques principaux de dépôts des couches minces

## II.1 Dépôt par voie physique (PVD)

Les méthodes physiques peuvent être employées sur une gamme large de matériau parmi lesquels les semis conducteurs.

### II.1.1 Evaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide de matériau que l'on veut déposer par différents moyens selon le mode de chauffage de matériau (effet joule, canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique), l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [1].

### ➤ Par effet joule

Les matériaux solides ou composés peuvent être évaporés par différents processus à partir d'un ou plusieurs creusets en tungstène, alumine entourée d'un élément chauffant en tantale. Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset [2]. Cette technique consiste à chauffer sous vide par effet joule.

### ➤ Résistance chauffée

Cette technique sert à déposer le matériau solide dont la température d'ébullition ne dépasse pas 1800°C. L'élément chauffant peut être un filament (W, Ta, Mo), une nacelle (W, Ta, Mo), un creuset (graphite, alumine, quartz) [3].

### ➤ Par induction

Dans ce cas le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif à haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.

### ➤ Flash

Cette technique consiste à évaporer des grains de même taille de la poudre de matériau désiré. La poudre est stockée dans un récipient en inox muni d'un dispositif vibrant [4]. En éjectant les grains un à un dans le creuset chaud par l'intermédiaire d'un étouffoir métallique, après condensation des vapeurs il se forme une couche mince du matériau désiré [5]. L'évaporation flash sert surtout pour la réalisation de matériau composé de manière à conserver la stoechiométrie de la couche déposée [57].

## II.1.2 Par bombardement électronique (canon à électron)

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concentrée) sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons de 1 à 10 KeV, focalisé généré par un filament de tungstène.

Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leur trajectoire focalisée grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible [6]. Le canon à électron ne doit fonctionner à une pression supérieure à  $10^{-5}$  torr car le filament peut s'oxyder et un arc peut s'amorcer entre le canon, et la cible. Après chaque évaporation, il faut laisser refroidir ce vide (1/4h) pour éviter l'oxydation du filament.

Les avantages du canon à électron sont l'obtention de films propres car il ne peut y avoir de contamination du matériau évaporé par le creuset et permet de conserver la stoechiométrie,

### II.1.3 Par un faisceau laser

#### ➤ **Dépôt par ablation laser (Pulse Laser Deposition PLD)**

Pour éviter les problèmes de contamination par le creuset, en utilisant un laser pulsé de haute énergie comme moyen de chauffage.

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est noté que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique [7]. La source principale de l'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à  $2000^{\circ}\text{C}$  ou plus à l'intérieure de l'enceinte. L'énergie est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleurs, ceci est dû à la diminution des défauts, et l'augmentation de la taille des grains.

Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles, de très petites dimensions. L'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés, ne nécessite aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide. L'ablation laser a toute fois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers et de son coût élevé [8].

## II.2 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique fut la première technique commercialisée, il y a plus d'une cinquantaine d'années. C'est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, permet de déposer tous les types de matériaux (simples ou composés, réfractaires ou non, alliés ou non, conducteurs ou diélectriques) qui acceptent une mise sous vide.

Le principe de base de cette technique, c'est l'injection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible) lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Ces particules sont des ions d'argon (Ar) qui à arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat (anode). Les ions d'argon créent par l'excitation à haute tension. Le cible est fixée sur une électrode refroidie (cathode), et introduit dans une enceinte à vide. Le vide résiduelle primaire est de  $(10^{-3}-10^{-1})$  Torr. La figure (II-2) montre de façons simplifiées le principe de cette technique.

Dans certains cas on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir, on a alors une pulvérisation cathodique réactive [9].

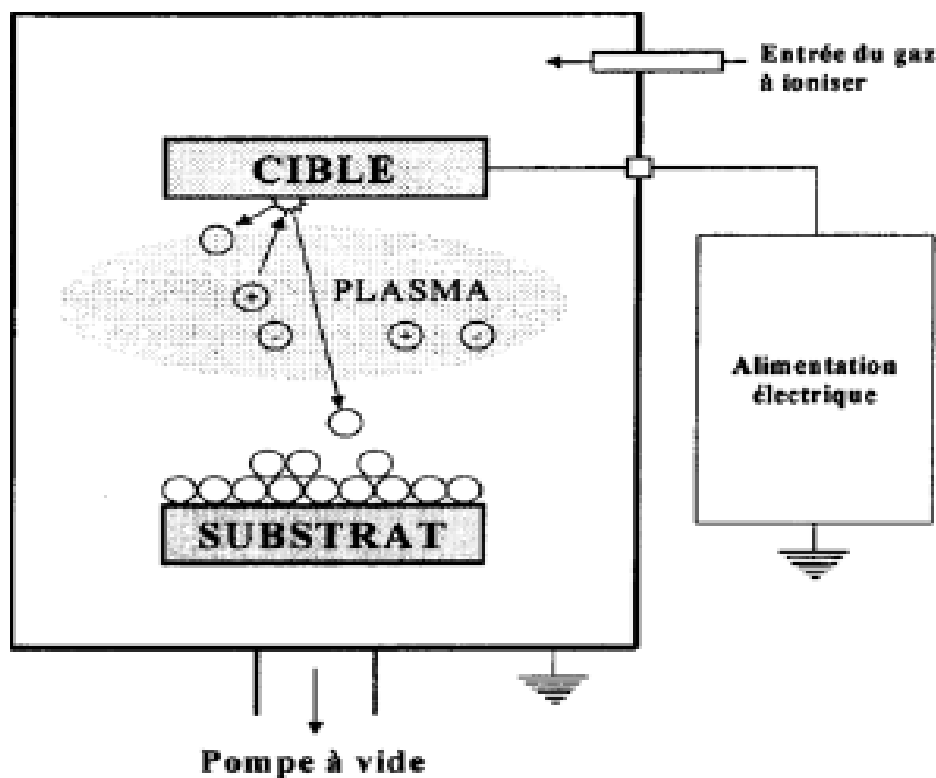


Figure (II-2) : Système de pulvérisation cathodique

### II.2.1 Le procédé diode

Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de  $1,3 \cdot 10^2$  à  $0,13$  Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte substrats, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse (**figure (II-3)**). La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 keV.

### II.2.2 Le procédé triode

Les ions d'une plasma (gaz d'électrons) créés entre deux électrodes, une cathode chaude émet des électrons grâce à un filament de tungstène permet de déposer aisément des couches minces sur l'anode, le gaz d'argon est ionisé et crée le plasma par le choc d'électron [10].

### II.2.3 Le procédé magnétron

L'effet magnétron consiste en une décharge diode RC ou RF entre tenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

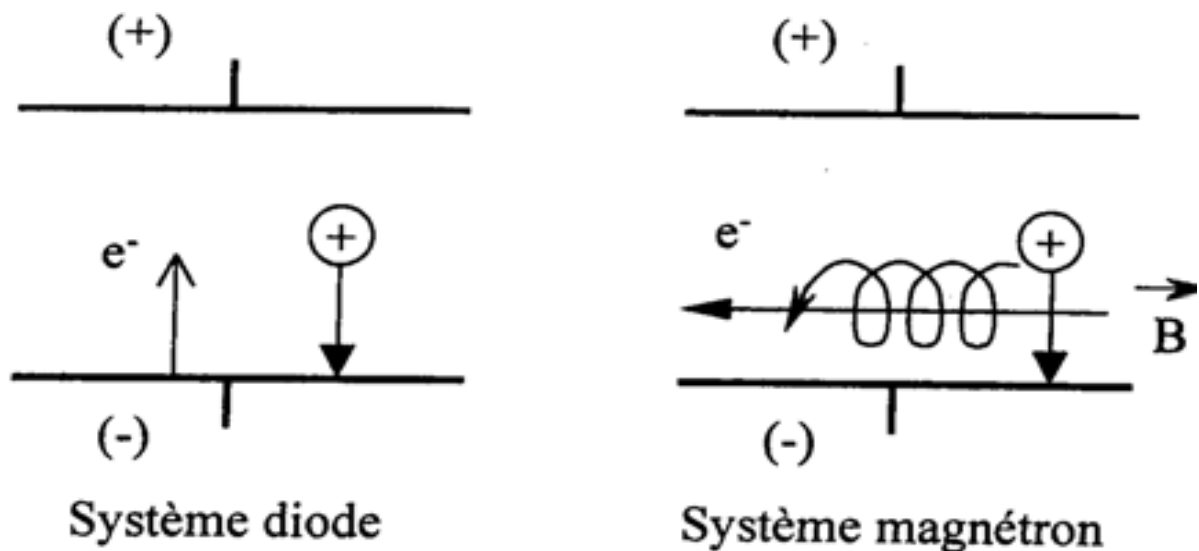


Figure (II-3) : Système de pulvérisation diode et magnétron

## II.2.4 Le procédé radiofréquence (RF)

Cette technique proche de la pulvérisation diode (DC), mais on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence de l'ordre du mégahertz (on peut ainsi maintenir la décharge jusqu'à une pression inférieure à  $10^{-3}$  torr, si l'on ajoute un champ magnétique continu au champ électrique haute fréquence on peut maintenir une décharge stable jusqu'à quelques  $10^{-4}$  torr) [11].

## II.3 L'épitaxie

L'épitaxie est une étape technologique consistant à faire croître du cristal sur du cristal étymologiquement. «Epi» signifie sur et «taxis» arrangement. Il existe principalement trois types de méthodes expérimentales : l'épitaxie par jet moléculaire, EJM ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) l'épitaxie en phase liquide ou LPE (Liquide phase Epitaxy), l'épitaxie en phase vapeur ou VPE (Vapor Phase Epitaxy).

### II.3.1 L'épitaxie par jets moléculaire (MBE) (EJM)

La technique d'épitaxie par jets moléculaires est une version améliorée de l'évaporation sous vide elle permet de faire croître des couches minces en ultravide  $10^{-10}$  torr, Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide par chauffage, les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents [13].

### II.3.2 L'épitaxie en phase vapeur (VPE)

Cette opération consiste à faire croître le cristal à partir de sources de gaz contenant les éléments dopants.

### II.3.3 L'épitaxie en phase aqueuse (LPE)

Cette opération consiste à faire croître le cristal par la mise en contact du substrat avec une source liquide [13]. L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels, Le tableau (II-1) montre une comparaison entre des procédés de déposition.

dépôts	Les avantages	Les inconvénients
Evaporation sou vide	Investissement faible. Bien adapté aux applications électrique et optiques. Vitesse de dépôt élevée. Matériel simple. Faible température de substrat.	A basse température l'oxyde s'évapore trop lentement. Vitesse des réactions faibles. A haute température la stoechiométrie du matériau ne peut pas être maintenue. Difficultés de déposer des alliages. Mal adapté aux matériaux réfractaires.
Pulvérisation cathodique	Les réalisations des dépôts sous atmosphère contrôlée. Des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible. Faible résistivité. Possibilité de déposer de nombreux métaux, des alliages, composés réfractaires, conducteurs ou diélectriques.	Coût trop élevé de l'installation. Faible taux de la production.

**Tableau (II-1) : Comparaison entre des procédés de déposition.**

### III Dépôt par voie chimique

Les méthodes chimiques sont nombreuses et spécifiques aux déposer parmi celle-ci les plus utilisées sont :

#### III.1 Sol gel

La naissance de cette technique au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, mais loin d'être optimisé, la première synthèse en 1846 par un chimiste français (Ebelmen), développé en 1950-1960 [14]. La technique sol gel permet de produire des nanomatériaux à partir de solution d'alcoxydes des ou de solution colloïdales. L'idée de base du procédé sol gel : est simple, un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température [15]. Le sol est une solution colloïdales d'entités moléculaires plus ou moins grosse en général en utilise des alcoxydes métalliques et le gel est un solide semi rigide ou le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou polymérique [16].

### III.2 CVD (Chemical Vapor Deposition)

Le principe de dépôt par CVD est très proche de spray pyrolyse. Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique initiée à partir de précurseurs gazeux, qui réagissent chimiquement dans un réacteur sous vide pour former un film solide déposé sur un substrat. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et de type de réactions désirées, cette température est souvent très élevée de l'ordre de 800°C-1000°C selon[17] et entre 500°C-2000°C selon[18].

La limitation majeure d'emploi de la CVD est la faible résistance thermique du substrat organique, par ailleurs les précurseurs gazeux pourraient réagir avec les organiques déposés préalablement [17]. La plupart des techniques d'évaporation des systèmes de dépôt CVD utilisent un gaz porteur (gaz inerte) He, Ar et Ne qui injecté dans la bouteille de liquide. Trois différentes formes de CVD ont été utilisées jusqu'à maintenant pour le dépôt de couches de ZnO, NiO.

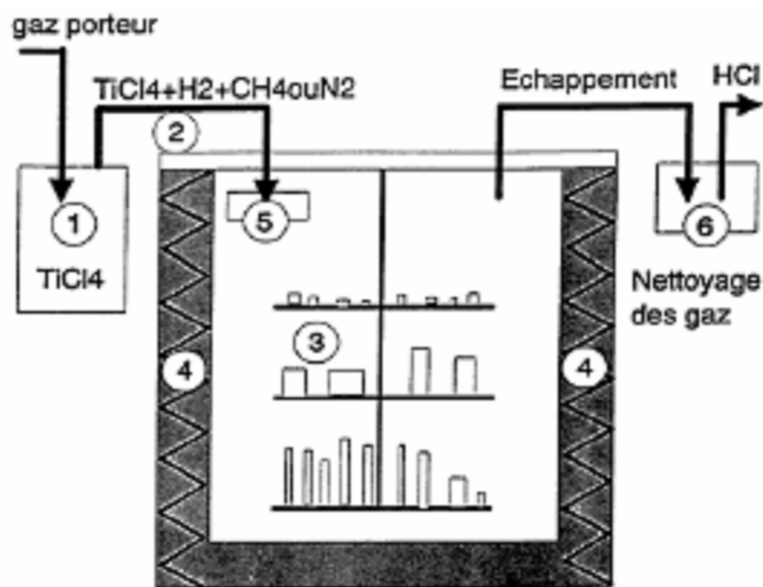


Figure (II-4) : Schéma de principe de CVD

### III.3 La pulvérisation chimique (spray pyrolysis)

#### III.3.1 Principe

Le procédé de dépôt chimique (spray pyrolysis) consiste à provoquer des réactions chimiques de solution contenant deux composés pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé, la température du substrat qui permet de l'activation de la réaction chimique entre les deux composés variant entre 200°C et 500°C [18].

L'expérience peut être réalisée à l'air. C'est cette technique que nous avons utilisée pour déposer nos échantillons, alors nous allons détailler.

#### III.3.2 Le choix du procédé de dépôt

La méthode spray est une des techniques les plus utilisées pour sa rapidité, sa simplicité, et peut être coûteuse. Elle est développée pour les dépôts des oxydes transparents conducteurs. Cette méthode peut facilement être adaptée pour déposer sur de grandes surfaces.

#### III.3.3 Le système de dépôt par spray dans notre laboratoire

Le principe de dépôt des couches minces par spray tel qu'il est appliqué dans notre laboratoire est schématisé à la **figure (II-5)**.

Les principaux composants de ce système de dépôt sont :

- 1- Une chambre de dépôt (Hotte)
- 2- Plaque chauffante.
- 3- Plaque métallique (porte substrat).
- 4- Flacon porte la solution à déposer.
- 5- Porte flacon.
- 6- Le bec.
- 7- Des substrats de verre.
- 8- Le jet.
- 9- Thermocouple de type (Cr-Al) pour contrôler la température.

L'ensemble est mis sous une hotte munie d'un ventilateur absorbant les gaz nocifs lors du spray.

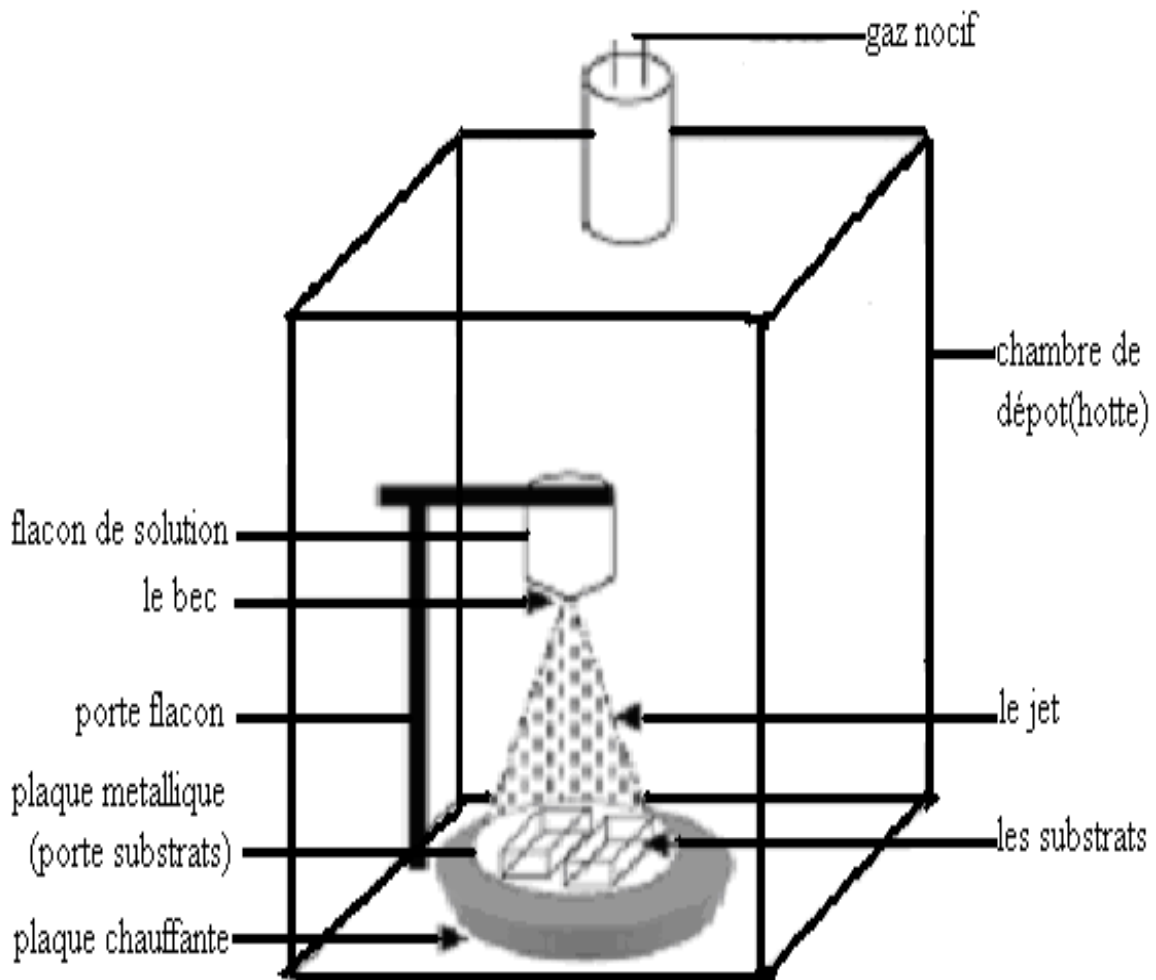


Figure (II-5) : Schéma de principe de la pulvérisation chimique.

### III.3.4 Procédure expérimentale

#### III.3.4.a Préparation des substrats

##### - Choix de substrat

Les substrats utilisés doivent être propre et de bonne adhérence, et dans notre travail nous avons utilisés des substrats en verre sodé (soda glass) pour les raisons suivantes :

- ✓ Coefficient de dilatation thermique proche de ZnO ( $\alpha_{\text{verre}}=8.5.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ), ( $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ) [18].
- ✓ Les substrats en verre son bien adapter pour la caractérisation optique de nos films.

##### - Nettoyage

###### ➤ Des substrats

Les substrats sont découpés en carré de dimension 2.54cm\*2.54cm\*0.08cm à partir d'une lame de verre de dimension 2.54cm\*7.62cm\*0.08cm. Leur nettoyage est une étape très importante pour éliminer la présence de graisse, de poussières et toutes autres contaminations.

Les substrats sont nettoyés de la manière suivante :

- ✓ Ils sont lavés avec la betadine pendant trois minutes ensuite rincées avec l'eau distillée.
- ✓ Ils sont plongés un à un dans une solution d'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ ) dans un becher.
- ✓ Ils sont rincés à l'eau distillée.
- ✓ Séchage (séchoir).

###### ➤ Plaque métallique (porte substrat)

Pour poser les substrats il faut avoir une surface homogène et propre pour éviter la présence des gaz ou des impureté indésirables pendant l'échauffement de la plaque.

### III.3.4.b Préparation de la solution

Pour le dépôt de nos couches minces en utilisant du  $ZnCl_2$  pour le ZnO et le  $NiCl_2$  pour le NiO comme précurseur fournissant les atomes de zinc et de nickel respectif, l'eau a été choisie comme autre réactant pour fournir les atomes d'oxygène. Ces précurseurs sont des composants pour les quels un atome de (Zn, Ni) est lié a un ou plusieurs atome d'oxygène suivant ces réaction chimiques (8), (9) [19 ; 20] :



Après la pesée des sels par une balance électronique, la quantités mesurés ils sont mélangés à une volume d'eau distillé pou obtenir la molarité que l'on désir avoir, on chauffe les mélanges pour éviter le brisement du substrat.

Pour calculer la masse du sel on utilisant l'expression (10) [21] qui donne la masse du précurseur en fonction de la molarité et de la masse molaire et.

$$m_{\text{précurseur}} = \frac{[M] \times \lambda \times M_{\text{précurseur}}}{1000} \quad (10)$$

$m_{\text{précurseur}}$  : la masse nécessaire pour 100ml de précurseur.

[M] : la molarité de la solution.

$\lambda$  : masse équivalente au volume 100 ml de l'eau distillée.

M : masse molaire de précurseur.

Pour définir la molarité, nous allons dire que c'est la masse d'un certain produit en grammes dissout dans un litre d'eau distillée (1000) ml.

### - Le chlorure de zinc

La formule chimique est  $ZnCl_2$ , il est obtenu par évaporation d'une solution concentrée, il se présente en poudre blanche (beurre de zinc) constituée de petits cristaux hexagonaux fondus ou granulés.

Le chlorure de zinc cristallise dans le système rhomboédrique, les atomes de zinc occupent une lacune octaédrique sur deux et sont entourés par six atomes de chlore [21].

Il est très déliquescent, soluble dans l'eau, caustique et toxique. Leurs propriétés ampliatives dans le tableau (II-2).

Masse molaire (g/mol)	136.37
Température d'ébullition (°C)	732
Température de fusion (°C)	290
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2.91
solubilité	l'eau distillée, méthanol, éthanol.
utilisation	protection du bois contre la putréfaction, soudure.

Tableau (II-2) : Propriétés générales de chlorure de zinc.

### - Le chlorure de nickel

La formule chimique est  $NiCl_2$ , est formée par réaction de l'acide chlorhydrique avec le nickel, le chlorure anhydre est en lames écailles ou paillettes jaunes.

Le chlorure hydraté avec  $6H_2O$  est en cristaux verts déliquescents, très solubles dans l'eau. Leurs propriétés sont détaillées dans le tableau (II-3) [22].

Masse molaire (g/mol)	129.60
Température d'ébullition (°C)	sublime à 973
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3.55
Solubilité dans l'eau (mg/l)	$6.42 \cdot 10^5$ à 20°C
utilisation	nickelage, la fabrication d'encres sympathiques, piéger l'ammoniac dans les masques à gaz ou comme absorbant dans les masques à gaz, en électrolyse (bain de nickelage) et mordant de teinturerie.

Tableau (II-3) : Propriétés générales de chlorure de nickel

Les précurseurs qui entre en jeu lors de la formation de ZnO, NiO son nombreuses, ces précurseurs sont détaillés dans plusieurs autres études sur le ZnO, NiO [23 ; 24]. Le tableau (II-4) est détaillé quelques précurseurs et leurs propriétés.

	<b>acétate de nickel Ni (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>nitrate de nickel Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>176.79</b>	<b>182.70</b>
<b>Température d'ébullition (°C)</b>	<b>Non disponible</b>	<b>136.7</b>
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>1.771</b>	<b>2.05</b>
<b>Solubilité dans l'eau (mg/l)</b>	<b>1.7.10<sup>5</sup> à 20°C</b>	<b>9.9.10<sup>5</sup> à 20°C</b>
<b>utilisation</b>	<b>mordant pour les textiles, intermédiaire dans la fabrication d'autre composés de nickel, catalyseur.</b>	<b>colorant pour les porcelaines, il est employé dans les batteries cadmium nickel.</b>

**Tableau (II-4) : Quelques précurseurs et leurs propriétés.**

### III.3.5 Description de dépôt

On place la porte substrat au dessus d'une plaque chauffante, puis des substrats en verre sont déposés au centre de la porte substrat. La porte substrat avec les substrats sont chauffées jusqu'à la température choisie. La valeur de la température est mesurée par un thermocouple de type chromelle allumelle. On remplit le flacon (gicleur) avec la solution préparée à pulvériser. Tout le dispositif est introduit dans une chambre de dépôt (hotte). Avant et après chaque utilisation, il faut nettoyer le flacon avec de l'eau distillée.

Les différents composant de la solution réagissent entre elles et se déposent en couche mince sur le substrat. A la fin de ces étapes on laisse les substrats refroidir. Les échantillons obtenus présentent une transparence couvrant le substrat de verre avec des zones poreuses.

## **IV Variation des paramètres expérimentaux**

### **IV.1 Les conditions des dépôts des couches minces de ZnO**

#### **IV.1.1 Variation de la température du substrat**

Nous avons utilisé quatre températures différentes du substrat :  $240^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}\pm 4^{\circ}\text{C}$ ,  $355^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $410^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

#### **IV.1.2 Variation de la concentration de la solution**

Dans notre travail nous avons utilisé le chlorure de zinc avec une molarité variant de (0.1-0.2-0.3-0.4)M/L, on mesure aussi le pH des solutions avec un pH mètre.

#### **IV.1.3 Traitement thermique**

Les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc sont améliorées par un recuit. On a utilisé pour ce recuit (traitement thermique) un four électrique de type (BARNSTEAD THERMOLYNE type 600) à l'air à  $320^{\circ}\text{C}$  pendant 1h.

### **IV.2. Les conditions de dépôt d'oxyde de nickel (NiO)**

#### **IV.2.1 Variation de la température du substrat**

Nous avons déposés des couches minces d'oxyde de nickel sur des substrats en verre chauffés avec deux températures différentes ( $300^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ ).

#### **IV.2.2 Variation de la concentration de la solution**

Dans notre travail nous avons utilisé le chlorure de nickel avec une molarité variant de (0.1 à 0.2) M/L.

### IV.2.3 Variation de temps de dépôt

Suivant l'épaisseur de la couche que l'on désire obtenir, en retirant chaque 5 minute un substrat pour obtenir dans les mêmes conditions des épaisseurs différentes pour voir leurs variations en fonction de temps de pulvérisation (dépôt), et l'influence de ce dernier sur les propriétés de nos films.

### IV.3 Les paramètres expérimentaux fixés

- ✓ Solution (précurseur)  $ZnCl_2$  pour le  $ZnO$ ,  $NiCl_2$  pour le  $NiO$ .
- ✓ Température de la solution ( $60^\circ C$ ).
- ✓ Le volume de solution est 100ml.
- ✓ Le temps de pulvérisation est 15 min.
- ✓ Solvant utiliser l'eau distillée ( $H_2O$ ).
- ✓ Gaz porteur c'est l'air.
- ✓ Cycle 2s dépôt et 10s d'arrêt.
- ✓ La hauteur de bec substrat :-vertical est 25 cm.  
-horizontal est 30 cm.

### IV.4 Les avantages de la technique

Elle permet de contrôler la composition chimique de la solution. Pour améliorer l'homogénéité des films On peut utiliser plusieurs produits à la fois (cas de dopage), cette opération de dopage n'est pas évidente dans les autres méthodes.

### IV.5 Les inconvénients

Diverses impuretés peuvent introduire dans la solution, ou bien se déposer à la surface du substrat ce qui par la suite faussera les mesures optiques et électriques des échantillons.

Cette méthode n'est adaptée au dépôt de couche mince d'épaisseur inférieure à 100nm. Les couches sont poreuses.

Chaque technique d'élaboration possède ses avantages et ses inconvénients une de l'inconvénient majeur dans les laboratoires est la reproductibilité.

## V Techniques de caractérisations

Dans notre travail de thèse nous avons caractérisé nos couches minces par des plusieurs analyses.

### V.1 Caractérisation structurale et morphologique

Pour mesurer les différentes propriétés de la structure cristalline, la microstructure et l'analyse de la composition chimique de nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre de RX, MEB, microscope optique (MO) et EDS.

#### V.1.1 Diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence, ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Rontgen, à la suite de la découverte le physicien Laue en 1912 détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayon X.

Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètres, en utilisant la géométrie Bragg Brentano ( -2 ) Figure (II-6), a partir d'une source de radiation CuK avec une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Le but de cette étude est de déterminer la nature de la phase cristalline, la taille approximative des grains et l'étude de contrainte.

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde sera réfléchi par une famille de plan hkl Figure (II-7), est calculé avec la relation de Bragg (11) [25].

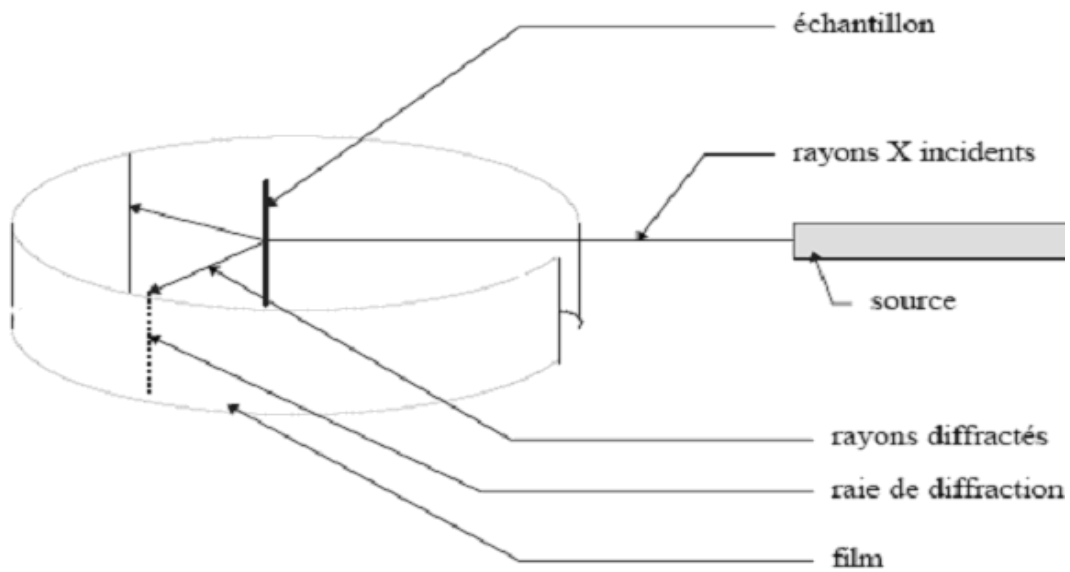


Figure (II-6) : Dispositif expérimental de Debey- Scherrer (1916).

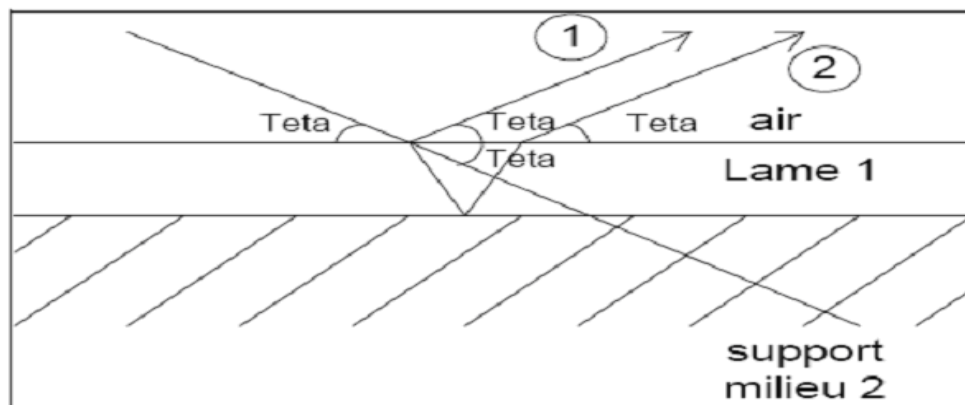


Figure (II-7) : Principe de Brag.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (11)$$

- ✓  $\theta$  : la moitié de déviation (angle de Bragg) c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente et une famille de plan hkl.
- ✓  $d_{hkl}$  : distance réticulaires.
- ✓  $\lambda$  : la longueur d'onde de rayon X.
- ✓  $n$  : nombre entier appelé ordre de diffraction.

Le spectre de diffraction des rayons X (XRD) selon la fiche (ASTM) est présenté à la figure (II-8) [26].

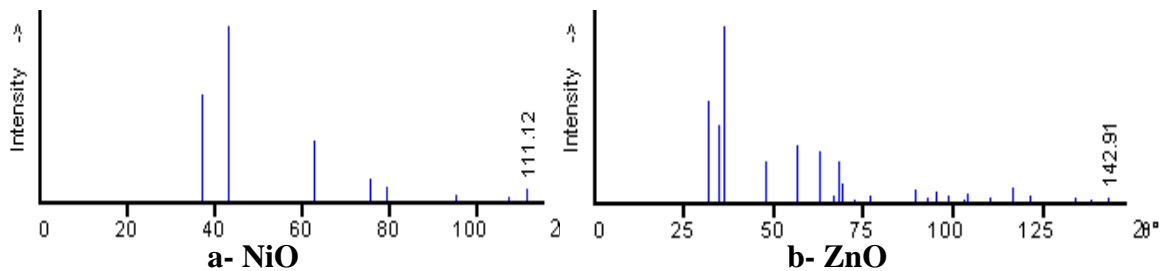


Figure (II-8) : Spectre de diffraction de rayon X selon la fiche (ASTM).

Avec ce spectre on peut identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons et des angles  $\theta_{hkl}$  sous lesquels des intensités diffractées sont observées. Et pour avoir aussi des informations sur les directions de croissance cristallines de nos couches et calculer les valeurs de  $d_{hkl}$  correspondantes d'après la loi de Bragg.

### ➤ Détermination des paramètres cristallins

La relation reliant la distance interréticulaire des plans (hkl) aux paramètres cristallins est la suivante [27].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{3}{3a^2}(h^2 + hk + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \longrightarrow \text{Hexagonal compact} \quad (12)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \longrightarrow \text{Cubique} \quad (13)$$

a,c paramètre cristallins.

hkl indices de Miler.

Ces formules permettent de déterminer les paramètres de maille.

### ➤ Détermination de la taille des grains

La taille approximative des grains est calculée par l'équation de Debye-Scherrer (14) [28 ; 29].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (14)$$

Ou :

- D: la taille des grains.
- $\lambda$  : longueur d'onde.
- $\theta$  : l'angle de diffraction.
- $\beta$  : la largeur à mi hauteur.

### ➤ Détermination des contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction.

Les contraintes internes peuvent être calculés à partir des expressions suivantes [30 ; 31].

$$\sigma = \left( 2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right) e_{zz} \quad (15)$$

$$\text{Avec } c_{33}^{\text{couche}} = \frac{0.99 c_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4} \quad (16)$$

$$\text{Et : } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (17)$$

Ou  $c_0$  : paramètre cristallin pour un cristal non contraint.

$c$  : paramètre cristallin de cristal contraint.

( $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}$ ) des constantes élastiques [32 ; 33].

- ✓  $C_{11}=209.7\text{GPa}$ .
- ✓  $C_{12}=121.1\text{GPa}$ .
- ✓  $C_{13}=105.1\text{GPa}$ .
- ✓  $C_{33}=210.9\text{GPa}$ .

Les contraintes internes sont généralement des efforts en compression qui peuvent atteindre plusieurs GPa. Les contraintes totales se décomposent donc en deux termes :

$$\text{int} = \text{g} + \text{t}$$

$\text{g}$  : Liée au processus de croissance dont la valeur est fortement dépendante de technique utilisée et de paramètre de dépôt.

$\text{t}$  : Due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et la couche.

La contrainte thermique s'exprime principalement au voisinage de l'interface substrat/couche, puis se relaxe progressivement au sein du dépôt [25].

### V.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Scanning Electron Microscopy (SEM) est un outil pour l'observation de la microstructure (état de la surface, la morphologie) de nos couches minces.

Cette technique consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 KV) d'électrons sur l'échantillon à observer. Ce faisceau peut balayer point par point la surface de l'échantillon suivant deux direction de la surface de l'objet.

A partir des images MEB prises sur ces films on peut déterminer aussi la taille des grains [25].

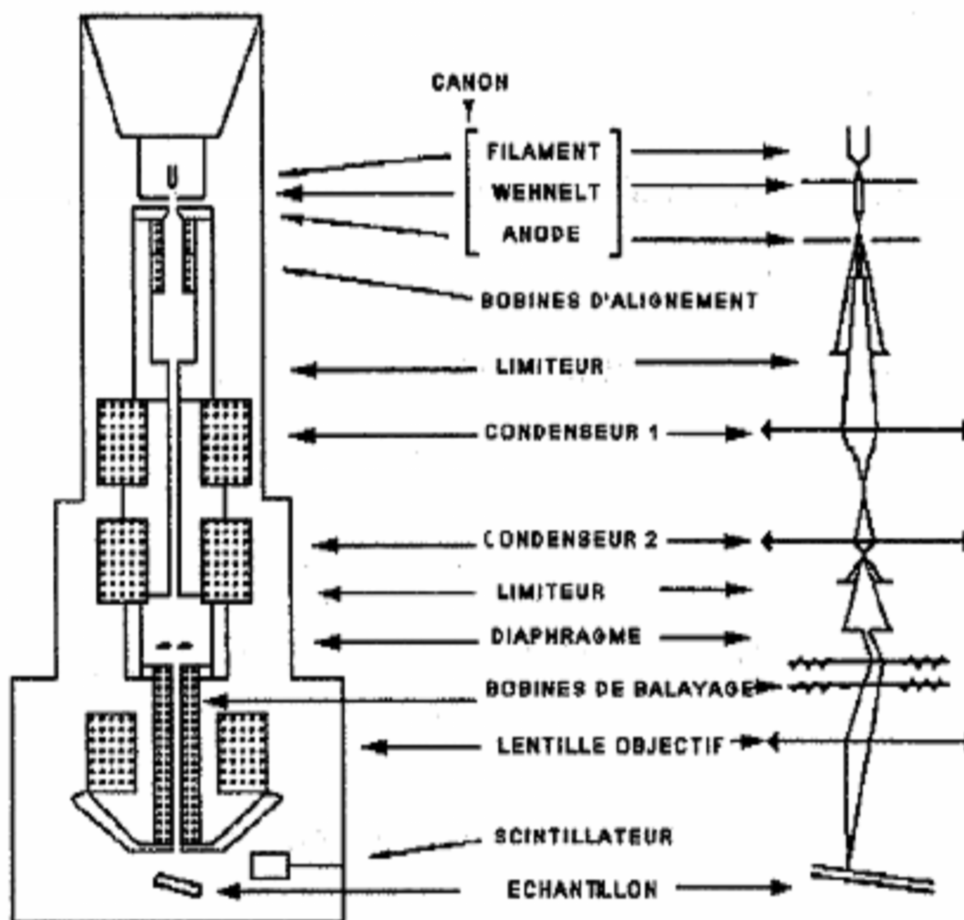


Figure (II-9) : Schéma simplifiés de microscope électronique à balayage.

### V.1.3 Spectroscopie X par dispersion d'énergie (EDS)

C'est une analyse semi quantitative est possible grâce à la spectrométrie de photon X à dispersion d'énergie (EDS) pour déterminer la composition chimique des échantillons. Cette technique consiste à capter et analyser les photons X émis par un échantillon sous l'impacte d'un faisceau électrique.

La chaîne de mesure est composée d'un détecteur semi conducteur qui recueille à la totalité du spectre X et le transmet à un analyseur multi canal qui compte les photons détectés en fonction de leur énergie.

Le rapport des concentrations  $C_a$  et  $C_b$  pour deux éléments A et B est lié aux intensités caractéristiques  $I_A$  et  $I_B$  du spectre par l'équation Cliff-Lorimer (18) [15].

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \left( \frac{I_A}{I_B} \right) \quad (18)$$

Où  $K_{AB}$  est le facteur Cliff-Lorimer.

$K_{AB}$  dépend du numéro atomique des deux éléments des rayonnements sélectionnés de la tension d'accélération des électrons, à partir de telles données on peut déterminer la composition chimique d'un échantillon.

## V.2 Caractérisation optoélectrique

### V.2.1 Spectrophotomètre

Les propriétés optiques mesurées lors de ce travail sont la transmission (T), le coefficient d'absorption et le gap optique, toutes ces mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre UV/VIS du type (SHIMADZU 1700) à double faisceau, l'un pour la référence verre et l'autre pour notre échantillon.

Le spectrophotomètre alimenté par une tension de (230V) sa fréquence d'utilisation est de 50Hz sur la gamme de longueur d'onde (190-900) nm, 200nm-380nm pour UV et 380nm-900nm pour Vis.

#### ➤ Coefficient d'absorption

La courbe d'absorption ( ) est obtenue à partir de TT et R selon l'équation (19) et (20) [17].

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha e) \quad (19)$$

$$\alpha (\lambda) = -\frac{1}{e} \ln \left( \frac{TT (\lambda)}{(1 - R (\lambda))^2} \right) \quad (20)$$

- ✓  $e$  [cm] : l'épaisseur
- ✓  $TT(\lambda)$  : transmission totale mesurés en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .
- ✓  $R(\lambda)$  : réflexion total mesurés, pour les couches minces 10% d'après la littérature.
- ✓  $\alpha(\lambda)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : coefficient d'absorption.

### ➤ Energie de la bande interdite $E_g$

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc ou  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption pour transition directes par la relation (21) [21].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (21)$$

- ✓  $A$  : constante.
- ✓  $E_g$ [eV] : gap optique .
- ✓  $h$  [eV] : énergie de photon .
- ✓  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : coefficient d'absorption

Si l'on trace  $(\alpha h)^2$  en fonction de  $h$  sachant que [17].

$$h\nu [eV] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda} \quad (22)$$

- ✓  $h$  [KeV] : énergie de photon.
- ✓  $h$  [J.S] : constante de Planc ( $6.6.10^{-34}$ ).
- ✓  $C$  [m/s] : vitesse de la lumière ( $3.10^8$ ).
- ✓  $\lambda$  [nm] : Longueur d'onde.

La valeur de  $E_g$  peut obtenue expérimentalement en extrapolant à  $\lambda = 0$  [21].

### ➤ Energie d'urbach ( $E_u$ )

$E_u$  paramètre qui caractérise le désordre du matériau [25].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h \nu}{E_u}\right) \quad (23)$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h \nu$ , on peut accéder la valeur  $E_u$ .

### ➤ Coefficient d'extinction (K)

On peut calculés le coefficient d'extinction à partir de la relation (24) suivantes [25].

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (24)$$

- ✓  $\lambda$  : longueur d'onde.
- ✓  $\alpha$  : coefficient d'absorption.
- ✓  $4\pi$  : 3.14 (constante)

### ➤ Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est un paramètre optique très important dans sa caractérisation, il a calculé à partir de la relation (25) [21 ; 34].

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{4R / (1 - R)^2 - K^2} \quad (25)$$

## V.2.2 Quatre points

Pour les mesure électriques nous avons utilisé la méthodes quatre points est une sonde composée de quatre contacts métalliques alignés et appliquer sur la surface de l'échantillon espacé de 1mm. [17]

Un faible courant (I) est appliqué entre les deux contacts externes et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes. On mesure le rapport U/I qui donne la résistance  $R_{sq}$  **Figure (II-11)** [1].

Cette mesure permet de connaître la résistance par carré d'un film rapidement, couplées à une mesure d'épaisseur pour déterminer la résistivité des films selon la relation (26) [15 ; 17 ; 18 ; 25].

$$R_{sq} = \rho / e \quad (26)$$

$R_{sq}$  : résistance carrée exprimée en  $\Omega/\square$ .

$\rho$  : résistivité exprimée en  $\Omega \cdot \text{cm}$

$e$  : épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

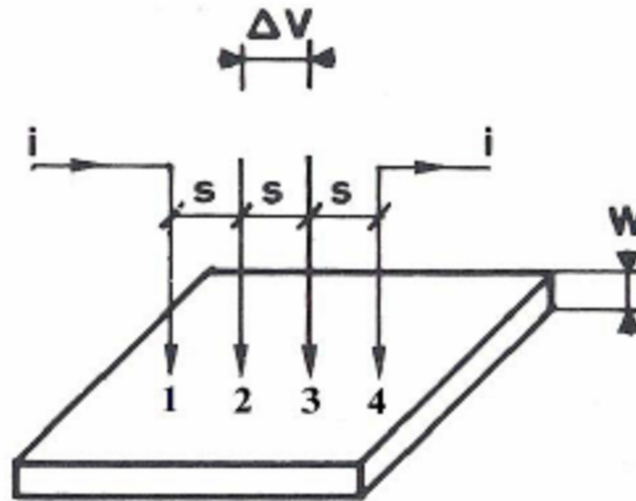


Figure (II-10) : Méthodes quatre points

## VI Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des couches minces de nos échantillons a été systématiquement mesurée à l'aide d'un profilomètre (DEKTAK<sup>3</sup>), l'échantillon est placé sur un plateau lui permettant de se déplacer avec une vitesse et sur une distance choisie, on obtient ainsi le profil de la surface balayée.

Les épaisseurs des couches ont été mesurées positionnant le stylet près des bords des couches minces. En mesurant la hauteur de la marche constituée par le dépôt. Le taux de dépôt ( $t_d$ ) a été déduit de cette mesure et du temps de dépôt.

On peut mesurer aussi l'épaisseur avec une technique optique à partir d'un spectre de transmission et à partir des photos MEB.

## **XI Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons décrit notre méthode d'élaborations de nos échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées.

---

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] W. Jan and S.C. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 134 2056 (1987).
- [2] J.Ma, L. Feng, D-H.Zhang, H-L.Ma, S-Y.Li, *thin solid films* 279, 213 (1996)
- [3] J.Ma,L.Feng, D-H.Zhang, H-L.Ma, S-Y.Li, *thin solid films* 357, 98 (1999).
- [4] A. Drici, thèse de magister, Université de Annaba (1990).
- [5] H.Sakata, N.Nakao, *Phys.States. Solid. (a)* 161, 379 (1997).
- [6] D.C.Paine, T.Whitson, D.Janiac, R.Boresford, C.O.Yang, *J.appl.Phys*, 85 12 (1999).
- [7] S.M. Kaczmarek, *Pulsed laser deposition- Today and tomorrow SPIE Vol. 3187.0277-786X/97*
- [8] Marie Castignolles, thèse de doctorat, Université de MONTPELLIER II, (2004).
- [9] H. Kim, C.M. Gilmor, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi and D.B. Chrisey, *Indium tin oxide thin films for organic light emitting devices J. Appl. Phys.* 74 3444 (1999).
- [10] Emmanuel DEFAY, thèse de doctorat, université LYON (1999).
- [11] T.Minami, T.Yamamoto, T.Miyata, *thin solid films* 363,63 (2000).
- [12] S.Zerkoute, thèse de doctorat, université mentouri Constantine (2004).
- [13] Stéphane andrieu, *Introduction aux couches minces et reseau, Ecole Franco-Romanie : magnetisme des systemes nanoscopiques et structure hybride-Brasov* (2003).
- [14] N.J. Arfsten, *J. Non-Crystalline Solids*, 63 243 (1984).
- [15] K.DAOU DI, thèse de Doctorat, Université de Lyon (2003).
- [16] S. Alem-Boudjemline, thèse de Doctorat, Université D'angers (2004).
- [17] Sylvie.Fay, thèse de Doctorat, Université de Lausanne (2003).
- [18] D.Vaufry, thèse de doctorat, Université de Lyon (2003).
- [19] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane *Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization Materials Letters* 57 573– 579(2002).

- 
- [20] H.Kamel, E.K, Elmaghraby, S.A.Ali, K.Abdel-Hady, Characterisation of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth* 262 424-434 (2004).
- [21] Hind TABET-DERRAZ, thèse de magister, Université de sidi BelAbbes, (1995).
- [22] A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr, M. BISSON, N. HOUEIX, G. GAY - B. JOLIBOIS - G. LACROIX, J.P. LEFEVRE, H. MAGAUD, A. MORIN, S. TISSOT, I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, (27/07/2006).
- [23] Jiming Bian , Xiaomin Li, Lidong Chen, Qin Yao Properties of undoped n-type ZnO film and N-In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis *Chemical Physics Letters* 393 256–259 (2004).
- [24] S.M. Abrarov, Sh.U. Yuldashev, S.B. Lee, T.W. Kang Suppression of the green photoluminescence band in ZnO embedded into porous opal by spray pyrolysis, *Journal of Luminescence* 109 25–29 (2004).
- [25] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [26] Fiche JCPDS N° 36-1451 (1997).
- [27] Svetlana IVANOVA, thèse de doctorat, Université LOUIS PASTEUR (2004).
- [28] A. Drici, thèse de doctorat, Université D'Annaba (2004).
- [29] E.F.Kable, *Handbook of X-rays*, Mc Graw-Hill, New York,(1967)
- [30] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum*, 68 363 (2003).
- [31] W. Walter, S. Chu, *Materials Letter*, 55 67 (2002).
- [32] T.B. Bateman, *Applied Physics*, 33 (11) 3309 (1962).
- [33] Mathias Link, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006)
- [34] Rémi de BETTIGNIES, Thèse de Doctorat, Université d'Angers (2003).

***CHAPITRE III***  
***RESULTATS ET INTERPRETATION***

---

## I Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant, la caractérisation de couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde de nickel (NiO), qui sont déposées avec spray pyrolysis. Nous avons étudié aussi l'effet de la variation de quelques paramètres de dépôt sur les propriétés structurales et optoélectroniques des films de ZnO et NiO. Dans le but d'optimiser nos paramètres de dépôt, les films obtenus ont été analysés par différentes techniques de caractérisations (diffraction de rayon X, microscope électronique à balayage, microscope optique, spectrophotomètre, quatre points et profilomètre....).

## II L'influence des paramètres de dépôts

### A) Pour l'oxyde de Zinc

#### II.1 L'effet de la température du substrat

##### II.1.1 Sur les propriétés structurales

Les mesures des rayons X permettent d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches minces.

Les spectres des couches de ZnO déposées pour les températures du substrat 240°C, 300°C, 300°C et 410°C à une concentration de la solution fixée ( $M=0.4$  M/L) sont représentés sur **la figure (III-1)**. Toutes les couches synthétisée dans ces conditions possèdent une structure cristallographique hexagonale compacte présentant une orientation préférentielle suivant le plan (002) ce qui caractérise la structure wurtzite figure (III-1-a). **La figure (III-1-b)** montre le déplacement du pic principal en fonction à la température du substrat. Des raies supplémentaires (101), (102), (103), (004) apparaissent confirme bien la structure wurtzite. L'intensité du pic principal augmente avec la température mais à la température 410°C, on a observé une diminution de l'intensité ce qui implique que la couche n'est pas bien cristallisée.

---

L'augmentation de la température du substrat donne une énergie cinétique suffisante aux atomes pour s'arranger entre eux à la surface du substrat, donc nos couches orientées préférentiellement suivant le plan cristallographique (002) qui est perpendiculaire à l'axe c.

La figure (III-2) illustre la variation du coefficient de texture (TC) en fonction de la température du substrat. On peut constater que les couches préparées à  $T_s=355^\circ\text{C}$  sont bien cristallisées.

D'autres chercheurs ont montré que les films préparés à basse température sont orientés suivant le plan cristallographique (100) qui est parallèle à l'axe c parce que l'arrangement des atomes nécessite un minimum d'énergie cinétique. Par contre à haute température l'orientation est suivant le plan (002) [1].

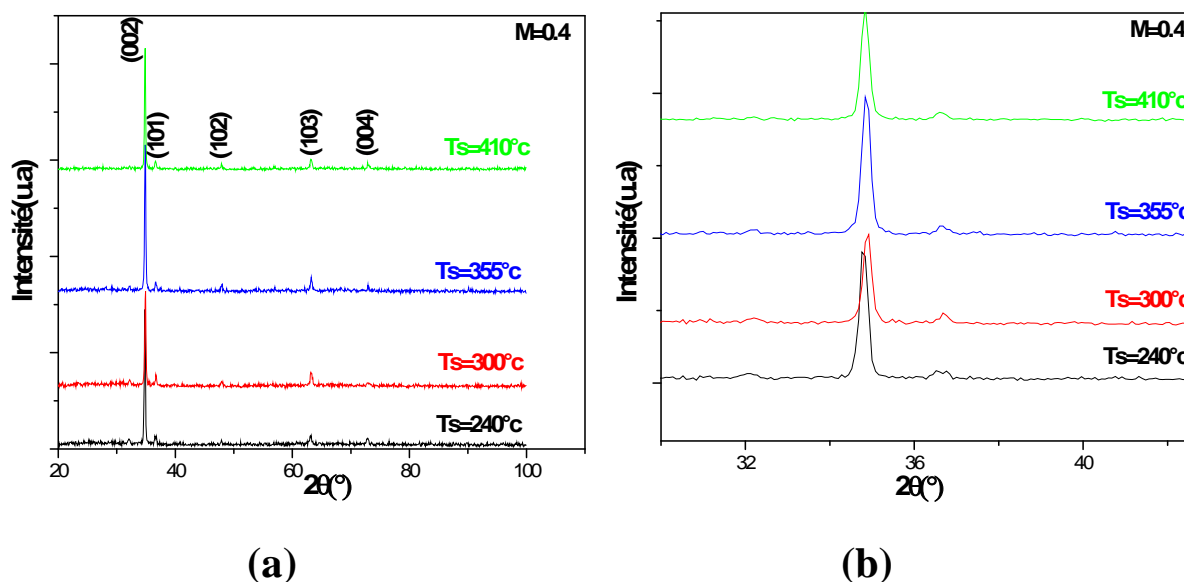


Figure (III-1) : Spectres de diffraction des RX des couches minces de ZnO : a-En fonction de la température du substrat  $T_s$ , b- Déplacement du pic principal en fonction de  $T_s$ .

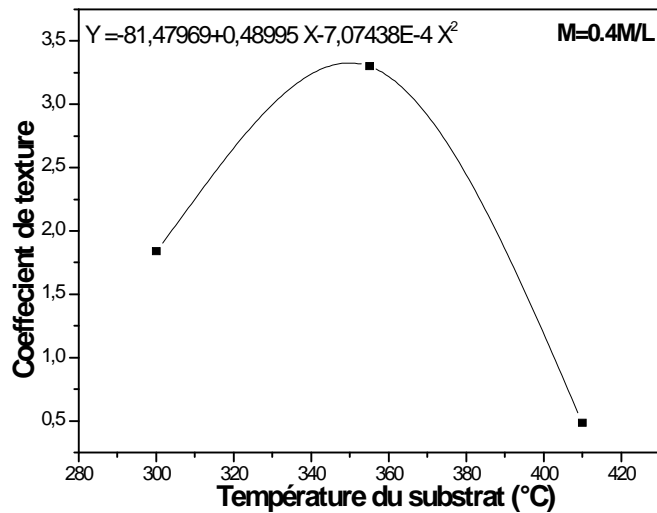


Figure (III-2) : Variation de coefficient de texture en fonction de la température du substrat. Le trait plein représente le fit de la courbe.

Le tableau (III-1) résume la variation des propriétés structurales en fonction de la température du substrat (les angles de diffraction du raie principale, l'intensité, la largeur à mi hauteur de même angle (FWHM), la taille des grains (D), l'épaisseur (e) de nos couches et les paramètres cristallins (a, c)). Les paramètres cristallins ont été déterminés par les deux formules suivantes [2].

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (27)$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (28)$$

[ ] : longueur d'onde du la raie du cuivre.

[°] : angle de diffraction de la raie principal (002).

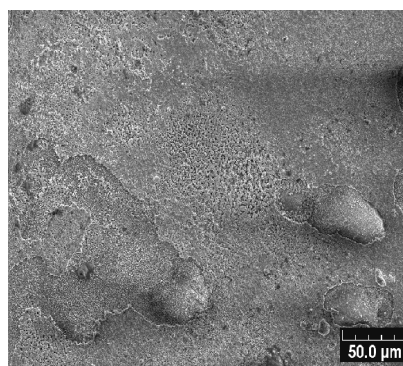
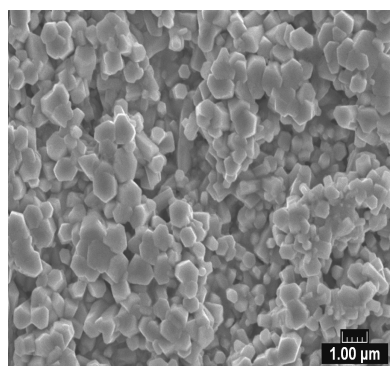
D'après ces résultats, on observe que la taille des grains et l'épaisseur de nos couches diminuent avec l'augmentation de la température.

La diminution de la taille des grains est due à l'évaporation de la solution lorsqu'il la température augmente. **Ondo et al [3]** ont montré que la taille des grains est augmentée avec la température du substrat.

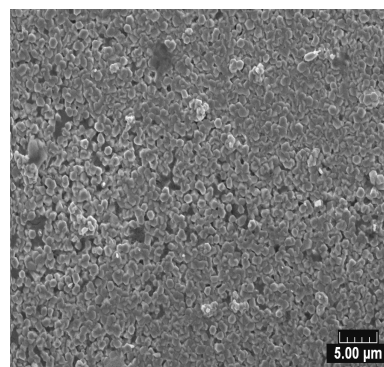
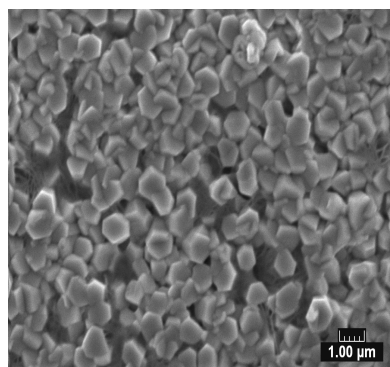
Tan et al [4] ont montré que l'augmentation de la température du substrat est suivie par une diminution de la taille des grains. Le rapport  $c/a$  donne le même résultat théorique [5].

Ts (°C)	2 (°)	Int (u.a)	FHWM	D (nm)	e (μm)	c (nm)	a (nm)	c/a
240	34.60	371.30	0.32	29.044	2.040	0.5180	0.3210	1.613
300	34.92	494.09	0.40	21.064	2.000	0.5134	0.3218	1.595
355	34.84	758.61	0.40	21.060	1.680	0.5145	0.3216	1.599
410	34.84	501.00	0.48	17.507	1.600	0.5145	0.3216	1.599

Tableau (III-1) : Résultats expérimentaux des propriétés structurales des couches minces de ZnO élaborées pour la molarité 0.4M/L en fonction de Ts.



a-Ts=240°C



b-Ts=410°C

Figure (III-3) : Micrographies MEB des couches minces préparées à la température du substrat, a-Ts=240°C, b- Ts=410°C et molarité M=0.4M/L pour deux grossissements.

La figure (III-3) représente des micrographies pour deux grossissements des couches minces de ZnO préparée à la température du substrat  $T_s=240^\circ\text{C}$ ,  $T_s=410^\circ\text{C}$  et la molarité  $M=0.4 \text{ M/L}$ .

D'après la visualisation de nos couches à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), nous constatons qu'elles sont homogènes et recouvrent tout le substrat à la température  $T_s=410^\circ\text{C}$ . On observe aussi que cette couche présente des grains hexagonaux de taille approximativement égale à 740nm, et une diminution du nombre des pores par rapport aux couches élaborées à différentes molarités. La taille des pores est estimée à 280nm.

On constate que la taille des grains visible sur les photos MEB est différente aux valeurs obtenues par Debye Sherrer. Cette différence est due aux incertitudes sur les calculs, et au cours de nos mesure de la taille des grains, nous n'avons pas pris en compte la correction due à l'élargissement d'instrument, car elle est difficile d'obtenir.

D'après quelques auteurs [6] l'observation des particules au microscope électronique à balayage permet uniquement de voir la surface des grains et estimer leur taille moyenne, par contre l'analyse aux rayons X donne la longueur de cohérence des atomes. Cependant, le calcul ne donne une valeur précise que pour des microcristaux de taille comprise entre 25 et 500nm [7 ; 8].

A. LENESTOUR [9] a montré que la taille des grains dépend de la largeur à mi hauteur d'un pic H, ce dernier est la somme de trois contribution  $H_g$ ,  $H_0$ , et  $H_t$  qui sont :

$H_g$  : élargissement du aux micro contraintes résiduelles (généralement négligée).

$H_0$  : élargissement dit instrumental, du à la limite de résolution du diffractomètre.

$H_t$  : élargissement du à la faible taille des cristallites.

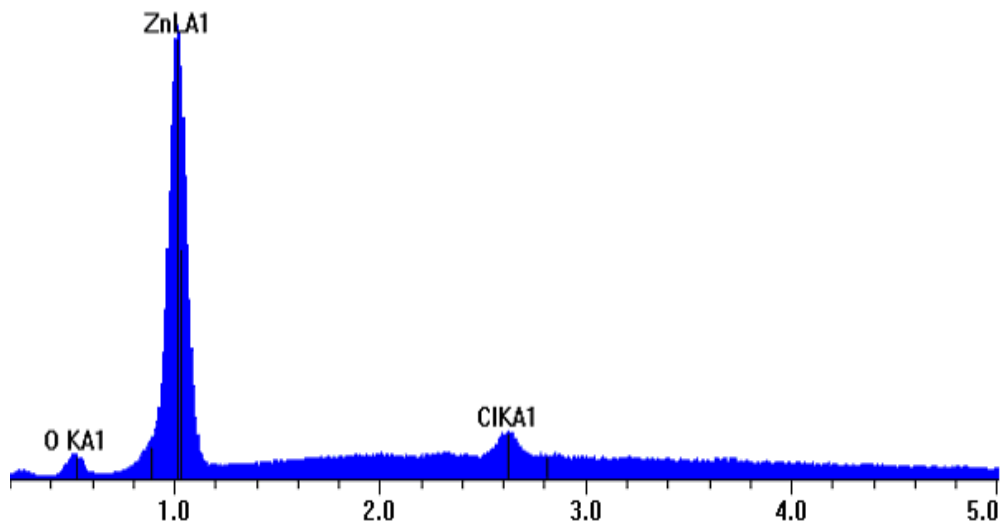
La taille des cristallites obtenue par diffraction des RX permet d'estimer la taille des domaines de cohérence des particules, néanmoins elle ne peut pas être assimilée à la taille des grains.

On présente dans le tableau (III-2), la composition des éléments de deux échantillons de ZnO en fonction de la  $T_s$  pour une molarité de 0.4 M/L. On observe que pour la  $T_s=410^\circ\text{C}$ , les réactions ne sont pas complètes d'où la présence du Cl. La présence de Si est due au substrat de verre

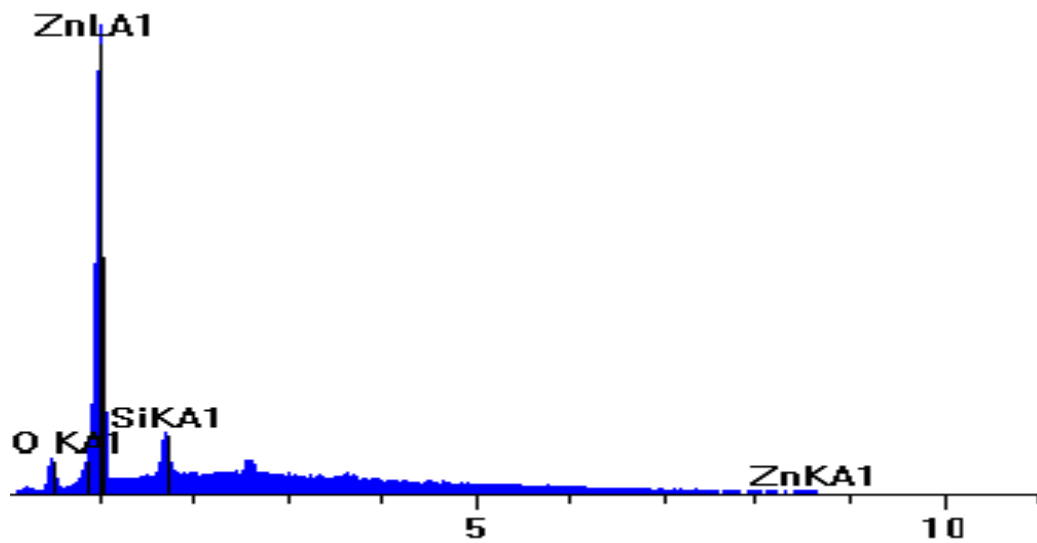
M=0.4M/L						
Température (°C)	élément	Zn	O	Cl	Si	O/Zn
Ts=240	Wt%	82.23	13.57	-	4.20	0.67
	At%	55.77	37.61	-	6.62	
Ts=410	Wt%	85.15	10.13	4.72	-	0.48
	At%	62.95	30.61	6.44	-	

**Tableau (III-2) : Pourcentage atomiques et massiques de la composition chimique des couches minces élaborées à Ts=240°C, Ts=410°C et M=0.4M/L.**

La figure (III-4) montre les raies correspondant aux composées des couches minces. Le spectre EDS, mis en évidence la présence de chaque espèce dans la couche et leur proportion.



M=0.4, Ts=410°C



M=0.4 Ts=240°C

Figure (III-4) : Spectres (EDS) expérimentaux de la composition d'une couche de ZnO élaborée à M=0.4M/L en fonction de la température du substrat.

La vitesse de dépôt (taux de croissance) est déterminée à partir de mesure de l'épaisseur ( $e$ ) de la couche et du temps de dépôt ( $t$ ). On a trouvé qu'il y a une variation du taux de croissance en fonction du paramètre de dépôt.

La variation de taux de croissance en fonction de la température de substrat pour deux concentrations est représentée dans la figure (III-5).

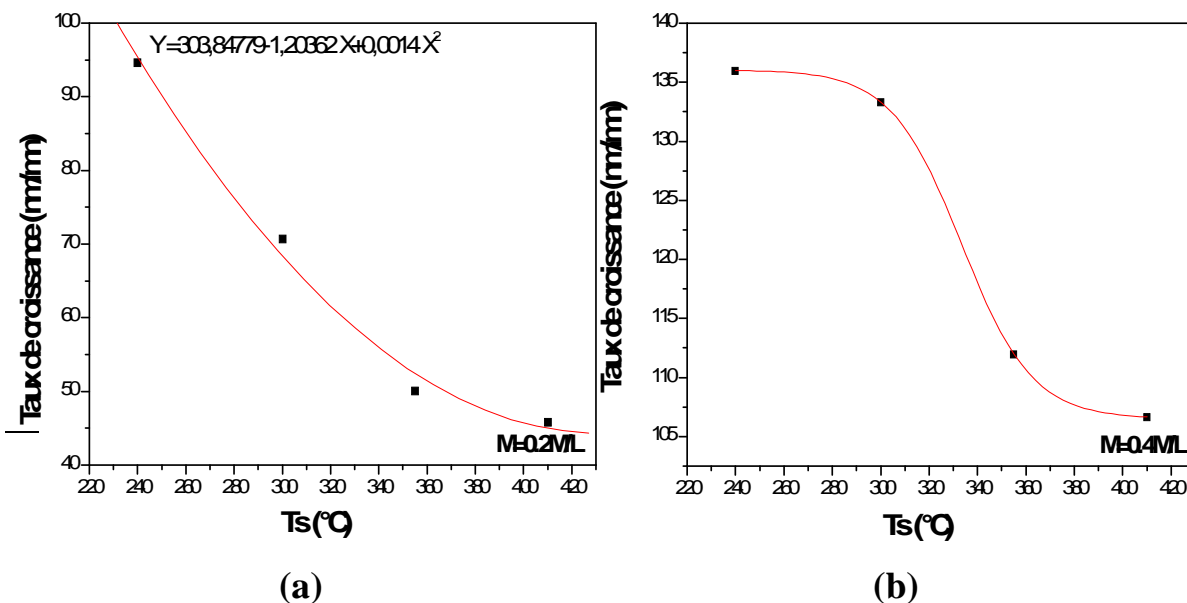


Figure (III-5) : Variation du taux de croissance en fonction de la température du substrat, a-M=0.2M/L, b-M=0.4M/L. Le trait plein représente le fit de la courbe.

## II.1. 2 Sur les propriétés optiques

La figure (III-6) montre l'influence de la température du substrat sur les propriétés optiques des échantillons de ZnO synthétisés à des températures 300°C, 355°C, et 410°C avec une concentration de la solution précurseur de 0.4M/L dans l'intervalle de longueur d'onde 300-1500 nm. La transmission commence à une valeur assez basse pour les échantillons portés à la température du substrat ( $T_s=350^\circ\text{C}$ ) qui est de l'ordre de 53%. Pour  $T_s=410^\circ\text{C}$  la transmission est de l'ordre de 64% **figure (III-6-a)**.

La croissance de la transmission est due à l'accélération de réaction chimique pour former l'oxyde de zinc et donc elle sera complète. Plusieurs éléments qui sont en excès deviennent volatiles par conséquent la couches sera plus transparente.

L'absence des franges d'interférences est du à de la rugosité de la surface de nos couches. Cette rugosité provoque la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface. On peut expliquer aussi la variation de la transmission par une variation de la porosité de nos couches.

La transmission optique correspond à la valeur 380nm. Ceci nous donne le domaine approximatif de la largeur de la bande interdite de notre matériau.

Dans la région de haute transmission on a une faible absorption du matériau, **La figure (III-6-b)** montre la dépendance du coefficient d'absorption à la longueur d'onde.

A partir de la transmission, nous calculons le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon. Pour déterminer l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ), nous avons extrapolé la partie linéaire ( $h\nu$ )<sup>2</sup> en fonction de  $h\nu$  à zéro, sachant que les transitions sont directes dans notre matériau.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) = C$$

$$\implies h\nu = E_g$$

**La figure (III-6-c)** montre la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température du substrat. On observe que le gap  $E_g$  diminue avec l'augmentation de la température du substrat de 3.36 eV à 3.14 eV.

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres chercheurs [4 ; 10].

Certains auteurs montrent que  $E_g$  diminue pour une épaisseur de la couche 1.5  $\mu\text{m}$  (1500nm) malgré l'augmentation de la température du substrat [11].

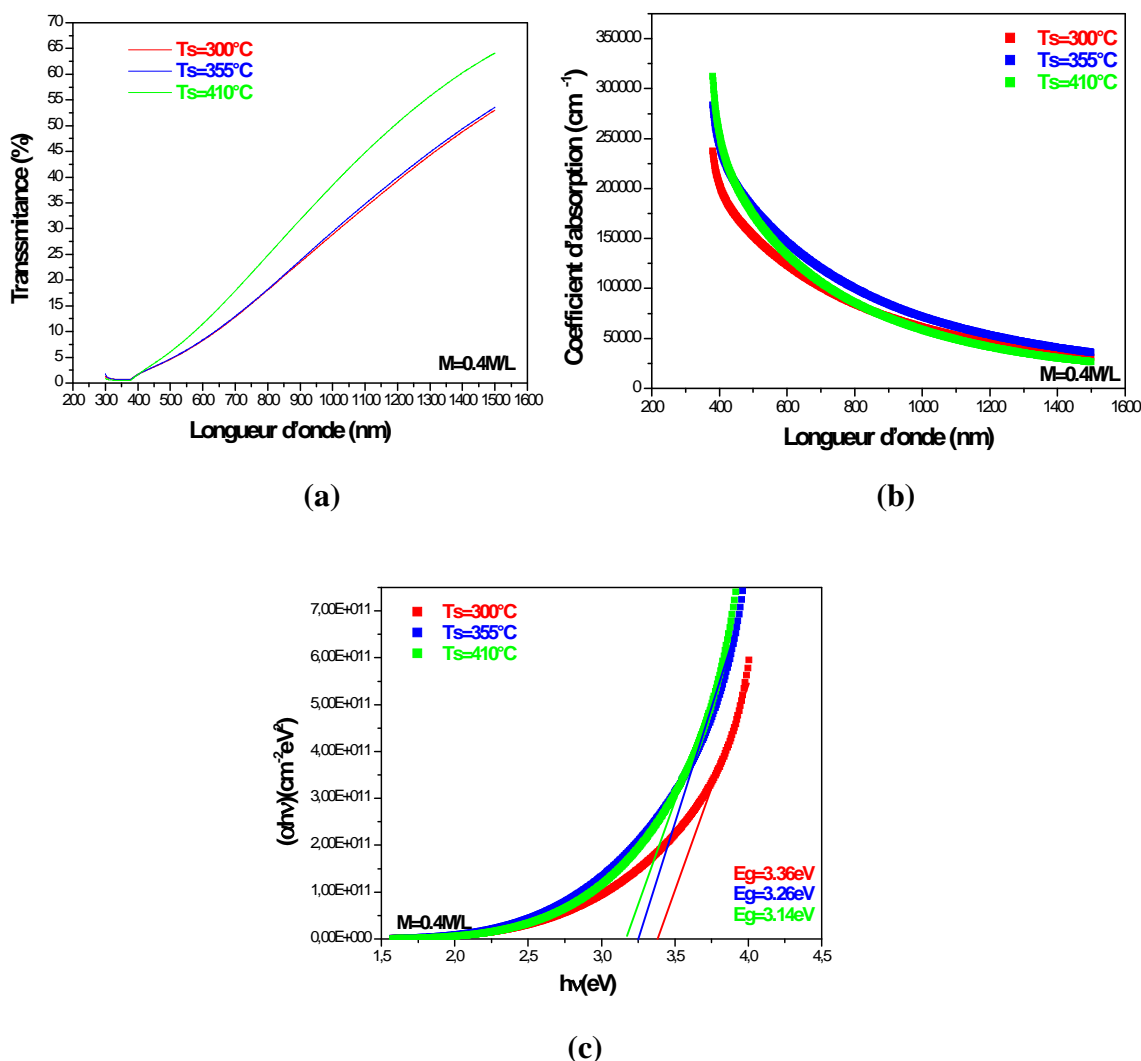


Figure (III-6) : a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite  $E_g$  en fonction de la température du substrat.

### II.1.3 Sur les propriétés électriques

Nous avons effectué des mesures électriques à température ambiante de nos échantillons préparés à quatre températures de substrat différentes :  $240^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $355^\circ\text{C}$  et  $410^\circ\text{C}$  avec une molarité de  $0.2\text{M/L}$  et  $0.4\text{M/L}$ . Les résultats obtenus sont détaillés au tableau (III-3).

On remarque que la résistivité diminue avec la température donc une augmentation de la conductivité, par contre on observe une diminution de cette dernière avec la molarité.

D'après le **tableau (III-3)** l'échantillon M4 est très résistif parce que la valeur de R (la résistance) est très élevée. Pour cela l'instrument utilisé ne peut pas donner la mesure.

Il est à signaler que les composés obtenus par la méthode spray possèdent souvent une forte résistance [12]. Cet inconvénient doit être résolu par une optimisation des paramètres de dépôts. La conductivité généralement pour le ZnO est de  $10^3 (\text{ cm})^{-1}$ .

L'augmentation de la conductivité en fonction de la température du substrat est due à la perturbation des atomes du réseau cristallin donc les électrons sont susceptibles d'être diffusés par cette perturbation et donc conduit d'avantage l'électricité, donc il y a une conductivité importante.

Les résultats obtenus par la molarité 0.2M/L et 0.4M/L à la même température du substrat sont différentes à cause de l'influence de la molarité sur les propriétés électriques, une discussion est présentée au paragraphe (III.2.3).

	Température (°C)	T <sub>1</sub> =240	T <sub>2</sub> =300	T <sub>3</sub> =355	T <sub>4</sub> =410
M2=0.2	R (K )	2.02	1.60	1.09	0.68
	( cm) 10 <sup>-3</sup>	286	169.6	91.6	46.6
	( cm) <sup>-1</sup> 10 <sup>3</sup>	0.00349	0.00589	0.01091	0.02145
M4=0.4	R (K )	Over flow	8.82 10 <sup>3</sup>	3.90	3.55
	( cm) 10 <sup>-3</sup>	-	1764 10 <sup>3</sup>	655	568
	( cm) <sup>-1</sup> 10 <sup>3</sup>	-	0.00056 10 <sup>-3</sup>	0.0015	0.00176

**Tableau (III-3) : Propriétés électriques des films élaborés à deux molarités différentes en fonction de la température du substrat.**

## II.2 L'effet de la concentration de la solution

### II.2.1 Sur les propriétés structurales

Les différentes couches minces de ZnO synthétisée ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les spectres XRD de quatre échantillons préparés à température du substrat égale à 240°C et pour les molarité 0.1M/L, 0.2M/L, 0.3M/L et 0.4M/L ainsi les micrographies SEM de la surface correspondants sont représentées à **la figure (III-7)**.

Les films obtenus présentent une seule phase et cristallisés suivant la structure wurtzite. On remarque l'existence de différents pics et quand la concentration de solution précurseur augmente des pics secondaires de diffraction apparaissent comme le pic (100) pour la molarité M=0.3M/L. On observe aussi que le pic le plus intenses dans les quatre spectres apparaît à un angle de 34.64°, 34.76°, 34.84° et 34.76°.

Le coefficient de texture a été déterminé par la formule (29) de Barret- Massalski [10 ; 13].

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_N I(hkl) / I_0(hkl)} \quad (29)$$

- TC(hkl) : coefficient de texture de les plan (hkl).
- I(hkl) : l'intensité mesurée des plans (hkl).
- I<sub>0</sub>(hkl) : l'intensité d'après la fiche ASTM des plans (hkl).
- N : le nombre des pics de diffractions.

A partir de cette formule on peut calculer le coefficient de texture de nos couches. Ces calculs montrent que nos films ont une orientation préférentielle au plan cristallographique (002). Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée par des autres auteurs [14 ; 15]. Par contre dans le cas du ZnO déposés par spray l'orientation préférentielle de croissance est observée aux plans cristallographiques (100) pour la molarité M=0.4M/L et (002) pour une molarité 0.3M/L [10]. Lokhande et al [16] ont montré que les couches de molarité 0.1M/L sont orientées suivant le plan cristallographique (100). Le plan (002) montre que l'axe c est perpendiculaire au substrat [17].

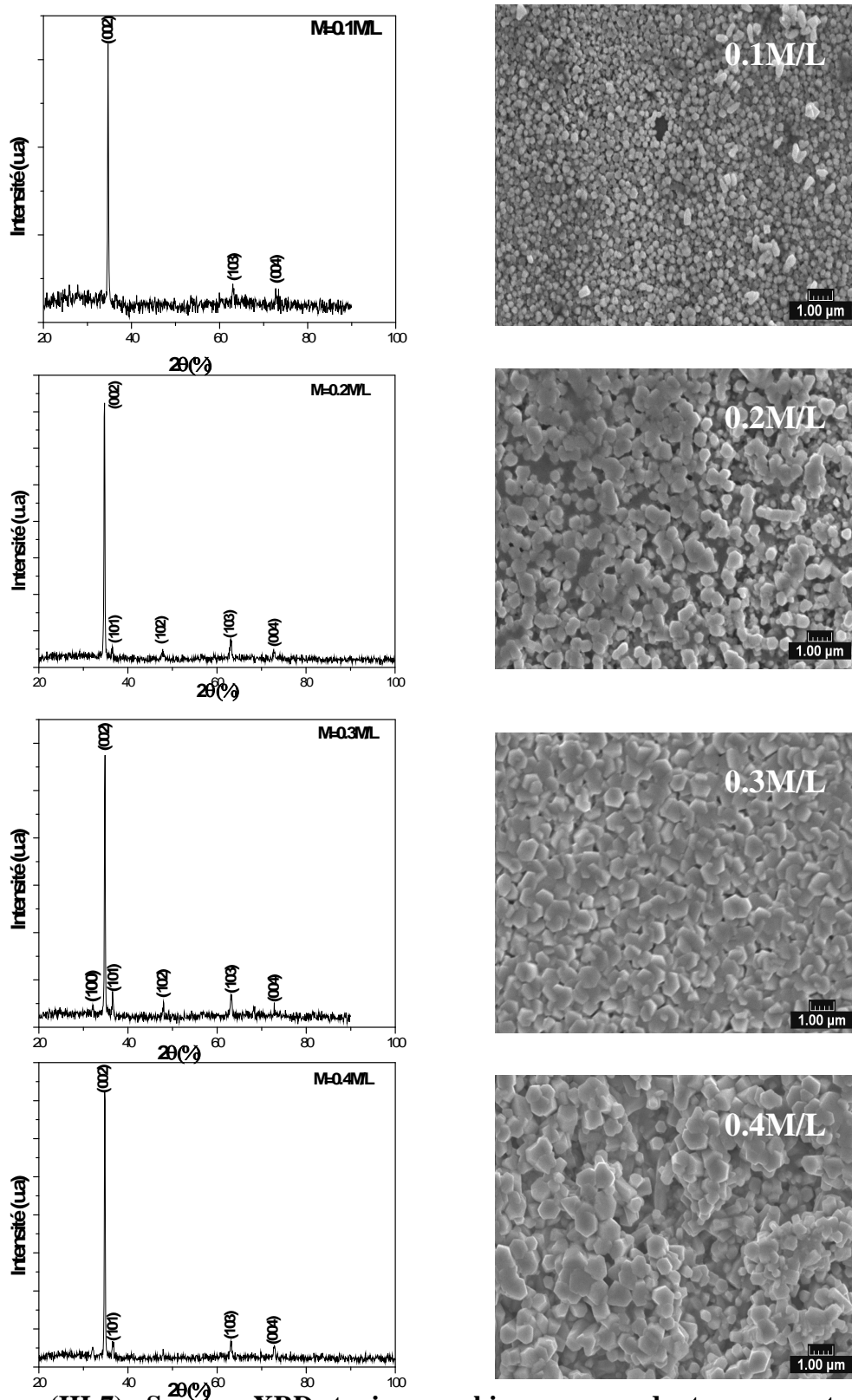


Figure (III-7) : Spectres XRD et micrographies correspondants pour quatre molarités différentes et température du substrat 240°C.

La figure (III-8) met en évidence la variation de TC en fonction de la molarité. On observe une forte orientation de croissance préférentielle à la molarité  $M=0.2$  M/L. Les couches élaborées à cette molarité sont bien cristallisées, Des autres chercheurs montrent que le coefficient de texture augmente avec la molarité ainsi que l'épaisseur [18].

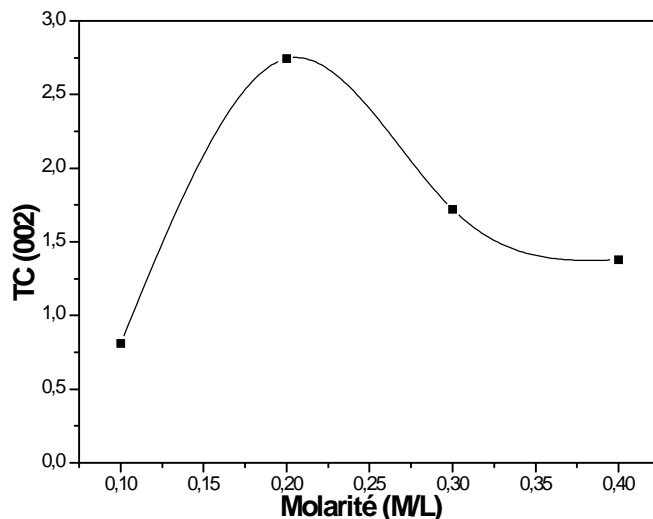
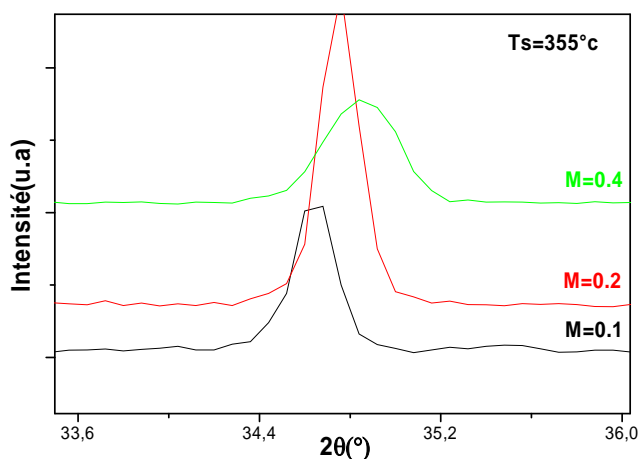


Figure (III-8) : Variation du coefficient de texture en fonction de la molarité

Le calcul des paramètres cristallin par la formule (12) présente une différence entre les valeurs portées dans la littérature et les valeurs de nos échantillons. Cette différence se traduit par le déplacement des différents pics du spectre du diagramme de rayons X.

La figure (III-9) montre le déplacement (shift) du pic de la raie principale des couches élaborées à  $T_s=300^\circ\text{C}$  en fonction de la molarité.

Le décalage du pic principal indique la présence de contraintes de compression dues au possible d'insertion des atomes étrangers dans le réseau cristallin. L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains sont suivies d'une diminution des contraintes. Les calculs des contraintes à partir de la formule (15) montrent que les contraintes diminuent de  $-2.844\text{GP}$ ,  $-4.44\text{GP}$  à  $-10.19\text{GP}$  quant la molarité augmente. Certains chercheurs [1] ont trouvé que les contraintes varient de  $5\text{GPa}$  à  $3\text{GPa}$ .

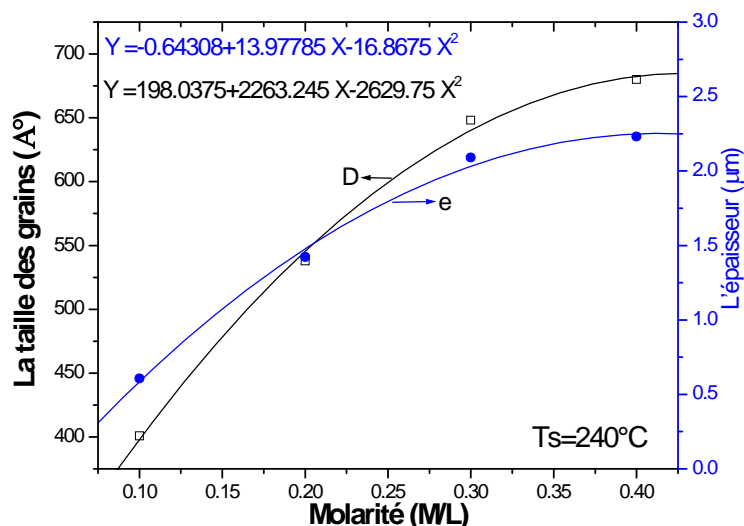


**Figure (III-9) : Spectres XRD du déplacement de la raie principale en fonction de la molarité pour  $T_s=355^\circ\text{C}$ .**

La figure (III-10) montre la variation de la taille des grains et l'épaisseur en fonction de la molarité à partir des calculs avec la formule de Scherrer (14),

D'après cette figure, on remarque que la taille des grains augmente quand la molarité augmente.

Des résultats analogues ont déjà été décrits [14].



**Figure (III-10) : Variation de la taille des grains et l'épaisseur en fonction de la molarité. Le trait plein représente le fit de la courbe.**

Les micrographies des surfaces de quatre échantillons déposées à la température du substrat  $240^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  avec des concentrations de solution 0.1M/L, 0.2M/L, 0.3M/L et 0.4M/L sont présentées à la figure (III-7). On peut observer sur ces micrographies que la surface est couverte par des grains hexagonaux.

La visualisation de la surface de nos couches présente des parties poreuses et presque homogènes sur tout le substrat. D'après la **figure (III-7)** l'échantillon de la molarité M4 est hétérogènes. On observe que la croissance des grains presque à la même position des agglomérats de microparticules, il y a un vide entre les grains qui implique que cette couche (M4) ne recouvre pas le substrat complètement. A partir de ces images on peut aussi estimer la taille des grains. Cette dernière augmente quand la molarité (concentration de solution précurseur) croit de 200nm, 450nm, 680nm et 683nm. L'élargissement des grains diminue la taille des pores.

M (M/L)	2 (°)	Int (u.a)	hkl	d <sub>obs</sub>	d <sub>ASTM</sub>	D <sub>moy</sub> (nm)	e (µm)	a (nm)	c (nm)	c/a
M1=0.1	34.64	318	(002)	2.58	2.60	40.065	0.6053	0.3240	0.5174	1.59
	63	44	(103)	1.47	1.47					
	73.4	38	(004)	1.28	1.30					
M2=0.2	34.76	724	(002)	2.57	2.60	53.774	1.4200	0.3207	0.5157	1.608
	36.52	57	(101)	2.45	2.47					
	47.8	50	(102)	1.90	1.91					
	63.08	77	(103)	1.47	1.47					
	72.76	48	(004)	1.29	1.30					
M3=0.3	32.26	48	(100)	2.77	2.81	64.809	2.0900	0.3190	0.5145	1.612
	34.84	575	(002)	2.57	2.60					
	36.50	76	(101)	2.45	2.47					
	47.96	54	(102)	1.89	1.91					
	63.24	69	(103)	1.46	1.47					
	72.84	52	(004)	1.29	1.30					
M4=0.4	34.76	724	(002)	2.57	2.60	67.999	2.2300	0.3190	0.5157	1.612
	36.76	66	(101)	2.44	2.47					
	63.08	68	(103)	1.47	1.47					
	72.84	56	(004)	1.29	1.30					

**Tableau (III-4) : Résultats expérimentaux des propriétés structurales des couches minces de ZnO élaborées à Ts=240°C en fonction de la molarité.**

L'analyse de la composition chimique par EDS de nos couches montre que le rapport de O/Zn est diminué de 1.14 à 0.58 quand la molarité augmente. Le nombre des atomes de zinc augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution par contre les atomes de l'oxygène et de silicium sont diminués. Ces résultats sont contraires pour la molarité M4. A basse molarité la concentration de Zn dans la solution initiale est faible. L'incorporation de Zn prend seulement une place régulière aux sites dans le réseau cristallin de ZnO. Quand la molarité augmente, la concentration de Zn augmente donc le Zn en excès occupera les sites interstitiels dans le réseau de ZnO. Ces interstices sont gouvernés par la concentration de la solution précurseur.

On observe que l'échantillon de la molarité M1 est stœchiométrique par rapport aux autres molarités parce que les atomes de zinc presque équivalent aux atomes d'oxygène. La présence du Si est due au substrat du verre utilisé ( $\text{SiO}_2$ ) silice. Les résultats obtenus sont détaillés au **tableau (III-5)**.

T=240°C						
Molarité (M/L)	élément	Zn	O	Cl	Si	O/Zn
M1=0.1	Wt%	62.20	19.34	-	11.47	1.14
	At%	39.56	45.18	-	15.26	
M2=0.2	Wt%	86.52	12.81	-	0.67	0.60
	At%	61.62	37.28	-	1.10	
M3=0.3	Wt%	87.22	12.48	-	0.30	0.58
	At%	62.79	36.70	-	0.50	
M4=0.4	Wt%	82.23	13.57	-	4.20	0.67
	At%	55.77	37.61	-	6.62	

**Tableau (III-5) : Pourcentage atomiques et massiques de la composition chimique des couches minces élaborées à T=240°C en fonction de la molarité.**

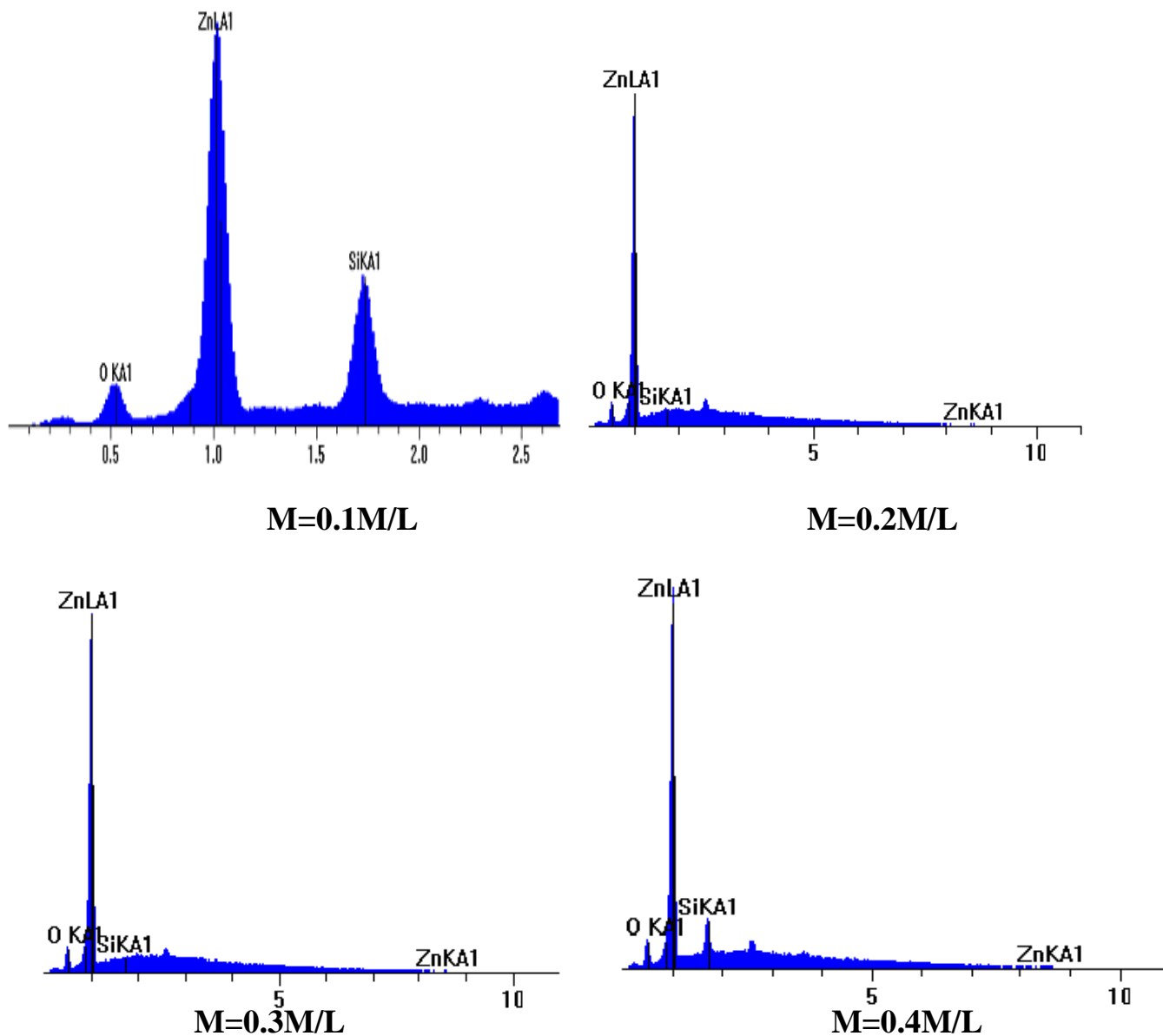
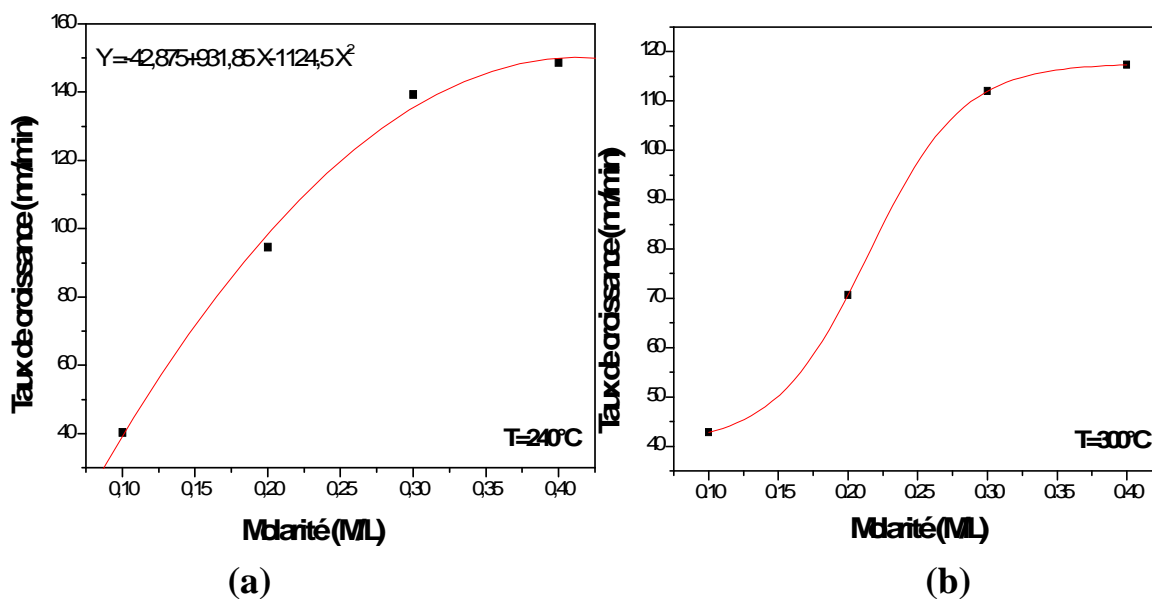


Figure (III-11) : Spectres (EDS) expérimentaux de la composition d'une couche de ZnO élaborée à  $T_s=240^\circ\text{C}$  en fonction de la molarité.

La figure (III-11) montre la variation de l'intensité des raies énergétiques représentative du zinc, oxygène et silicium en fonction de la concentration de la solution précurseur.

La variation de taux de croissance pour les couches minces de ZnO en fonction de la concentration de solution précurseur est montrée à la **figure (III-12)**. On remarque que le taux de croissance augmente avec la molarité, cette augmentation est gouvernée uniquement par les espèces contenues dans le zinc (Zn).

Le film de ZnO croît par adsorption continue suivie par réaction des espèces contenues dans le Zn avec les molécules de l'eau adsorbée à la surface. Ce type d'augmentation a été observé par [19]. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres auteurs [10; 16].



**Figure (III-12) : Variation de taux de croissance en fonction de la molarité, a- T=240°C, b-T=300°C. Le trait plein représente le fit de la courbe.**

## II.2.2 Sur les propriétés optiques

La **figure (III-13)** a montré la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 900nm pour des films élaborés à une température du substrat de 240°C à différentes molarités.

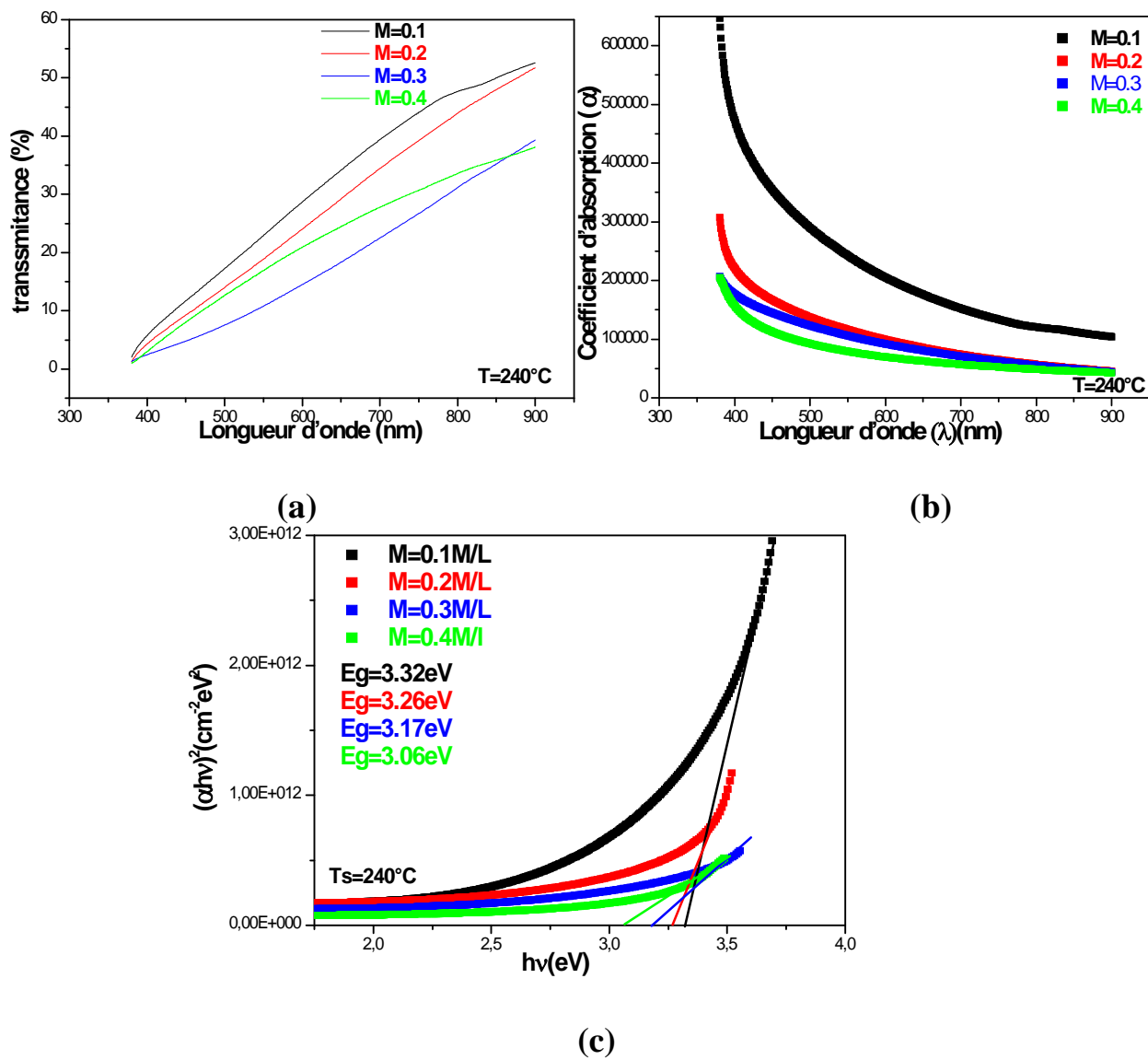


Figure (III-13) : a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) pour des films élaborés par quatre molarités différentes et  $T_s = 240^\circ\text{C}$ .

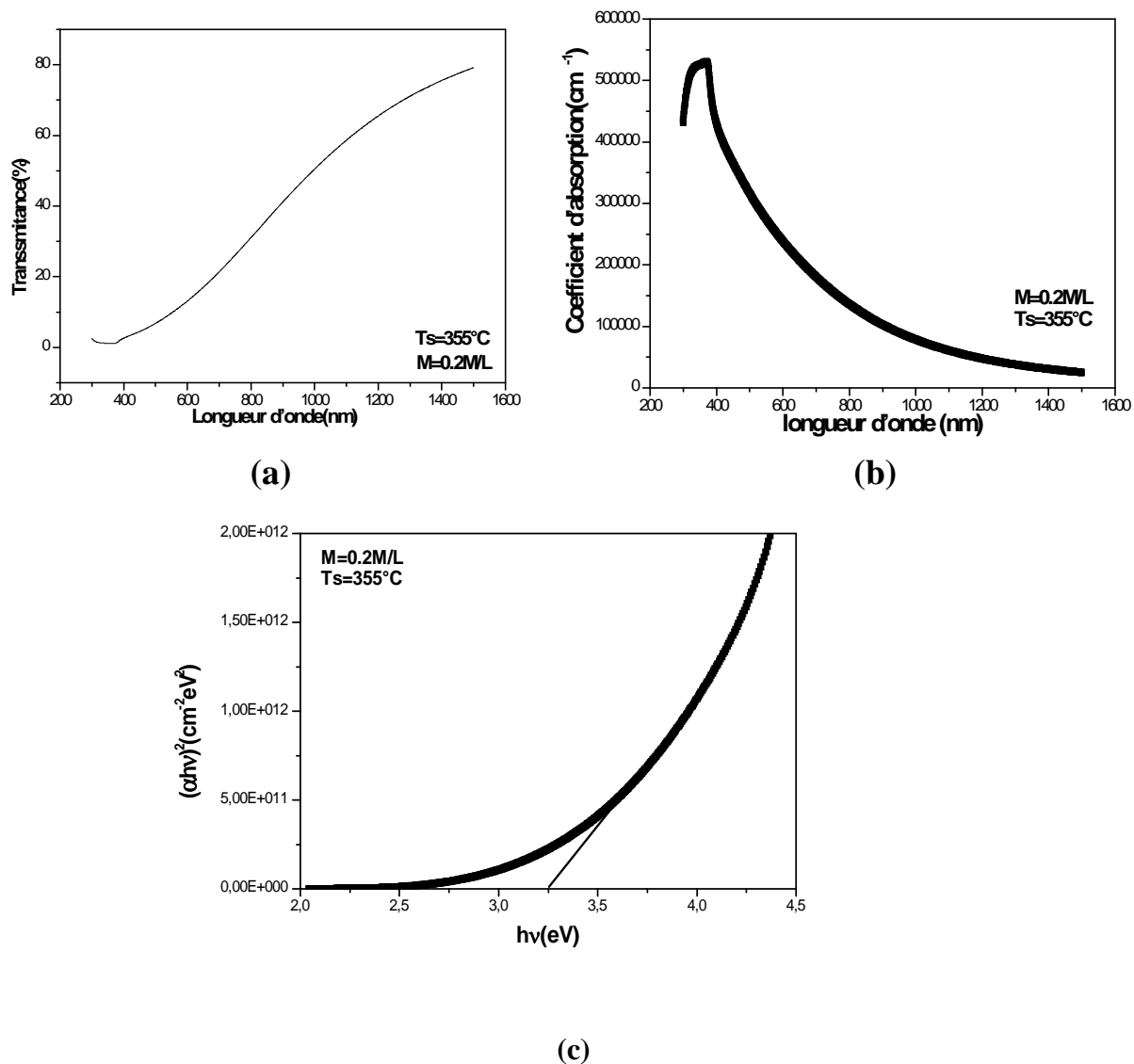


Figure (III-14) : a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) pour des films élaborés à une molarité 0.2M/L et  $T_s=355^\circ\text{C}$ .

D'après la **figure (III-13-a)** on observe que nos couches possèdent une faible transmission et les courbes sont presque droites ce qui signifie que le substrat de verre n'est pas recouvert uniformément de ZnO au début de croissance de celui-ci. Cette explication confirme la présence d'une période de **couvaison**, pendant laquelle le ZnO ne recouvre pas la surface du substrat mais se regroupe à la même position. Ceci peut être montré à l'image MEB de  $M=0.4$  M/L de la **figure (III-7)**. La transmission est inversement proportionnelle avec la molarité. D'après **Pawar et al [10]** la transmission est de l'ordre 85% que pour des couches élaborées par spray à  $T_s=450^\circ\text{C}$  et une variation de molarité de 0.1 à 0.7M/l obtenues à partir d'une solution d'acétate de zinc.

Quand la concentration de la solution précurseur augmente, le nombre des molécules augmente et la couche devient épaisse donc la transmission de la couche diminue, et aussi le pouvoir de diffusion de la lumière des couches de ZnO augmente avec leur épaisseur.

L'épaisseur de la couche de molarité 0.1 est de l'ordre de 605.3 nm mais possède une faible coefficient de transmission. Cette valeur est due à l'absorption par les porteurs libres dans ce cas des électrons.

D'après certains chercheurs, la transmission dans les couches poreuses diminue dans la gamme de visible, par contre les couches denses ont une meilleure transparence [18]. La porosité dans nos couches influe largement sur les propriétés électrique et optique, faisant chuter la conductivité et la transmission du matériau.

La **figure (III-13-b)** représente la variation de coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. L'estimation des valeurs de la largeur de gap optique de nos couches sont représentées dans la **figure (III-13-c)**. On remarque que ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la molarité. L'élargissement de gap optique d'après [20] est dû à la concentration de porteur de charge

Les propriétés optiques de nos films sont sensibles à la variation de la molarité. On observe que la transmission est de l'ordre 79% pour une concentration du solution de  $M=0.2\text{M/L}$  et une température du substrat  $T_s=355^\circ\text{C}$ . Cette couche possède une forte absorption à longueur d'onde inférieure de 350 nm, l'énergie de gap est estimé à 3.26 eV. Ces résultats sont rapportés dans la **figure (III-14)**, la valeur de la largeur du gap optique est en bon accord avec la valeur portée dans la littérature [21].

### II.2.3 Sur les propriétés électriques

Nous avons présentés dans le **tableau (III-6)** quelques propriétés électriques de nos couches de ZnO. On remarque que la résistivité est proportionnelle avec la molarité. L'augmentation de la résistivité est due à la microstructure de nos couches c'est-à-dire l'état de surface de la couche n'est pas uniforme. Quand la molarité augmente le nombre des particules augmente et la couche devienne plus rugueuse. L'existence des pores dans la couche peuvent aussi limités le phénomène de transport donc une diminution de la conductivité.

On peut noter que les atomes étrangers au réseau initial du matériau de base ou des impuretés peuvent influencer sur la résistivité de diverses manières, comme l'apparition du silicium et du chlore dans la composition des couches.

T=240°C			
Molarité (M/L)	R (K )	( cm) 10 <sup>-3</sup>	( cm) <sup>-1</sup> 10 <sup>3</sup>
M1=0.1	1.37	82.8	0.01136
M2=0.2	2.02	286	0.00349
M3=0.3	3.31	691	0.00144
M4=0.4	Over flow	-	-

**Tableau (III-6) : Propriétés électriques des films élaborés à quatre molarités différentes et température du substrat 240°C.**

La **figure (III-15)** montre la variation de la résistivité et de la conductivité en fonction de la molarité.

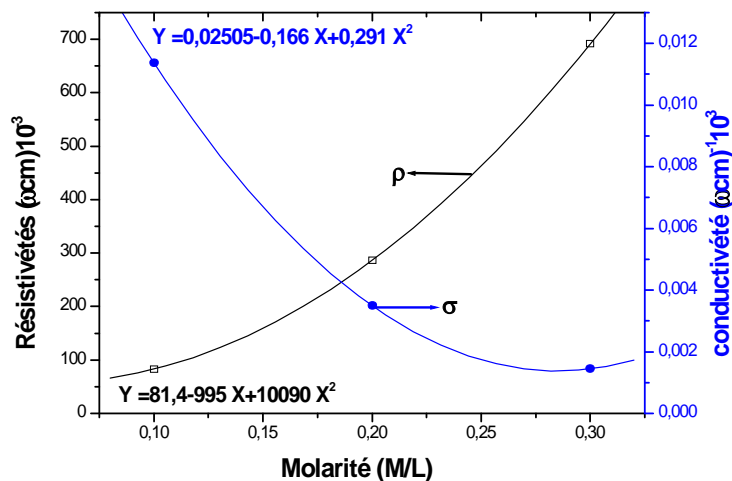


Figure (III-15) : Variation de la résistivité et la conductivité en fonction de la molarité. Le trait plein représente le fit de la courbe.

### II.3 L'effet du traitement thermique

Nos couches sont déposées sur des substrats en verre et recuites à la température égale à 320°C pendant 1 heure.

#### II.3.1 Sur les propriétés structurales

L'ensemble des couches synthétisées présentes un diagramme de RX compatibles avec la structure wurtzite **figure (III-16)**. A partir de ces spectres, nous remarquons que les résultats de diffraction de rayons X confirment bien l'observation des couches par MEB comme le montre **la figure (III-17)**.

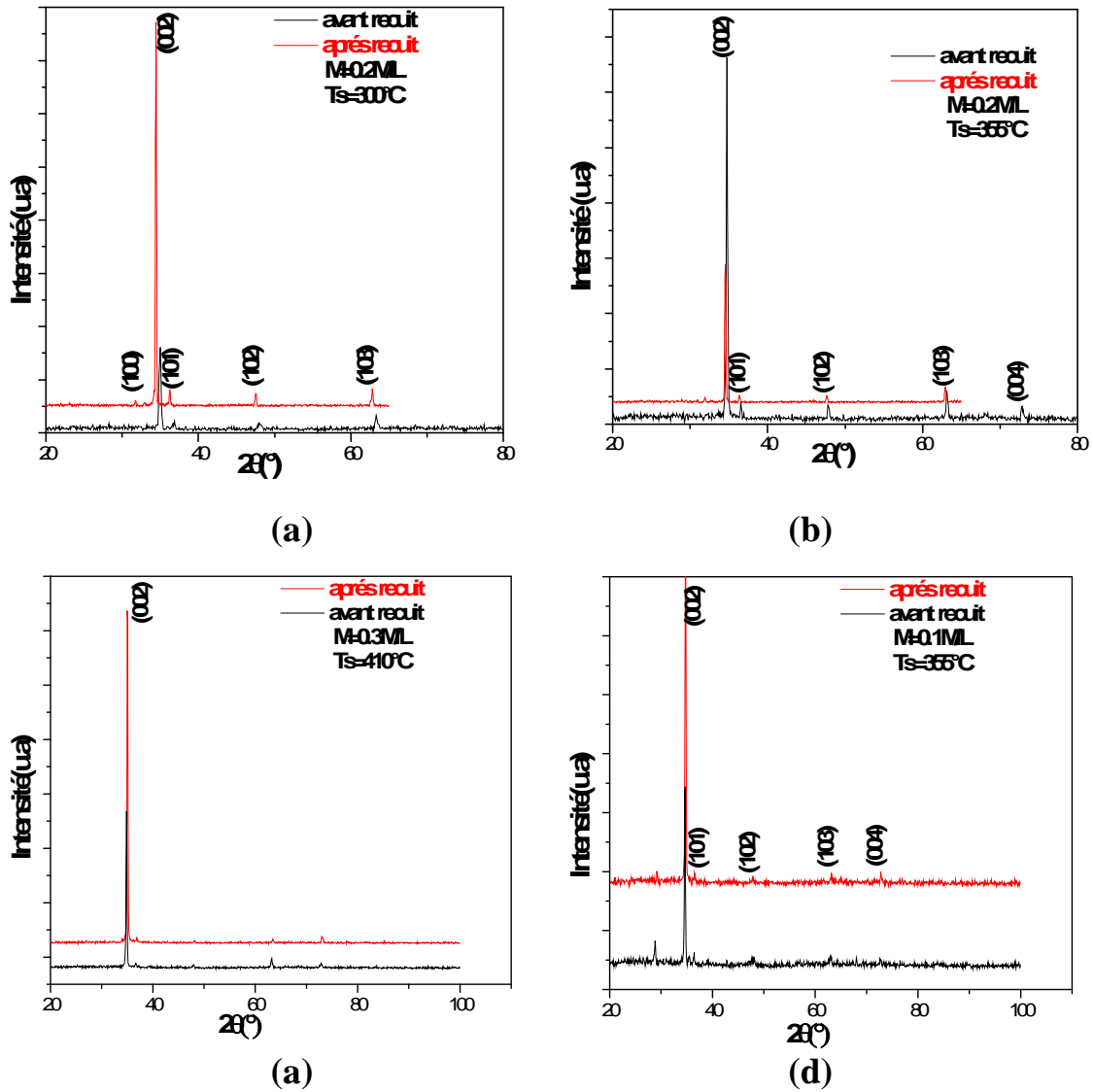


Figure (III-16) : Spectres XRD des films élaborés a- $M=0.2\text{M/L}$  et  $T_s=300^\circ\text{C}$ , b-  $M=0.2\text{M/L}$  et  $T_s=355^\circ\text{C}$ , c-  $M=0.2\text{M/L}$  et  $T=410^\circ\text{C}$ , d-  $M=0.1\text{M/L}$  et  $T=355^\circ\text{C}$  avant et après recuit.

Il est à noter que les micrographies des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique et spray subissant à un traitement thermique possèdent une forme colonnaire [1; 22].

M=0.2M/L				
Ts (°C)	Avant recuit		Après recuit	
	hkl	TC (hkl)	hkl	TC (hkl)
300	(002)	2.51	(100)	0.049
	(101)	0.15	(002)	4.54
	(102)	0.56	(101)	0.07
	(103)	0.76	(102)	0.25
			(103)	0.08
355	(002)	2.33	(100)	0.063
	(101)	0.06	(002)	3.83
	(102)	0.232	(101)	0.08
	(103)	0.322	(102)	0.36
	(004)	2.05	(103)	0.65

**Tableau (III-7) : Variation du coefficient de texture des films avant et après recuit élaborés aux températures Ts=300°C et Ts=355°C et M=0.2M/L**

Le tableau (III-9) montre la variation du coefficient de texture des couches minces élaborées à deux température différentes Ts=300°C et Ts=355°C et à une concentration de la solution précurseur M=0.2M/L avant et après recuit. La valeur de coefficient de texture du plan (002) est la plus grande que les autres plans cristallographiques. On constate que TC augmente après recuit ce qui implique que ces couches possèdent une forte orientation préférentielle suivant le plan cristallographique (002). Les couches recuites sont mieux texturées que les films non recuits.

A. Drici et al [23] ont trouvé que les films de ZnO élaborés par la technique bain chimique (CBD) s'orientent suivant la raie (011) après un traitement thermique à 300°C pendant une demi heure change cette orientation vers la raie (101).

Le tableau (III-8) représente les résultats expérimentaux des propriétés structurales des couches avant et après recuit, on observe que la taille des grains augmente en fonction du traitement thermique.

D'après certains chercheurs [24] le traitement thermique donne une énergie qui perturbe les atomes. Ces atomes occupent des positions dans le réseau cristallin et donc augmente la cristallinité et du la taille des grains [16].

Ts (°C)	Ts (°C)	2 (°)	Int (u.a)	hkl	d <sub>obs</sub>	d <sub>ASTM</sub>	D <sub>moy</sub> (nm)	a (nm)	c (nm)	c/a
300	Avant recuit	35	322	(002)	2.56	2.60	29.075	0.3160	0.5170	1.630
		36.84	44	(101)	2.43	2.47				
		47.96	38	(102)	1.89	1.91				
		63.32	65	(103)	1.46	1.47				
	Après recuit	31.78	21	(100)	2.81	2.81	48.386	0.3240	0.5200	1.600
		34.45	1445	(002)	2.60	2.60				
		36.28	56	(101)	2.47	2.47				
		47.59	42	(102)	1.90	1.91				
		62.98	17	(103)	1.47	1.47				
355	Avant recuit	34.76	1326	(002)	2.57	2.60	36.320	0.3220	0.5157	1.605
		36.52	78.01	(101)	2.45	2.47				
		47.8	69.01	(102)	1.90	1.91				
		63.16	121.01	(103)	1.47	1.47				
		73	53	(004)	1.29	1.30				
	Après recuit	31.80	11	(100)	2.81	2.81	48.398	0.3226	0.5189	1.608
		34.54	501	(002)	2.59	2.60				
		36.40	24	(101)	2.46	2.47				
		47.62	25	(102)	1.71	1.91				
		62.92	57	(103)	1.32	1.47				

Tableau (III-8) : Les effets du traitement thermique sur les propriétés structurales des couches minces de ZnO élaborées à la molarité 0.2M/l.

Les micrographies par MEB des films de ZnO préparés à  $T_s=300^\circ\text{C}$ ,  $T_s=355^\circ\text{C}$  et molarité  $M=0.2\text{M/L}$  après traitement thermique à l'air ambiant sont présentées dans la figure (III-17). D'après cette figure, on observe que les particules sont sous formes hexagonales. La surface est poreuse, la taille des grains est environ  $1\mu\text{m}$  pour les couches élaborées à  $T_s=300^\circ\text{C}$  tandis que la taille des pores est estimée à  $350\text{ nm}$ . Pour les films élaborés à  $T_s=355^\circ\text{C}$ , la taille des grains est environ  $850\text{nm}$  et la taille des pores est de  $210\text{nm}$ .

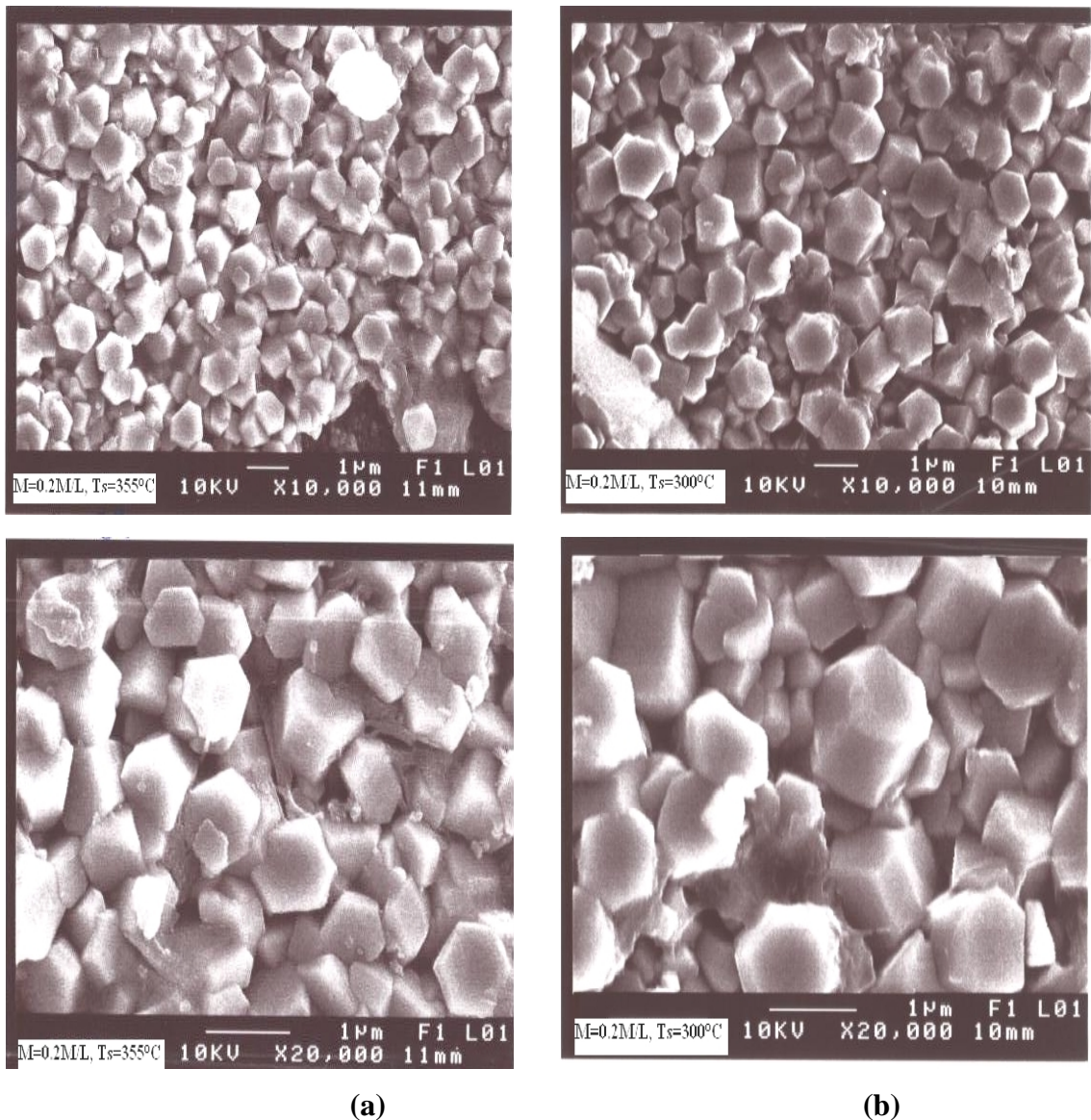


Figure (III-17) : Micrographies SEM des couches minces de ZnO après traitement thermique, a-  $M=0.2\text{M/L}$ ,  $T_s=355^\circ\text{C}$ , b-  $M=0.2\text{M/L}$ ,  $T_s=300^\circ\text{C}$  pour deux grossissements.

Les rayons X permettent aussi de déterminer les contraintes par une analyse par rapport à la position de la raie (002).

La réorganisation des atomes pour occuper au mieux l'espace disponible conduit à la formation de deux types de contraintes : contraintes en compression dans le film parallèlement au substrat et contraintes thermiques dues à la différence du coefficient de dilatation entre le substrat et la couche qui sont liées aussi au refroidissement de l'échantillon, de la température de recuit jusqu'à la température ambiante. L'origine de ces contraintes est basée sur des défauts des empilements cristallographiques. Les calculs de ces contraintes sont représentés dans le **tableau (III-9)**.

Contraintes (GPa)	Avant recuit	Après recuit
M=0.2M/L, Ts=300°C	-3.210	-0.493
M=0.2M/L, Ts=355°C	-3.970	-1.450

**Tableau (III-9) : Les contraintes des films élaborés à Ts= 300°C, Ts=355°C et molarité 0.2M/L avant et après recuit.**

Le **tableau (III-10)** montre le pourcentage atomique et du poids des éléments constituant nos couches, qui sont élaborées aux températures du substrat 300°C, et 355°C avec une molarité de 0.2M/L. Nos couches ont subi un traitement thermique à la température T=320°C pendant 1h.

On observe que les couches obtenues après recuit sont stoechiométriques, le nombre des atomes de zinc est équivalent au nombre des atomes d'oxygène.

Nous avons observé que les couches réalisées à température Ts=355°C avant recuit avaient beaucoup de chlore (10.44%). Cette valeur sera diminuée après recuit (1.48%-1.53%) à Ts=300°C, Ts=355°C. On peut noter que la réaction chimique est presque complète dans ce cas.

Ts (°C)	M=0.2M/L	Avant recuit				Après recuit			
		élément	Wt%	At%	O/Zn	Line	Wt%	At%	O/Zn
Ts=300	Zn	58.75	45.33	1.46	L	65.72	49.43	0.97	L
	O	16.49	51.98		K	15.72	48.31		K
	Cl	1.29	1.84		K	1.07	1.48		K
	Si	0.46	0.83		K	0.43	0.75		K
Ts=355	Zn	57.50	38.57	1.31	L	64.05	49.56	0.009	L
	O	18.46	50.60		K	15.10	47.74		K
	Cl	8.44	10.44		K	1.08	1.53		K
	Si	0.12	0.19		K	0.65	1.17		K

**Tableau (III-10) : La composition chimique des couches minces élaborées à Ts=300°C, Ts=355°C et M=0.2M/L avant et après recuit.**

### II.3. 2 Sur les propriétés optiques

La figure (III-18-a) montre la variation de la transmission en fonction de la température du substrat (Ts=300°C, Ts=355°C) et à la molarité (M=0.2M/l) des échantillons recuites pendant 1h à température 320°C. Les films obtenus à Ts=355 possèdent une transparence de l'ordre de 90%. Cette valeur est équivalente à la valeur rapportée dans la littérature [14, 15 ; 16 ; 25; 26].

La figure (III-18-c) illustre la largeur de la bande interdite après recuit. D'après cette figure on peut estimer la largeur de la bande interdite, qui est croit avec la température du substrat. On peut expliquer cette augmentation par l'introduction des porteurs de charge en excès dans les couches de ZnO qui remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction. La dépendance de l'élargissement du gap optique avec la concentration des porteurs de charge est décrit par la formule (30) selon la théorie de "Burstein-Moss" [27; 28].

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8em^*} \left( \frac{3N \cdot 10^6}{\pi} \right)^{2/3} \quad (30)$$

- $E_g$  [eV] : élargissement du gap optique.
- $h$  [j.s] : constante de Planck.
- $N$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] : concentration de porteurs de charge.
- $e$  : charge de l'électron.
- $m^*$  : masse effective de l'électron.

Guojia et al [29] ont montré que la transmission est de l'ordre de  $>90\%$  pour les oxydes transparents conducteurs.

Liu et al [30] ont trouvé qu'après un traitement thermique la transmission augmente.

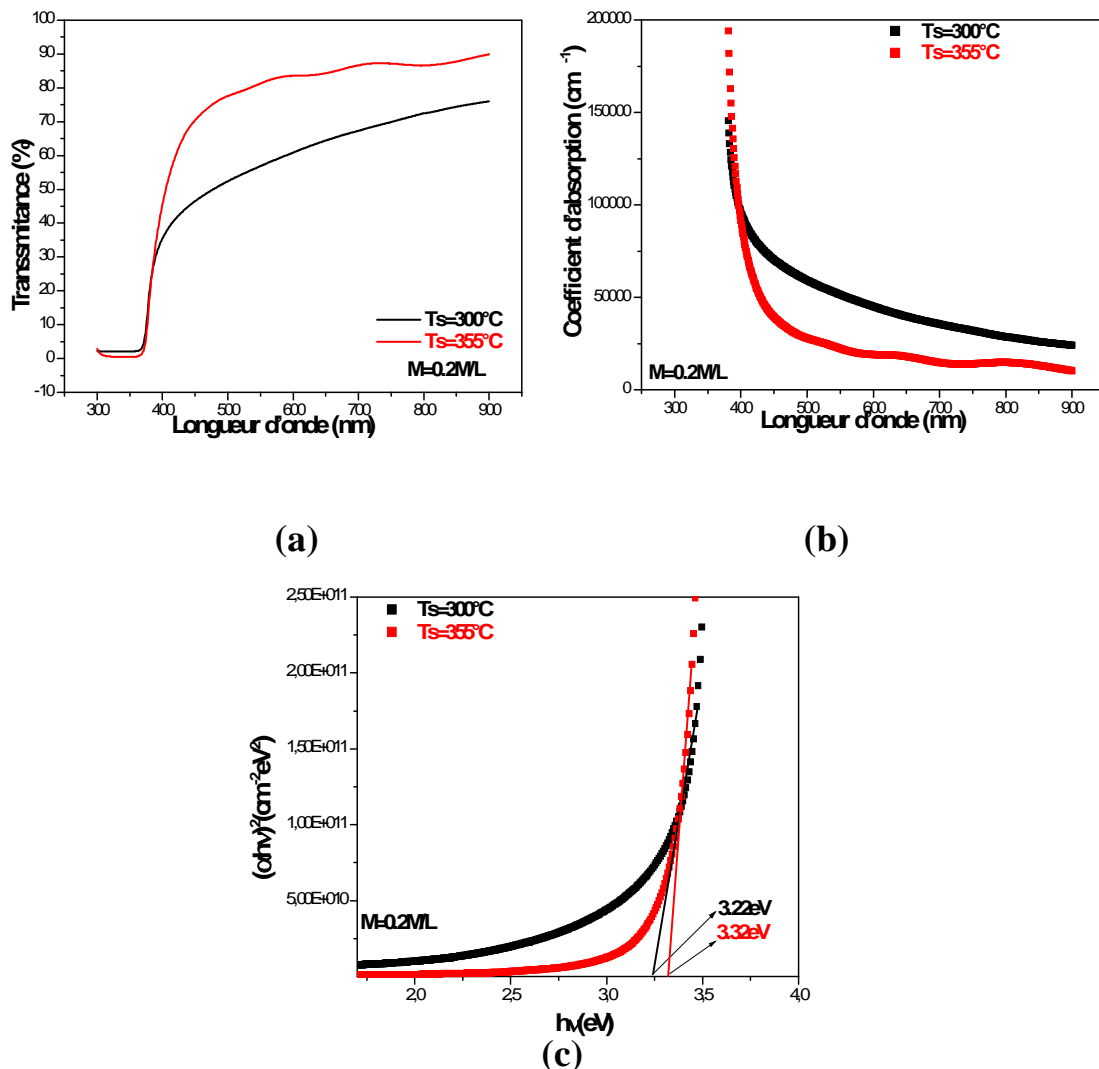


Figure (III-18) : a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) pour des couches minces élaborées à une molarité 0.2M/L et  $T_{s1}=300^\circ\text{C}$ ,  $T_{s2}=355^\circ\text{C}$  après recuit.

La figure (III-19-a) représente la variation de la transmission en fonction du traitement thermique des couches élaborées à la température 240°C et à la concentration de la solution précurseur de 0.2M/L

Les films obtenus après recuit sont plus au moins transparents que les films obtenus avant recuit. On observe que la transmission augmente de 52% avant recuit à 58% après recuit. Ces valeurs comparées aux valeurs de la transmission de la figure (III-18) sont très faibles. L'augmentation de la transmission suivie par une diminution de l'absorption figure (III-19-b).

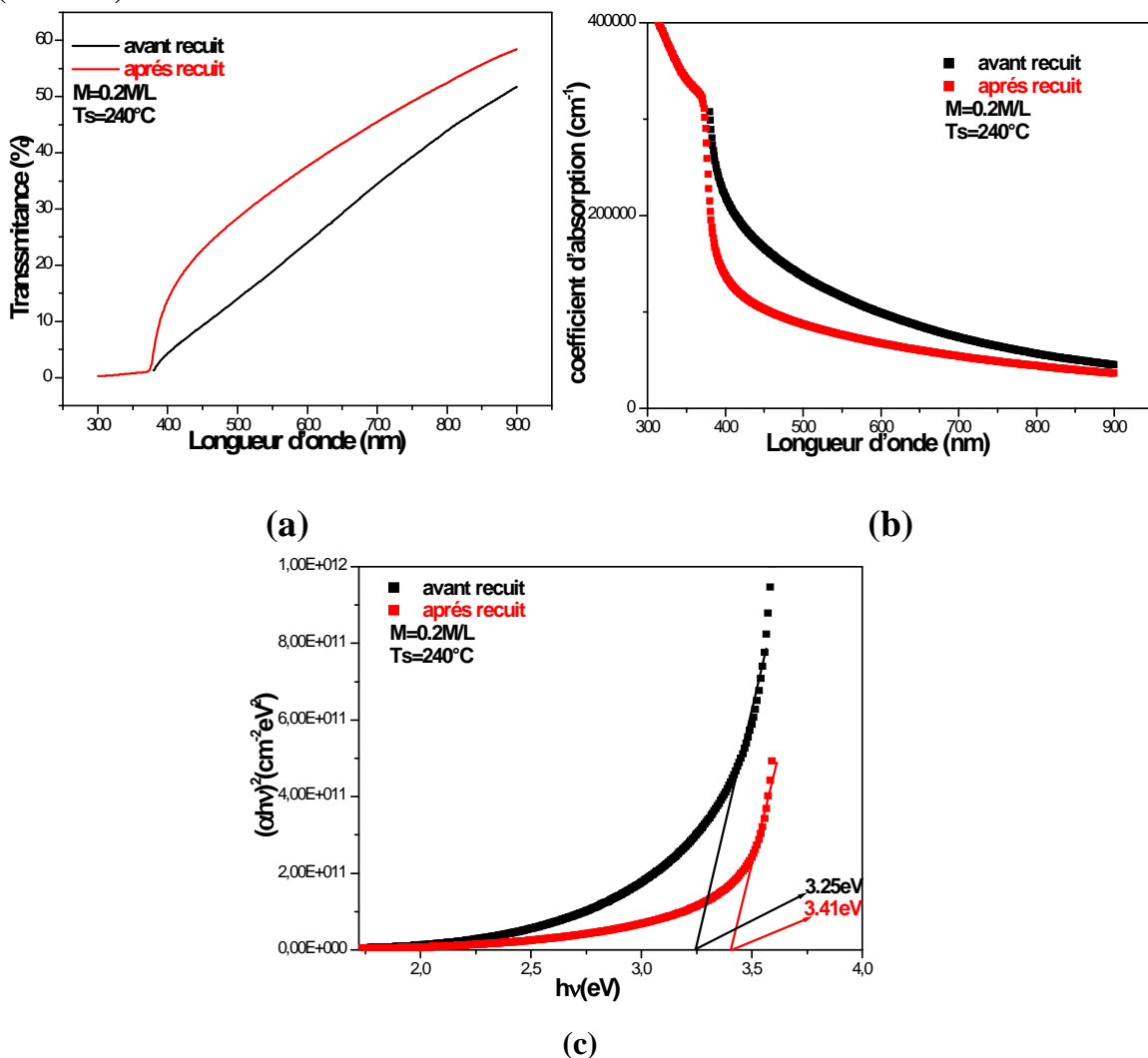


Figure (III-19) : a- Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, b- Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, c- Estimation de la largeur de la bande interdite (Eg) pour des couches élaborées à Ts=240°C et la molarité 0.2M/L avant et après recuit.

La variation de la largeur de la bande interdite est portée sur **la figure (III-19-c)**. On remarque d'après cette figure que le gap à  $T_s=240^\circ\text{C}$  après recuit est de l'ordre de 3.41eV. Cet élargissement de la bande interdite est dû à l'incorporation des atomes d'oxygène dans le réseau de ZnO au cours de traitement thermique.

### II.3.3 Sur les propriétés électriques

Le **tableau (III-11)** présente des résultats expérimentaux des couches minces de ZnO préparées à la température  $T_s=240^\circ\text{C}$  et molarité  $M=0.2\text{M/L}$  et  $M0.3\text{M/L}$ . Après l'élaboration, nos couches ont subi à un traitement thermique à la température  $T=320^\circ\text{C}$  pendant 1h.

D'après le **tableau (III-11)** on peut constater que les couches recuites possèdent une conductivité supérieure aux couches non recuites. En effet lorsqu'on chauffe nos films (recuits) certaines liaisons peuvent être rompues et les électrons libérés deviennent mobiles dans le réseau cristallin. Ces électrons peuvent être accélérés avec une augmentation de la conductivité électrique. Notons que les mesures électriques ont été effectuées à  $T$  ambiante.

	Avant recuit			Après recuit		
	R (K )	( cm) $10^{-3}$	( cm) <sup>-1</sup> $10^3$	R (K )	( cm) $10^{-3}$	( cm) <sup>-1</sup> $10^3$
M=0.2 T=240°C	2.02	286	0.003	1.09	154	0.006
M=0.3 T=240°C	3.31	691	0.001	1.61	336	0.003

**Tableau (III-11) : Propriétés électriques des films élaborés à deux molarités différentes et température du substrat 240°C avant et après recuit.**

Le **tableau (III-12)** résume l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces déposées par spray au niveau de notre laboratoire.

Paramètres de dépôt	D (nm)	e (nm)	T <sub>d</sub> (nm/min)	T (%)	E <sub>g</sub> (eV)	( cm)	( cm) <sup>-1</sup>
M (M/L)	↗	↗	↗	↗	↘	↘	↗
Ts (°C)	↗	↘	↘	↘	↗	↘	↗
recuit	↗	→	→	↗	↗	↘	↗

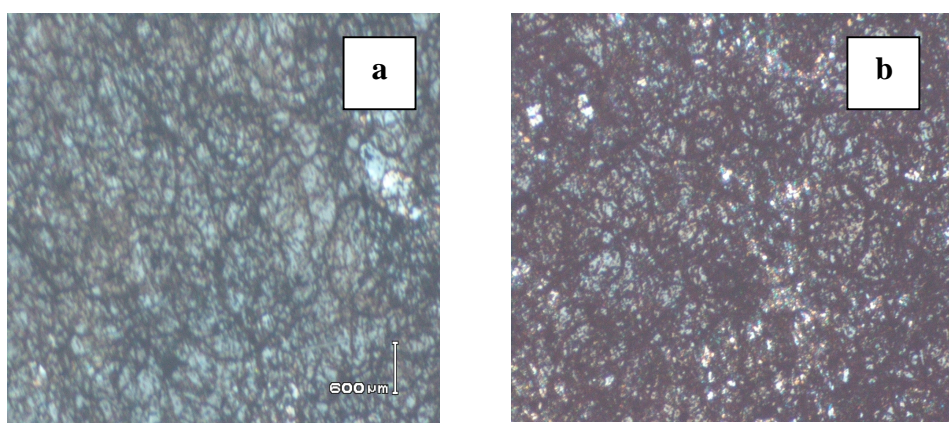
**Tableau (III-12) : L'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO**

## B) pour l'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel (NiO) est déposé à partir du chlorure de nickel sur des substrats en verre. Les températures du substrat utilisées sont 300°C et 400°C. Les molarités de la solution précurseur sont (0.1-0.2) M/L. Pour ce matériau nous avons utilisé un microscope optique OLYMPUS, qui nous a permis de visualiser la surface de nos films. Un profilomètre DEKTAK<sup>3</sup> a été utilisé pour les mesures de l'épaisseur de nos couches. Les mesures électriques ont été effectuées à l'aide des quatre points.

### II.1 L'effet de la température de substrat

#### II.2.1 Sur la microstructure



**Figure (III-20): Photos optique des couches de NiO élaborées à la molarité  $M=0.1M/L$  et pour un temps de dépôt 20min en fonction de température du substrat ,a-  $T_s=300^\circ C$ , b-  $T_s=400^\circ C$ .**

La morphologie des différents films déposés sur des substrats en verre chauffés de 300°C jusqu'à 400°C à partir de chlorure de nickel de la molarité 0.1M/L est représentée à la figure (III-19). Nous observons sur ces images, que nos couches ont deux couleurs différentes. Pour la couche obtenue à  $T_s=300^\circ C$  la couleur est presque verdâtre. Cette coloration est due à la composition de la solution initiale. Par contre, le film (b) a une couleur gris foncée. Cette nuance de couleur est visible même à l'œil nu.

Cette coloration peut être due soit au refroidissement rapide de l'oxyde soit en le portant à une température élevée. Dans notre étude, c'est le premier cas qui s'est produit. D'autre part, les photos exhibent un agglomérat de microparticules homogène sur toute la surface parsemé par des cavités qui pourraient être des pores.

Nous présentons dans le tableau (III-14) la variation de l'épaisseur de nos couches de NiO en fonction de la température du substrat.

Température du substrat (°C)	Epaisseur (µm)
300	1.920
400	1.611

**Tableau (III-13) : Variation de l'épaisseur des films de NiO en fonction de la température du substrat pour une molarité M=0.2M/L.**

## II.1. 2 Sur les propriétés électrique

Le tableau (III-15) illustre les mesures des propriétés électriques des couches de NiO élaborées à une molarité 0.2M/L en fonction de la température du substrat.

Ts (°C)	Résistivité ( cm)	Conductivité ( cm) <sup>-1</sup>
300	3.610 <sup>-1</sup>	2.7
400	2.0910 <sup>-1</sup>	5

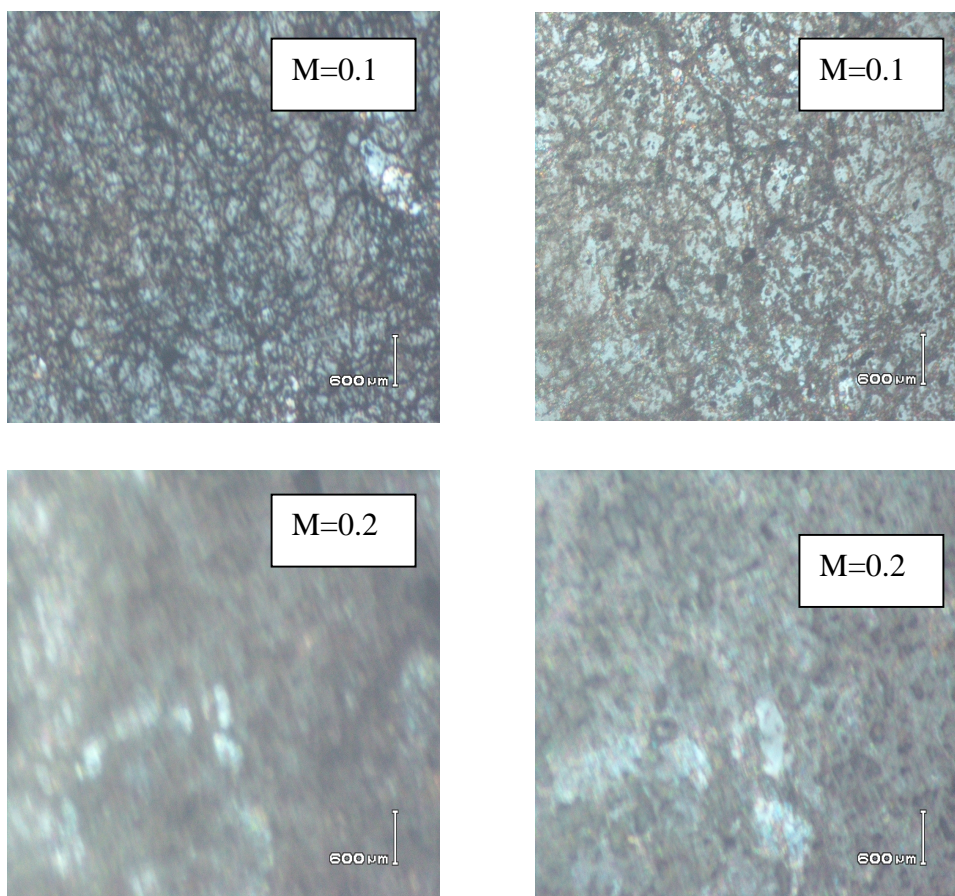
**Tableau (III-14) : Variation de quelques propriétés électriques en fonction de la température du substrat.**

On remarque d'après ce tableau, que la conductivité augmente quand la température du substrat augmente. En effet, ce phénomène a été observé aussi pour le cas du ZnO.

**Reguig et al [31]** ont trouvé que la résistivité est de l'ordre de  $0.72 \cdot 10^3$  cm des films de NiO préparés par spray.

## II.2 L'effet de la concentration de la solution

### II.2.1 Sur la microstructure



**Figure (III-21) : Photos optiques des films de NiO élaborés à la température du substrat  $T_s=300^\circ\text{C}$  pour un dépôt de 15min en fonction de la molarité pour deux grossissements différents.**

D'après la visualisation à l'aide d'un microscope optique, des films d'oxyde de nickel élaborés à la température du substrat  $T_s=300^\circ\text{C}$  de deux molarités différentes, on observe que la couleur de la surface des échantillons obtenus virait entre le ver-gris. Cette coloration est peut-être due à un composé étranger inclus dans le réseau cristallin ou à la solution initial. Cette couleur pourrait être due aussi à des atomes métalliques étrangers.

La surface des couches obtenues à la molarité 0.1M/L est presque homogène, présentant des agglomérats de particules cernées par des pores. Une visualisation au MEB est nécessaire pour mieux mettre en relief la morphologie de NiO.

Molarité (M/L)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
0.1	1.723
0.2	1.920

**Tableau (III-15) : Variation de l'épaisseur des films de NiO en fonction de la molarités à température du substrat  $T_s=300^\circ\text{C}$ .**

D'après le tableau (III-15) l'épaisseur augmente avec la molarité, cette augmentation est due au nombre des particules qui augmente avec la molarité et donne donc une couche épaisse avec une surface rugueuse.

## II.2. 2 Sur les propriétés électriques

Les mesures de la résistivité électrique à température ambiante pour deux molarités ( $M=0.1\text{M/L}$ ,  $M=0.2\text{M/L}$ ) sont illustrées dans le **tableau (III-16)** pour des couches minces de NiO. Les valeurs obtenues montre que nos couches résistives en raison de la présence des impuretés et de la rugosité de la surface. D'après certains auteurs la résistivité est  $10^2$  cm des films de NiO préparé à  $T_s= 300^\circ\text{C}$ , et pour une molarité 0.1M/L [32].

Molarité (M/L)	Résistivité ( $\text{cm}$ )	Conductivité ( $\text{cm})^{-1}$
0.1	$10^{-1}$	10
0.2	$3.610^{-1}$	2.7

**Tableau (III-16) : Variation de la résistivité et de la conductivité en fonction de la molarité**

## II.3 L'effet de temps de dépôt

### II.3.1 Sur la microstructure

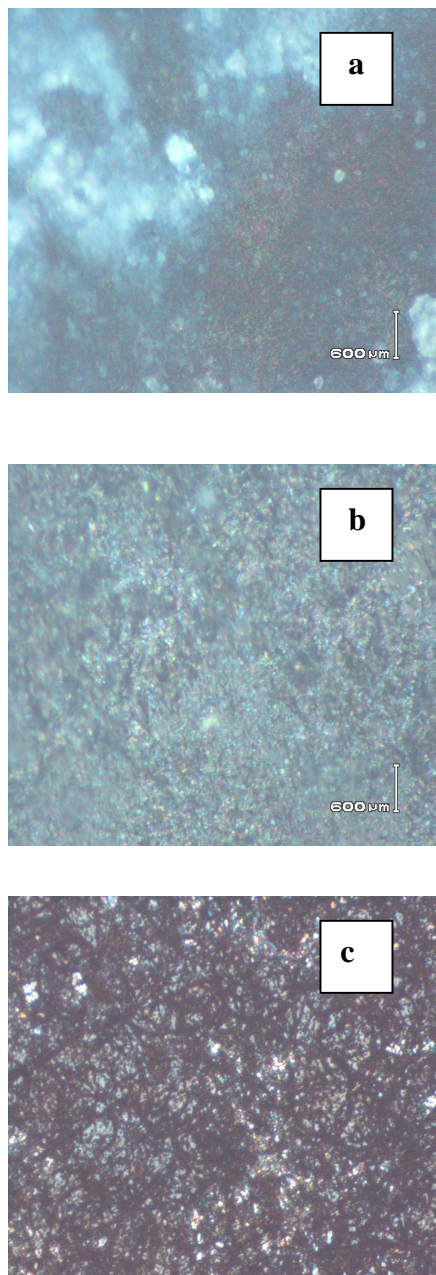


Figure (III-22) : Photos optiques des couches de NiO élaborées à la température du substrat  $T_s=400^\circ\text{C}$  et à la molarité 0.1M/L en fonction du temps de dépôt, a-  $t=5\text{min}$ , b-  $t=10\text{min}$ , c-  $t=20\text{min}$ .

La figure (III-22) montre les micrographies des surfaces de trois échantillons en épaisseurs différentes en fonction de temps de dépôt. La photo a- de l'échantillon déposé à  $t=5\text{mn}$ , ne présente pas une surface homogène. Les microparticules ne pas visibles. On peut noter que pour cet échantillon aucune cristallisation du composé ne s'est formée. On peut d'après l'expérience, il faut un temps de cycle autour de (10-20) minutes pour qu'il ait une couche mince de NiO suffisamment élaborée. Cette particularité n'est pas observée pour le cas de ZnO.

D'après la figure (III-20) la visualisation des grains est difficile parce que la couche de NiO est très mince, à partir de la couche (b) les grains commencent à être visible sur ces micrographies, parce que l'augmentation de temps de dépôt augmente le nombre des réaction chimique à la surface de croissance du NiO.

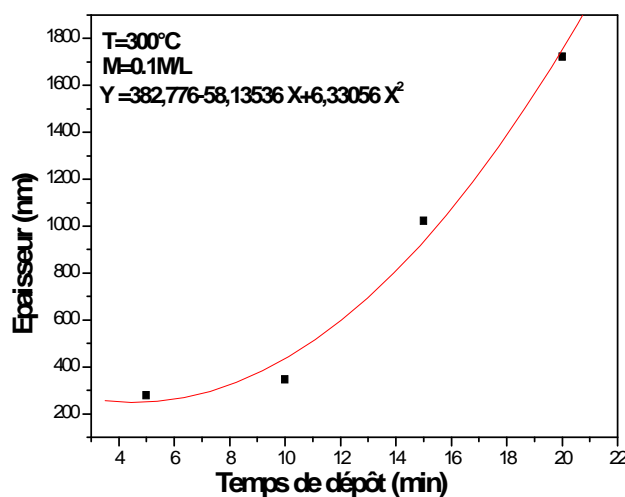


Figure (III-23) : Variation de l'épaisseur en fonction de temps de dépôt, à  $M=0.1$ , et  $T_s=300^\circ\text{C}$ . Le trait plein représente le fit de la courbe.

La variation de l'épaisseur des couches minces de NiO en fonction du temps de dépôt ( $t$ ) est représentée à la figure (III-23). L'épaisseur augmente de façon quasi linéaire lorsque  $t$  est augmenté, mais à partir de 400nm l'épaisseur croît linéairement, la première partie de la courbe soit concave indique que la croissance de NiO est plus lente au début de dépôt, il est donc fort probable que les molécules de NiO ne recouvrent pas uniformément la surface du substrat.

### II.3.2 Sur les propriétés électriques

Les mesures des propriétés électriques en fonction de temps de dépôt donne des faibles conductivités électriques pour les couches élaborées pendant 5 min et 20min.

Les couches élaborées pendant 15 min possèdent une résistivité de l'ordre de  $2.10^{-2}$ ( cm). La microstructure des couches joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur.

### III. Conclusion

Dans notre système de dépôt ont été effectués de nombreux essais pour la fabrication et l'étude des couches de ZnO et NiO.

La température du substrat, la concentration des solutions et le traitement thermique sont les paramètres principaux qui ont été étudiés pour observer leur influence les propriétés physico-chimiques des films de ZnO et NiO. De ce fait, on a déterminé les conditions optimales pour obtenir des films suffisamment transparent, conducteurs pour être utilisées en tant qu'oxyde transparent conducteur dans les cellules solaires.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [2] Z.Sofiani, B.Derkowska,P.Dalasiniski, M.Wojdyla, S.Dabos-Seignon, M.Alaoui Lamrani, L.Dghoughi, W.Bala, M.Addou, B.Sahraoui, Optical properties of ZnO:Ce layer grown by spray pyrolysis, *Optics Communications* 267 433-439 (2006).
- [3] R.Ondo-Ndong, G.Ferblantier, M.Al Kalfioui, A.Boyer, A.Foucaran, *Journal of crystal growth* 255, 130-135 (2003).
- [4] S.T.Tan, B.J.Chen, X.W.Sun, W.J.Fan.*Journal of applied physics* 98, 013505 (2005).
- [5] Fiche JCPDS N° 36-1451 (1997).
- [6] F.Kadi Allah, S. Yapi Abé, C.M. Nunez, A.Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J.C. Bernède, A.Bougrine, M.A.del Valle, F.R. Diaz, Characterisation of porous doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science* 253 9241-9247(2007).
- [7] A. Drici, thèse de doctorat, Université D'Annaba (2004).
- [8] E.F.Kable, *Handbook of X-rays*, Mc Graw-Hill, New York,(1967)
- [9] Anne LENESTOUR, thèse de doctorat, Université Bordeau I (2006).
- [10] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. TakwaleEffect of molarity of precursor solution on structural and opto-electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique *Solar Energy Materials & Solar Cells* ] (]]]] ]]]-]]].
- [11] Sylvie. Fay, thèse de Doctorat, Université de Lausanne (2003).
- [12] M.MEKHNACHE, thèse de magister, université D'Annaba (2006).
- [13] C. Barret, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon, Oxford, 1980.
- [14] R. Ayouchi , D. Leinen , F. Martín , M. Gabas , E. Dalchiele , J.R. Ramos-Barradoa, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis *Thin Solid Films* 426 68–77(2003).
- [15] R. Romero, M.C. López, D. Leinen, F. Mart´in, J.R. Ramos-Barrado Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis *Materials Science and Engineering B* 110 87–93 (2004).

- 
- [16] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization *Materials Letters* 57 573– 579 (2002).
- [17] J.A.A.Selvan, Ph.D.Thesis, Université de Neuchatel ISBN 3-930803-60-7 (1998).
- [18] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert *Physic-s Absn.acts J. Phy.I. III Fiance* 4 1243-1251(1994).
- [19] R.N.Ghostagore, *J. Electrochem.Soc.*125 110 (1978).
- [20] A.P.Roth, D.F.Williams, *Journal of Applied Physics* 52/11 p 6685-6692 (1981).
- [21] Zhifeng Liu, Zhengguo Jin, Wei Li, Jijun Qiu, Assembly of ordred ZnO porous thin films by cooperative assembly method using polystyrene spheres and ultrafine ZnO particles, *Material Research Bulletin* 41 119-127 (2006).
- [22] A.Drici, M. Mekhnache, A.Boulouma, J.C.Bernède, Y.Berredjem, A. Amara et M. guerioune, *Stdy of porous ZnO thin films grown by spray pyrolysis, Xèmes Journées Maghrébines des sciences des Matériaux (JMSM. 2006)*, poster communication *Abstract Book*,pp.141, 24-26 Mekhnès(November 2006).
- [23] A.Drici, G. Djeteli, G. Tchangbedj, H.Derouiche, K. Jondo, K. Nopo, J.C. Bernède, S. Ouro-Djobo, Gbogba,*Phys. Stat. Sol (a)* 201, N°7, 1528-1536 (2004).
- [24] U. Alver, T. Kılinc, E. Bacaksız, S. Nezir, Temperature dependence of ZnO rods produced by ultrasonic spray, pyrolysis method *Materials Chemistry and Physics* 106 227–230 (2007).
- [25] S.M. Abrarov, Sh.U. Yuldashev, S.B. Lee, T.W. Kang *Suppression of the green photoluminescence band in ZnO embedded into porous opal by spray pyrolysis* *Journal of Luminescence* 109 25–29 (2004).
- [26] Jiming Bian , Xiaomin Li, Lidong Chen, Qin Yao *Properties of undoped n-type ZnO film and N–In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis* *Chemical Physics Letters* 393 256–259 (2004).
- [27] E.Burstein, *Physical Review* 93, p.632-633 (1954).
- [28] T.S.Moss, *Proceedings of the Physical Society London* B76 p.775-782 (1954).
- [29] Guojia.Fang, Dejie.Li, Bao-Lun.Yao, *Vaccum* 68 363-372 (2003).
- [30] Z.Liu, Z.Jin, W.Li, J.Qiu.*Materials Research Bulttin.* 41.119-127 (2006).
-

- 
- [31] **B.A.Reguig, A.Khelil, L.Cattin, M.Morsli, J.C.Bernnède, Properties of NiO Thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process, Applied Surface Science 253 4330-4334 (2007).**
- [32] **H.Kamel, E.K, Elmaghraby, S.A.Ali, K.Abdel-Hady, Chracterisation of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, Journal of Crystal Growth 262 424-434 (2004).**

## ***CONCLUSION GENERALE***



## *Conclusion générale*

---

Nous avons dans ce travail de recherche contribué à l'élaboration par spray et à l'étude de deux matériaux transparents conducteurs (ZnO, NiO).

Nous avons élaboré des films de ZnO utilisant comme précurseur le chlorure de zinc déshydraté. Pour NiO nous avons utilisé comme précurseur le chlorure de nickel. La température du substrat, la concentration des solutions et le traitement thermique se sont des paramètres qui influent les différentes propriétés physico-chimiques des couches minces. Cette influence se manifeste de manière sensible sur les propriétés électriques et optiques.

L'étude des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par diffraction de rayon X a montré que les films ont une phase cristallisée sous la structure hexagonale de type wurtzite et qu'ils sont orientés préférentiellement suivant le plan cristallographique (002).

Les caractéristiques optique montrent que les couches minces de ZnO préparées à la température du substrat 300°C, 355°C avec une molarité 0.2M/L après recuit donne des résultats satisfaisantes. Le gap optique varie de 3.36eV-3.14eV quand la température du substrat varie de 300°C-410°C et de 3.26eV-3.41eV avant et après recuit.

D'après les mesures électriques de nos couches, on a observé que les couches élaborées à des Ts élevées moins résistives à celles élaborées à basse température du substrat. Ces résultats sont dus à la rugosité de la surface de la couche et du nombre de pores qui limite le déplacement du courant. On a observé le même phénomène pour l'oxyde de nickel. Nous avons montré que le temps de dépôt influe sur les propriétés électriques et morphologiques des couches de NiO, ainsi que l'épaisseur.

Nous avons optimisé les conditions de dépôt des matériau étudiés afin d'obtenir des films minces suffisamment transparents, conducteurs avec des propriétés physico-chimiques satisfaisantes pour être utilisés en tant qu'oxyde transparent conducteur dans les cellules solaires hybrides (organique –inorganique).

En perspective, nous avons projeté des investigations microstructurales et optiques des films de NiO ainsi que le dopage adéquat de ces oxydes.