

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la Matière

N° d'ordre :  
Série :

Thèse

Présentée pour obtenir le Diplôme de Doctorat en sciences

Filière: Physique

Option : Physique de la matière condensée

THEME

Élaboration et caractérisation de couches minces  
d'oxydes métalliques destinées à des applications  
optoélectroniques

Présentée Par

**HERISSI Labidi**

Date de soutenance : **16/03/2016**

Devant le jury :

<b>Président</b>	<b>A. NOURI</b>	Prof.	Université Larbi Ben M'hidi	O.E.Bouaghi
<b>Rapporteur</b>	<b>L. HADJERIS</b>	Prof.	Université Larbi Ben M'hidi	O.E.Bouaghi
<b>Co-Rapporteur</b>	<b>M. S. AIDA</b>	Prof.	Université Constantine 1	Constantine
<b>Examineurs</b>	<b>N. ATTAF</b>	Prof.	Université Constantine 1	Constantine
	<b>M. L. BENKHEDIR</b>	Prof.	Université Larbi Tébessi	Tébessa
	<b>A. DJELLOUL</b>	Prof.	Université Abbès Laghrour	Khenchela

## Dédicace

En cette circonstance, je dédie cette thèse à :

- ◆ ma mère et mon père pour leur affection et leur amour,
- ◆ mon frère Belgacem et mes sœurs pour leur encouragement et leur soutien,
- ◆ tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.
- ◆ mes proches, surtout : les Herissi et les Delloul,
- ◆ mes collègues,
- ◆ *tous mes amis,*
- ◆ ceux et celles que j'aime.

*Labidi*

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères au Professeur **Lazhar HADJERIS**, de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être mon directeur de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. «Vous resterez toujours pour moi un symbole exemplaire de l'intégrité scientifique et de la bonne collaboration. Veuillez croire en l'expression de ma gratitude. »

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur **Mohamed Salah AIDA**, Co-directeur de ma thèse, Professeur à l'Université Constantine 1, qui a accepté de m'accueillir, qui a cru en moi, m'a encouragé, et m'a aidé pour mener à bien ce travail en me donnant tous les moyens pour le réaliser. « Merci pour votre précieuse aide durant ce projet et pour tous vos bons conseils et les discussions utiles. Merci de m'avoir donné la possibilité de faire évoluer ce projet expérimental et Merci de m'avoir fait confiance tout au long de cette thèse. »

Je remercie vivement, Monsieur **Nadhir ATTAF**, Professeur à l'Université Constantine 1 pour son accueil et son aide qui ont contribué à mener ce travail à terme.

J'aimerais adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail :

Mr. **Abdelkader NOUIRI**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi pour m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à ce sujet et de présider le jury. Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon profond respect.

Mr **Mohamed Lotfi BENKHEDIR**, Professeur à l'Université Larbi Tébessi de Tébessa pour avoir accepté d'être membre du jury.

Nous ne remercierons jamais assez M. **Abdelkader DJELLOUL**, Professeur à l'Université Abbès Laghrour de Khenchela, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury. Nous lui exprimons notre gratitude et nous lui devons beaucoup de reconnaissance car il a été le pionnier de la recherche sur les couches minces d'oxyde de zinc à l'Université d'Oum El Bouaghi.

Je voudrais exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à cette thèse, que ce soit scientifiquement ou par leurs encouragements ou affection. Je remercie également tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, tant matériellement que moralement.

Je tenais à remercier chaleureusement tous les membres du Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, en particulier **Abdelaali HAFID**, et du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Constantine 1.

## Remerciements

---

Nous voudrions exprimer notre gratitude au Professeur **Jamal BOUGDIRA** Directeur de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine (France) ainsi que tous les membres de l'IJL qui nous ont aidé de près ou de loin, en particulier, **Ghouti MEDJAHDI, Thomas EASWARAKHANTHAN, Hervé RINNERT, Damien GENEVE...**

Nous remercions tous les membres du Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA) de l'Université Mohamed Khider de Biskra, en particulier, MM. **Saâd RAHMANE** et **Brahim GASMI** qui nous ont apporté leur aide et nous leur exprimons notre gratitude.

Nous sommes sincèrement reconnaissants au Pr. **Mourad ZAABAT** directeur du Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi ainsi que **Mme GHORAF**, pour la réalisation des images AFM.

Je voudrais remercier tous mes amis et mes proches. Vous avez toujours été présents et je tiens à vous témoigner toute ma reconnaissance

Un grand MERCI à vous tous.

Je remercie enfin ma famille, sans qui rien de cela n'aurait été possible.

Labidi HERISSI

**TABLE DES MATIERES**

Liste des figures .....	I
Liste des tableaux .....	V
Liste des symboles utilisés et unités de mesure.....	VI
Introduction générale .....	01

**Chapitre I : Généralités sur les couches minces, les métaux de transition et les oxydes transparents conducteurs**

Introduction .....	03
I. Les Couches Mincees .....	03
I.1. Notion de couche mince.....	03
I.2. Les étapes de formation d'une couche mince .....	04
I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces .....	04
I.3.1 Méthodes physiques de dépôt.....	05
I.3.1.1. Évaporation sous vide.....	05
a). Le chauffage par effet joule .....	06
b) Le chauffage par faisceau d'électrons .....	07
c) Le chauffage par faisceau laser concentré .....	08
d) Epitaxie par jet moléculaire .....	09
I.3.1.2. Pulvérisation cathodique .....	09
I.3.2. Méthodes chimiques de dépôt .....	11
I.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	11
I.3.2.2. Dépôt chimique en solution .....	14
a). Procédé Sol-Gel.....	14
b). Électrodéposition.....	15
c). Méthode de bain chimique.....	16
d). Méthode de spray pyrolyse.....	17
I.4. Domaines d'applications des couches minces.....	19
I.5. Le choix du procédé de dépôt de couches minces.....	20
II. Les métaux de transition.....	21

II.1. Définition simple d'un métal de transition .....	22
II.2. La règle de HUND .....	22
III. Les oxydes transparents conducteurs .....	23

## **Chapitre II : Etude bibliographique sur les propriétés et les applications de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel**

Introduction .....	27
I. Les propriétés de ZnO .....	27
I.1. Propriétés structurales de ZnO .....	28
I.2. Propriétés optiques de ZnO .....	32
I.3. Propriétés électriques de ZnO .....	34
I.4. Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO .....	36
II. Les Propriétés de NiO .....	36
II.1. Propriétés structurales de NiO .....	38
II.2. Propriétés optiques de NiO .....	41
II.3. Propriétés électriques de NiO .....	41
II.4. Propriétés magnétiques de NiO .....	42
a- Les matériaux antiferromagnétiques .....	42
b- Température de Néel .....	43
III. Les applications de ZnO .....	43
III.1. Application aux photopiles solaires.....	43
III.2. Applications optoélectroniques dans les régions Visible et UV .....	46
III.3. Détecteurs de gaz .....	46
III.4. Applications piézoélectriques .....	47
III.5. Dispositifs à ondes acoustiques de surface .....	48
III.6. Autres applications .....	49
IV. Les applications de NiO .....	49
V. Les différents types de défauts dans le ZnO et NiO .....	51
Conclusion .....	52

## **Chapitre III : Méthode expérimentale**

Introduction.....	53
-------------------	----

---

A : Réalisation des dépôts.....	53
I. Le montage expérimental.....	53
I.1. Description du montage expérimental utilisé.....	53
I.2. Eléments du montage .....	54
I.3. Les paramètres ajustables .....	54
II. Expérimentation.....	55
II.1. Préparation des substrats .....	55
II.2. Fixation sur résistance des substrats en position verticale .....	56
II.3. Préparation des solutions de dépôt .....	56
II.4. Procédure de dépôt .....	56
B : Les techniques de caractérisation .....	57
I. Le profilomètre .....	57
II. Mesure des propriétés structurales .....	58
II.1. Diffraction des rayons X.....	58
II.2. Détermination des propriétés structurales .....	60
II.2.1. Détermination de l'orientation préférentielle .....	60
II.2.2. Détermination de la taille de grains .....	61
II.2.3. Détermination les paramètres de maille .....	62
II.2.4. Détermination des contraintes .....	62
II.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	63
II.3.1. Principe .....	64
II.3.2. Préparation des échantillons .....	66
II.3.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) .....	66
II.4. Microscope à force atomique (AFM).....	67
II.4.1. Principe .....	67
II.4.2. Détermination des propriétés morphologiques .....	68
III. Détermination des propriétés optiques .....	69
III.1. La spectrophotométrie UV-Visible .....	69
III.2. Détermination des propriétés optiques .....	71
III.2.1. Mesure de l'épaisseur .....	71
III.2.2. Détermination de la largeur de la bande interdite .....	71
III.2.3. Détermination du paramètre d'Urbach .....	73
IV. Détermination des propriétés électriques.....	74

---

IV.1. La technique de la pointe chaude .....	74
IV.2. La technique des deux pointes .....	75
IV.2.1. Mesure de la conductivité .....	76
IV.2.2. Mesure de l'énergie d'activation .....	76
IV.3. Mesures d'effet Hall .....	77
 <b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
I. Cinétique de croissance des films .....	81
II. Caractérisations microstructurales .....	83
II.1. Diffraction de rayons X .....	83
II.1.1. Etude des diagrammes de diffraction de rayons X .....	83
II.1.2. Etude de la variation de la taille des grains .....	88
II.1.3. Etude de la variation des paramètres de maille .....	90
II.1.4. Etude de la variation des contraintes.....	91
II.2. Analyse par microscopie électronique à balayage et microanalyse .....	92
II.2.1. Analyse des images de MEB .....	92
II.2.2. Microanalyse EDS.....	96
II.3. Microscope à force atomique (AFM).....	99
II.3.1. Etude les images de AFM .....	99
II.3.2. Etude de la variation des paramètres morphologiques .....	101
III. Caractérisations optiques .....	102
III.1. La spectrophotométrie UV-Visible.....	102
III.1.1. Etude de la variation de spectre de la transmittance optique.....	102
III.1.2. Etude de la variation du gap optique.....	104
III.1.3. Etude de la variation de l'énergie d'Urbach .....	106
III.1.4. Etude de la variation de l'indice de réfraction .....	108
IV. Caractérisations électriques .....	108
IV.1. La technique des deux points .....	108
IV.1.1. Etude de la variation de la conductivité électrique .....	108
IV.1.2. Etude de la variation de l'énergie d'activation .....	109
IV.2. Mesures d'effet Hall .....	110
Conclusion générale .....	113

Références .....	115
Annexe .....	130
I. Liste de publications .....	130
II. Liste de communications .....	130
Les articles .....	132

**i. Liste des figures :**

<b>I.1.</b>	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces .....	04
<b>I.2.</b>	Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces .....	05
<b>I.3.</b>	Schéma de principe de l'évaporation thermique sous vide .....	07
<b>I.4.</b>	Schéma de principe de l'évaporation par faisceau d'électrons .....	07
<b>I.5.</b>	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser .....	08
<b>I.6.</b>	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique .....	10
<b>I.7.</b>	Principe du dépôt de films minces par PECVD .....	13
<b>I.8.</b>	Principe du dépôt de films minces par MOCVD .....	13
<b>I.9.</b>	Principe de dépôt de couches minces par voie Sol-Gel .....	15
<b>I.10.</b>	Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique .....	16
<b>I.11.</b>	Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse .....	18
<b>I.12.</b>	La réaction de décomposition d'acétate de zinc .....	18
<b>I.13.</b>	La passerelle des métaux de transition .....	22
<b>I.14.</b>	Un exemple d'orbitale 3d complètement remplie .....	22
<b>I.15.</b>	Des orbitales 3d incomplètement remplies .....	23
<b>I.16.</b>	Nombre de publications comportant le mot-clé « ZnO ou <i>Zinc oxide</i> » dans leur titre dans la page du site web sciencedirect depuis 2000 à 2015 .....	25
<b>I.17.</b>	Nombre de publications comportant le mot-clé « NiO ou <i>Nickel oxide</i> » dans leur titre dans la page du site web sciencedirect depuis 2000 à 2015 .....	26
<b>II.1.</b>	Photo d'un cristal de zincite .....	28
<b>II.2.</b>	Poudre d'oxyde de zinc .....	28
<b>II.3.</b>	Représentations en bâton et en boule des structures du cristal de ZnO .....	29
<b>II.4.</b>	La fiche ASTM de l'oxyde de zinc .....	30
<b>II.5.</b>	Schéma de la structure hexagonale compact de ZnO .....	32
<b>II.6.</b>	Variation de la transmittance optique en fonction de longueur d'onde de couches minces déposées à 400°C et deux concentrations de la solution différentes .....	33
<b>II.7.</b>	Poudre d'oxyde de nickel .....	37
<b>II.8.</b>	Photo d'un cristal de bunsénite .....	38
<b>II.9.</b>	Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111).....	39
<b>II.10.</b>	La fiche ASTM de l'oxyde de nickel (47-1049) .....	40

<b>II.11.</b>	Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO en fonction de la longueur d'onde .....	41
<b>II.12.</b>	(a) Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes; (c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température .....	43
<b>II.13.</b>	Coupe d'une photopile solaire .....	44
<b>II.14.</b>	Structure schématique d'un détecteur à gaz avec un film épais résistif de ZnO .....	47
<b>II.15.</b>	Structure schématique de l'effet piézoélectrique .....	47
<b>II.16.</b>	Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique .....	48
<b>II.17.</b>	Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant	50
<b>II.18.</b>	Diode hétéro-structurée .....	50
<b>II.19.</b>	Schéma de principe des diodes électroluminescentes dans l'ultraviolet .....	50
<b>II.20.</b>	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes .....	51
<b>III.1.</b>	Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse .....	53
<b>III.2.</b>	Exemple de préparation de solution de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ .....	56
<b>III.3.</b>	Mesure de l'épaisseur au profilomètre .....	58
<b>III.4.</b>	Famille de plans cristallins en condition de Bragg .....	58
<b>III.5.</b>	Vue du diffractogramme « Panalytical X'Pert Pro Phillips » .....	59
<b>III.6.</b>	Principe d'une diffraction à deux cercles ( $\theta-2\theta$ ) .....	60
<b>III.7.</b>	Exemple de déterminer la taille des grains selon la méthode de Debye-Scherrer .....	61
<b>III.8.</b>	Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents ..	64
<b>III.9.</b>	Vue du MEB « Hitachi S-4800 » .....	65
<b>III.10.</b>	Vue du MEB « JEOL modèle JSM-6390LV » .....	66
<b>III.11.</b>	Représentation schématique du microscope « AFM » .....	68
<b>III.12.</b>	Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible .....	70
<b>III.13.</b>	Représentation schématique du spectrophotomètre à double faisceau .....	70
<b>III.14.</b>	Spectre de la transmittance optique en fonction de $\lambda$ d'une couche mince de ZnO ...	70
<b>III.15.</b>	Exemple illustrant la détermination des paramètres $d$ , $n_{\infty}$ , et $\lambda_g$ grâce à un ajustement utilisant un modèle proposé par Swanepoel.....	71
<b>III.16.</b>	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent .....	72
<b>III.17.</b>	Exemple de la détermination du gap d'énergie à partir de la variation de $(ahv)^2$ en fonction de $hv$ .....	73

<b>III.18.</b> Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ .....	74
<b>III.19.</b> Méthode de la pointe chaude dans le cas d'un semiconducteur .....	74
<b>III.20.</b> Système des deux pointes .....	75
<b>III.21.</b> Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film .....	76
<b>III.22</b> Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation .....	77
<b>III.23.</b> Appareil de l'effet Hall .....	78
<b>III.24.</b> Configuration d'une mesure Van der Pauw et effet Hall .....	78
<b>III.25.</b> Montage de la mesure de l'effet hall par la méthode Van der Pauw .....	79
<b>IV.1.</b> Evolution des spectres de DRX de NiO et ZnO préparés à différentes températures de dépôt .....	83
<b>IV.2.</b> Fiche ASTM de l'hydroxyde de zinc ( $Zn(OH)_2$ ).....	84
<b>IV.3.</b> Evolution des spectres de DRX de NiO préparés à différentes températures de dépôt .....	85
<b>IV.4.</b> Diagrammes de DRX des couches minces de $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$ déposées sur les substrats amorphes à 400 °C et 0.05 M pour différentes concentrations de $x$ .....	86
<b>IV.5.</b> Ordres de diffraction et relation de Bragg .....	88
<b>IV.6.</b> Evolution de la taille moyenne des grains ( $D_{NiO}$ et $D_{ZnO}$ ) en fonction de la fraction nominale $x$ de Zn de films de $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$ déposés à 400 °C et 0.05 M .....	89
<b>IV.7.</b> Evolution de paramètres de maille de films de $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$ déposés à 400 °C et 0.05 M en fonction de la fraction nominale $x$ de Zn .....	90
<b>IV.8.</b> Variation des contraintes dans les couches minces de $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$ en fonction du rapport $x$ .....	92
<b>IV.9.</b> Images MEB d'une couche mince de NiO pur ( $x=0$ ) déposée par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M avec différents agrandissements .....	93
<b>IV.10.</b> Images MEB d'une couche mince de ZnO pur ( $x=1$ ) déposée par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M avec différents agrandissements .....	94
<b>IV.11.</b> Images MEB des couches minces de $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$ déposées par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M avec différents agrandissements .....	95
<b>IV.12.</b> Courbes EDS, donnant les pourcentages des composants, d'une couche mince de NiO pur déposée sur des substrats en verre relatives à deux zones différentes .....	96

<b>IV.13.</b> Courbes EDS, donnant les pourcentages des composants, d'une couche mince de ZnO pur déposée sur des substrats en verre relatives à deux zones différentes .....	97
<b>IV.14.</b> Courbes EDS, donnant les pourcentages des composants des couches minces de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ avec différentes valeurs de $x$ .....	98
<b>IV.15.</b> Les images 2D et 3D-topographie de AFM des films de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ avec différentes valeurs de $x$ .....	100
<b>IV.16.</b> Variation de $R_a$ et $R_q$ dans les couches minces de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ en fonction du rapport $x$ .....	101
<b>IV.17.</b> Variation de la transmittance optique des couches minces de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de $x$ .....	104
<b>IV.18.</b> La dépendance de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ( $hv$ ) pour les films de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ préparés à 400 °C et 0.05 M .....	105
<b>IV.19.</b> Variation de l'énergie effectif de la bande interdite des couches minces de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ en fonction de la fraction nominale $x$ de Zn .....	106
<b>IV.20.</b> Exemple de la dépendance de $\ln\alpha$ en fonction de $hv$ pour les échantillons qui compose deux phases .....	107
<b>IV.21.</b> Variation de la conductivité électrique (échelle linéaire et échelle logarithmique) en fonction du rapport $x$ de films de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ déposés à 400 °C et 0.05 M .....	109
<b>IV.22.</b> Variation de $\mu$ et $n_v$ en fonction du rapport $x$ .....	111

<b>ii. Liste des tableaux :</b>	
<b>II.1.</b> Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO .....	29
<b>II.2.</b> Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO .....	31
<b>II.3.</b> Quelques propriétés optiques de ZnO .....	33
<b>II.4.</b> Quelques propriétés électriques de ZnO .....	34
<b>II.5.</b> Caractéristiques cristallographiques principales du NiO .....	39
<b>II.6.</b> Quelques propriétés électriques de NiO .....	42
<b>III.1.</b> Les paramètres ajustables de condition de dépôt .....	55
<b>III.2.</b> Constants élastiques de ZnO ( <i>hc</i> ) et NiO ( <i>cfc</i> ) .....	63
<b>IV.1.</b> Valeurs de l'épaisseur moyenne " <i>d</i> " des films de (NiO) <sub>1-x</sub> (ZnO) <sub>x</sub> déposés avec différentes valeurs de <i>x</i> .....	82
<b>IV.2.</b> Les valeurs de <i>TC(hkl)</i> de nos échantillons .....	87
<b>IV.3.</b> Les valeurs de <i>D<sub>hkl</sub></i> , <i>D<sub>NiO</sub></i> et <i>D<sub>ZnO</sub></i> de nos échantillons .....	89
<b>IV.4.</b> Les paramètres morphologiques de (NiO) <sub>1-x</sub> (ZnO) <sub>x</sub> formés à différentes valeurs de <i>x</i> .....	102
<b>IV.5.</b> Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique des films de (NiO) <sub>1-x</sub> (ZnO) <sub>x</sub> déposés à différentes valeurs de <i>x</i> .....	105
<b>IV.6.</b> Les valeurs de l'énergie d'Urbach des films de (NiO) <sub>1-x</sub> (ZnO) <sub>x</sub> déposés à différentes valeurs de <i>x</i> .....	107
<b>IV.7.</b> Valeurs de <i>n</i> de films de (NiO) <sub>1-x</sub> (ZnO) <sub>x</sub> déposés avec différentes valeurs de <i>x</i> .....	108
<b>IV.8.</b> Valeurs de <i>E<sub>a</sub></i> et le type de semiconducteurs de (NiO) <sub>1-x</sub> (ZnO) <sub>x</sub> déposés avec différentes valeurs de <i>x</i> .....	110
<b>IV.9.</b> Mesures d'effet Hall de propriétés électriques de couches minces (NiO) <sub>1-x</sub> (ZnO) <sub>x</sub> déposées avec différentes valeurs de <i>x</i> .....	111

**iii. Liste des symboles utilisés et unités de mesure**

Symbole	Description	Unité
AFM	Microscope à force atomique " <i>Atomic Force Microscopy</i> "	
$B$	module d'élasticité " <i>Bulk modulus</i> "	GPa
C	Carbone	
$C$	Concentration molaire (molarité)	M=mol/l
CBD	Dépôt par bain chimique " <i>Chemical Bath Deposition</i> "	
cfc	Structure cubique à face centrée	
Cl	Chlore	
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur " <i>Chemical Vapor Deposition</i> "	
$d$	Epaisseur de la couche	nm
$d_{b-s}$	Distance bec-substrat	cm
$D_{hkl}$	Taille moyenne des grains déposés selon la direction [hkl]	nm
$D_{NiO}$	Taille moyenne des grains de l'oxyde de nickel	nm
$D_{ZnO}$	Taille moyenne des grains de l'oxyde de zinc	nm
DRX	Diffraction de rayons X	
$E_a$	Énergie d'activation de la conductivité électrique	eV
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie " <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> "	
$E_g$	Seuil d'absorption optique (énergie du gap)	eV
$E_{g(eff)}$	Energie effective de la bande interdite	eV
$E_{Urb}$	Largueur de la queue de bande (paramètre d'Urbach)	meV
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor	
$h$	Constante de Planck	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
hc	Hexagonal compact	
$h\nu$	Énergie des photons incidents	eV
Hg	Mercure	
I	Courant injecté	A

Liste des symboles utilisés et unités de mesure

ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain	
$k$	Coefficient d'extinction	
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression	
MBE	Épitaxie par jet moléculaire " <i>Molecular Beam Epitaxy</i> "	
MEB	Microscope électronique à balayage	
MOCVD	Dépôt chimique métal organique en phase vapeur " <i>Metal-Organic Chemical Vapor Deposition</i> "	
$n$	Indice de réfraction	
Ni	Nickel	
NiO	Oxyde de nickel	
NiO <sub>2</sub>	Oxyde de nickel (VI)	
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde de nickel (III)	
Ni:ZnO	Oxyde de zinc dopé nickel	
$n_s$	Concentration surfacique des porteurs de charges	cm <sup>-2</sup>
$n_v$	Concentration volumique des porteurs de charges	cm <sup>-3</sup>
O	Oxygène	
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma " <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> "	
PLD	Dépôt par laser pulsé " <i>Pulsed Laser Deposition</i> "	
PVD	Dépôt physique en phase vapeur " <i>Physical Vapor Deposition</i> "	
$q$	Charge électrique élémentaire de l'électron	1.6x10 <sup>-19</sup> C.
$R_a$	Rugosité moyenne de surface	nm
$r_a$	Rayon de l'anion	Å
$r_c$	Rayon de cation	Å
$R_H$	Coefficient de Hall	cm <sup>3</sup> /C
$R_q$ (RMS)	Rugosité moyenne quadratique de surface	nm
$R_s$	Résistance surfacique	Ω
SAW	Les dispositifs à ondes acoustiques de surface " <i>Surface Acoustic Wave</i> "	
Si	Silicium	
Sol-Gel	Solution-Gélification	

Liste des symboles utilisés et unités de mesure

T	Transmittance	%
TC(hkl)	coefficients de texture	
TCO	Oxydes transparents et conducteurs	
$t_D$	Temps de dépôt	min
TMO	Oxydes de métaux de transition " <i>Transition metal oxides</i> "	
$T_N$	Température de Néel	K
$T_S$	Température du substrat	°C
UV-visibles	Ultra violet-visible	
$v_d$	Vitesse de croissance des couches	nm/min
Zn	Zinc	
ZnO	Oxyde de zinc	
Zn:NiO	Oxyde de nickel dopé zinc	
(hkl)	Plan diffractant	
$\alpha$	Coefficient d'absorption	$\text{cm}^{-1}$
$\beta$	Largeur à mi-hauteur de pic de DRX " FWHM : <i>Full Width at Half Maximum</i> "	rad
$\sigma$	Conductivité électrique	$(\Omega.\text{cm})^{-1}$
$\Sigma$	Contraintes internes	GPa
$\lambda$	Longueur d'onde	nm
$\lambda_g$	Longueur d'onde correspondant au gap optique ( $E_g$ )	nm
$\mu$	La mobilité des porteurs de charges	$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\phi_S$	Débit de pulvérisation (Flux, écoulement)	ml / min
$\Delta H_f$	Enthalpie de formation	kJ/mol

# Introduction générale

## Introduction générale

Depuis longtemps, une forte activité de recherche s'est concentrée sur le développement des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ce sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [1,2].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde de métal de transition transparent dans le visible dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2, semiconducteur II-VI de type n [3], il a un large gap direct (3.3 eV) [4] et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) [2,3]. La phase stable de ZnO est la structure hexagonale compacte würtzite (hc) [3], les paramètres de maille sont  $a = b = 3.2499 \text{ \AA}$  et  $c = 5.206 \text{ \AA}$  [2]. Il présente des propriétés optiques, électriques et électroniques intéressantes pour les applications optoélectroniques notamment dans le domaine photovoltaïque.

D'autre part, l'oxyde de nickel (NiO) est un oxyde de métal de transition, semiconducteur VIII-VI de type p [5], et antiferromagnétique avec une large bande interdite de 3.7 eV utilisé dans le domaine des fenêtres électrochromiques [6]. Il possède une structure très voisine de celle du chlorure de sodium (cubique à faces centrées), le paramètre de maille est de  $4.17 \text{ \AA}$  [7].

Il y a plusieurs d'auteurs qui ont élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pur [1,8], ZnO dopé nickel (ZnO:Ni) [9-12], NiO dopé zinc (NiO:Zn) [13,14] et NiO pur [15,16] par plusieurs techniques telles que : L'ablation laser [15,17], la pulvérisation cathodique [2,18,19], l'évaporation par faisceau d'électrons [20], le dépôt chimique en phase vapeur [2,21], le sol-gel [13,22], le spray pyrolyse [23-25]. Ils ont étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs à gaz [2,26], diodes électroluminescentes [2,27], réacteurs photo catalytiques [28], fenêtres optiques dans les cellules solaires [29].

L'objectif de cette thèse est la réalisation par la technique de spray pyrolyse et la caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques et l'étude de la variation de leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Ce travail, réalisé au niveau du laboratoire des matériaux et structure des systèmes électromécaniques et leur fiabilité (LMSSEF) de l'Université d'Oum El Bouaghi, est une étude qui porte sur la caractérisation de couches minces, formées par un mélange binaire d'oxydes de nickel et de zinc sous la forme

$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  ou  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre à 400 °C avec différentes valeurs de la fraction nominale  $x$  de Zn ( $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$  et  $1.00$ ) en utilisant comme précurseurs dissouts dans l'eau bidistillée le chlorure de nickel hexahydraté et l'acétate de zinc dihydraté avec une molarité de 0.05 M. L'utilisation des différences entre certaines propriétés de NiO et de ZnO telles que leurs conductivités et leurs structures pour faire varier le type de conductivité, la porosité, etc. Nous avons caractérisé nos films par les différentes techniques d'analyses. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour mesurer les propriétés structurales telles que la qualité et la nature cristallines des couches, le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de maille, et l'évaluation des contraintes. La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'analyser les surfaces et leur morphologie et la composition chimique. La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour caractériser l'état de surface des échantillons à l'échelle atomique. La spectrophotométrie UV-visible a permis de discuter les caractéristiques optiques telles que : le spectre de la transmittance, l'énergie du gap optique, l'énergie d'Urbach, et le coefficient d'extinction. Enfin, la technique des deux pointes et l'effet Hall ont été utilisés pour mesurer les caractéristiques électriques telles que la conductivité électrique, l'énergie d'activation, le coefficient de Hall, la densité des porteurs de charges, et la mobilité de ces porteurs.

Notre travail est présenté dans ce manuscrit structuré en quatre parties comme suit :

1. Le premier chapitre a été consacré aux notions de couches minces et aux techniques de leur élaboration, aux métaux de transition et aux oxydes transparents conducteurs.
2. Le deuxième chapitre est une étude bibliographique sur les propriétés essentielles (structurales, mécaniques, optiques et électriques) de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel et le domaine de leurs applications.
3. Le troisième chapitre a été consacré à la méthode d'élaboration des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  et à la description succincte des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.
4. Le dernier chapitre expose les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques) sur des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  élaborées par la technique de spray pyrolyse et les discussions.

À la fin, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les différentes étapes et les différents résultats obtenus dans ce travail.

# Chapitre I :

Généralités sur les couches minces,  
les métaux de transition et  
les oxydes transparents conducteurs

## **Chapitre I : Généralités sur les couches minces, les métaux de transition et les oxydes transparents conducteurs**

### **Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les couches minces avec les différentes techniques expérimentales utilisées actuellement pour élaborer des couches minces, les métaux de transition, et les oxydes transparents conducteurs (TCOs).

### **I. Les Couches Minces**

#### **I.1. Notion de couche mince**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau (métal, alliage, polymère, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), composés intermétalliques (GaAs)) dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [30].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est qu'elle est toujours solidaire du substrat sur lequel elle est construite quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant, amorphe tel que le verre ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [8,30].

De ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince, il résulte qu'une couche mince est anisotrope par construction [30].

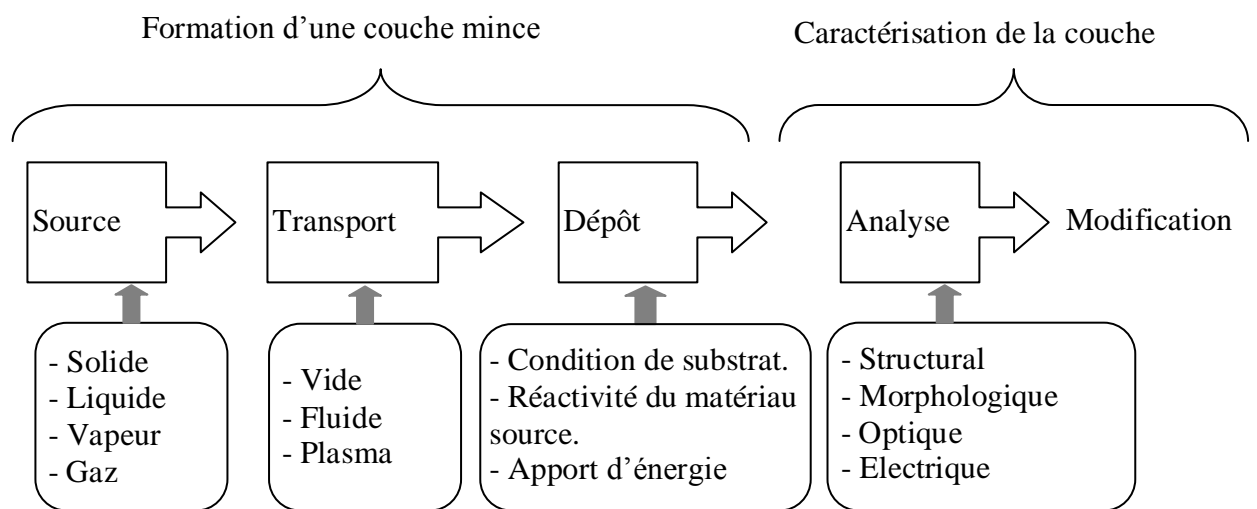
Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition [31,32], le type de substrat [7,33], la température du substrat [34-36], la température du recuit [37-39], le temps de dépôt [8,36], la concentration de la solution [1,25], le dopage [40-45], et l'épaisseur du film déposé [46,47].

## I.2. Les étapes de formation d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [30,48] :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure I.1 illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [30,48].

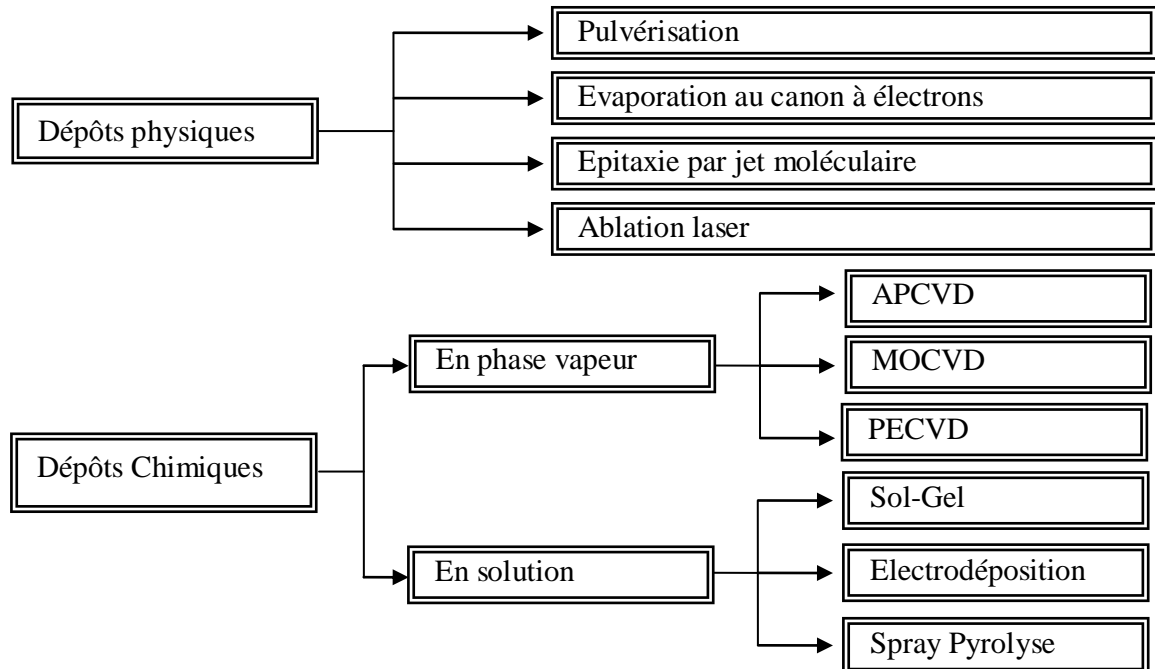


**Figure I.1** : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [30].

## I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en général classées en deux grandes familles : méthodes physiques et méthodes chimiques. Parmi les méthodes physiques, les plus connues sont : la pulvérisation sous toutes ses formes [2,19,31,49], l'évaporation par effet joule [39,50,51], l'évaporation par faisceau d'électrons [52], et l'ablation laser [12,15]. Les méthodes chimiques sont utilisées dans deux types de

dépôts : en phase vapeur [2,12,21] ou en solution, le procédé Sol-Gel [13,53], l'électrodéposition [47], et la technique pulvérisation chimique réactive (spray) [2,24,54]. La figure I.2, résume le classement de toutes ces méthodes. Un des avantages de ces techniques est qu'on peut optimiser au mieux l'utilisation de la matière première [55].



*Figure I.2 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces [30,56].*

### I.3.1. Méthodes physiques de dépôt

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [11]. Dans la partie suivante nous exposerons de façon générale le principe de quelques méthodes de dépôt utilisées actuellement.

#### I.3.1.1. Évaporation sous vide

Les premières couches évaporées avaient été réalisées par Faraday en 1857 par une explosion d'un métal sous vide. Le dépôt de couches minces métalliques par effet joule a été découvert en 1887 par Nahrwold. Les applications industrielles des techniques d'évaporation ont été exploitées après la seconde guerre mondiale [30].

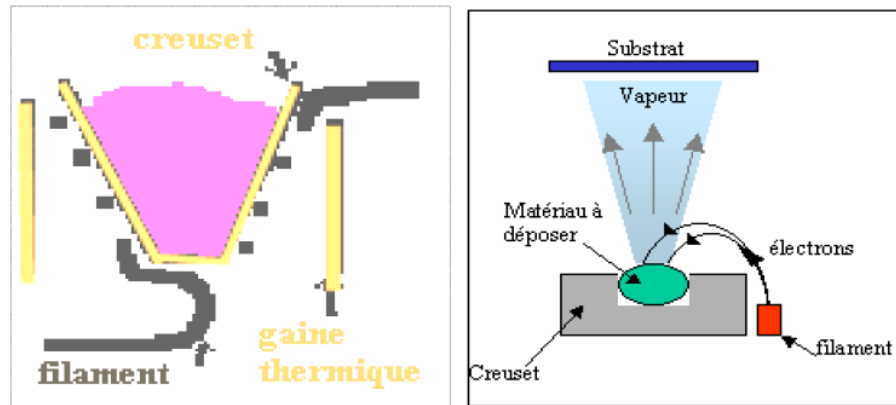
Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer; le matériau ainsi évaporé est déposé par voie de condensation sur le substrat. L'évaporation est réalisée sous vide faible ( $10^{-4}$  Pa) pour que, d'une part, tout risque de pollution soit limité et que, d'autre part, l'évaporation du matériau de source soit facilitée (réduction de la trajectoire d'évaporation) [2,57,58]. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [2,59]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source et de la distance entre le creuset et le substrat et aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont [2] :

- la dissociation des oxydes,
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact,
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer,
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [2,60]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. Différentes couches minces de NiO et ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [2,5,61]. Plusieurs moyens d'évaporation des matériaux à déposer existent dont nous décrivons, ci-après, les types les plus utilisés pour la déposition de matériau en couches minces.

#### **a) Le chauffage par effet joule**

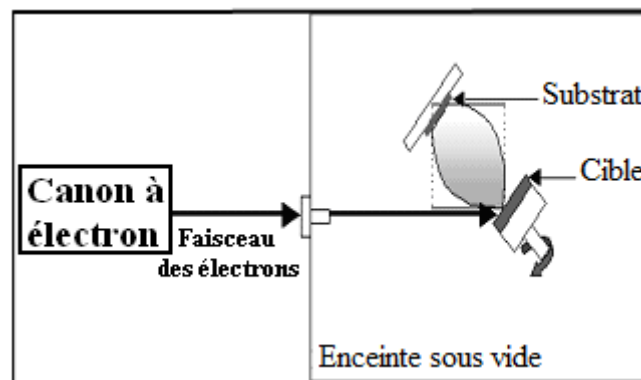
Les formes les plus simples de sources d'évaporation sont des fils et des feuilles de matériaux réfractaires (Mo, Ta, W). Comme les résistances électriques de ces sources sont faibles, il faut les chauffer à partir d'une alimentation électrique de basse tension et à fort courant (Figure I.3) (par exemple 0-5 V et 0-400 A ou bien 2 kW en courant alternatif) [48]. On peut obtenir la couche de ZnO, par évaporation thermique, à partir de l'oxyde de zinc en poudre après recuit sous une atmosphère d'air [30].



*Figure I.3 : Schéma de principe de l'évaporation thermique sous vide.*

### b) Le chauffage par faisceau d'électrons

Le principe de la méthode est présenté sur la figure I.4. Le faisceau d'électrons généré par un filament de tungstène (W) est défléchi par un électroaimant vers le creuset contenant le matériau. Le faisceau d'électrons produit un échauffement local, donc une succession d'évaporations (flash) ce qui évite de détruire la stœchiométrie du matériau [30].



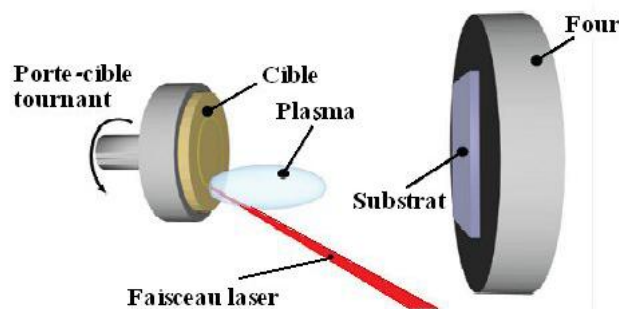
*Figure I.4 : Schéma de principe de l'évaporation par faisceau d'électrons.*

Cette technique présente deux avantages importants [30] :

- Il est facile de contrôler la puissance appliquée, donc la vitesse d'évaporation, Par conséquent, le dépôt sur les substrats peut être facilement contrôlé dans une plage de vitesses étendue, de très faibles à très importantes.
- Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau, ce qui élimine les problèmes dus aux contaminations par le creuset.

### c) Le chauffage par faisceau laser concentré ou « ablation laser »

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



**Figure I.5 :** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [12].

Dans une chambre sous vide secondaire, une cible est soumise à des impulsions laser dont la fluence et l'intensité permettent l'ablation du matériau la composant. Des particules ionisées de haute énergie cinétique ( $> 1$  eV) sont alors éjectées avec une distribution spatiale de la forme d'une plume (Figure I.5) [30,61]. Au cours du dépôt, la température du substrat peut atteindre  $750$  °C tandis que la pression du gaz ambiant (oxygène) est de l'ordre de  $1 - 2$  mTorr [30]. Différentes couches minces de NiO et ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par la méthode de l'ablation laser [2,5,61,62].

Les rayons laser peuvent être utilisés pour fondre et évaporer des matériaux mais il faut toutefois tenir compte des limitations suivantes [30,48] :

- ✓ comme il est à peu près impossible de mettre la source laser sous vide, il faut la placer à l'extérieur de la chambre à vide et transmettre le faisceau laser au travers d'une fenêtre (hublot) transparente à la longueur d'onde du laser utilisée. Mais comme cette fenêtre doit être en vue directe du matériau à évaporer, elle va se recouvrir assez vite de ce matériau et perdre progressivement sa transparence ;
- ✓ la longueur d'onde du laser doit être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer ;

#### d) Epitaxie par jet moléculaire

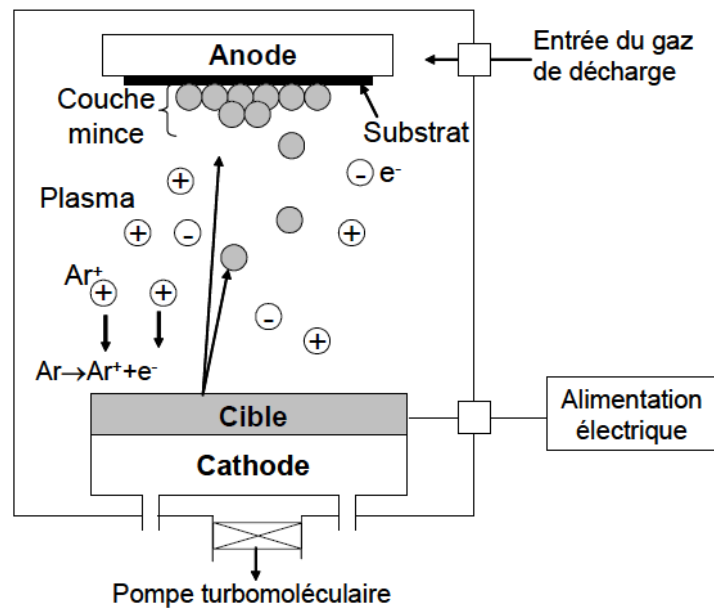
L'épitaxie par jet moléculaire (MBE : *Molecular Beam Epitaxy*) diffère par la source constituée d'éléments évaporés thermiquement et par les conditions d'ultravide ( $10^{-6}$  -  $10^{-9}$  Pa). Ainsi, l'épitaxie du silicium utilise une source de silicium chauffée par bombardement électronique sous vide. La croissance s'effectue à basse température (400-800°C). Elle est surtout utilisée pour les composés III-V. Pour des applications en microélectronique, l'épitaxie par jet moléculaire de GaAs a permis de réaliser des couches d'une telle perfection que des mobilités électroniques très élevées ( $10^2$  m<sup>2</sup>/V.s) ont été atteintes. De telles structures sont appelées à jouer un rôle important dans les dispositifs rapides et les ordinateurs de hautes performances [30]. On distingue deux types d'épitaxie, chacune a son importance dans le cadre des différentes applications. L'homoépitaxie se rapporte au cas où la couche et le substrat sont du même matériau, par exemple le dépôt de couches minces de silicium (Si) sur un substrat de silicium. Le second type d'épitaxie est par opposition à la précédente l'hétéroépitaxie qui se réfère au cas où la couche et le substrat sont constitués de matériaux différents [63]. Cette technique est particulièrement intéressante pour réaliser des échantillons bien cristallisés et monocristallins, des systèmes multicouches, de couches très minces à base de semiconducteurs ou de couches magnétiques. Par rapport aux autres techniques exposées, il s'agit de celle qui donne les couches minces les mieux cristallisées et atteignant des épaisseurs aussi minces que des fractions de monocouches. De plus cette technique permet d'avoir [30]:

- ✓ Un bon état de surface : rugosité inférieurs à 10 Å.
- ✓ L'obtention de variations de dopage et/ou de compositions abruptes.
- ✓ D'opérer à une température de substrat relativement faible, ce qui permet d'éviter des phénomènes de diffusion couche-substrat.
- ✓ Un bon contrôle de la vitesse de croissance.
- ✓ Une pureté des dépôts liée à la technique se faisant sous ultra-vide.

#### I.3.1.2. Pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation cathodique (*Sputtering*) a été découverte accidentellement en 1852 par Grove et Plucker pendant l'étude de la conductivité électrique de gaz, ils ont observé des couches métalliques de même nature que la cathode déposées sur les parois du tube à décharge. Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une

cible qui est introduite dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir est présenté sur la figure I.6 [30], le processus de pulvérisation est défini comme étant l'éjection des atomes de la surface du matériau à déposer sous l'effet d'un bombardement d'ions énergétiques d'un gaz neutre (gaz pulvérisant).



**Figure I.6 :** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [64].

Ce phénomène est un effet purement mécanique dû au choc des ions du gaz pulvérisant le matériau. Il est comparable au choc entre deux boules, l'une est l'ion incident et l'autre l'un des atomes éjectés du matériau. Les atomes ainsi arrachés vont se déposer sur un substrat placé en regard du matériau. Le rendement de pulvérisation correspond aux nombres d'atomes éjectés par ion incident [30]. Les particules pulvérisées sont généralement les ions d'argon du plasma et électriquement neutres. En pulvérisation cathodique nous distinguons [30] :

- la pulvérisation simple dans laquelle l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de  $10^{-6}$  torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma.
- la pulvérisation réactive ou pulvérisation cathodique réactive dans laquelle l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ .

Il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique, qui se distinguent par le type de tension appliquée entre les deux électrodes (substrat et cible) ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) [30] :

- Dans le procédé D.C (pulvérisation cathodique diode), la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est utilisé exclusivement pour la préparation des couches minces métalliques.
- La pulvérisation cathodique radiofréquence permet de déposer des isolants comme les céramiques ou la silice. L'idée est d'alterner la tension d'excitation du plasma. Ainsi, lors de l'alternance négative, les ions  $Ar^+$  viennent pulvériser la cible et lors de l'alternance positive, ce sont les électrons qui se précipitent sur la cible et rétablissent ainsi l'équilibre.
- Dans la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, un double champ magnétique constant, est appliqué autour de la chambre pour créer un confinement magnétique du plasma et par là même augmenter le rendement d'ionisation des atomes, les électrons effectuent alors des trajectoires hélicoïdales [30].

Le plus grand avantage de la pulvérisation cathodique est la possibilité d'obtenir des dépôts de tous matériaux quelle que soit leur pression de vapeur. Elle permet de déposer les couches à de faibles températures tel que l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel pur ou dopé [3,49,65], mais il y a de nombreux problèmes inhérents à cette technique :

- ✓ La stœchiométrie des couches est difficile à contrôler,
- ✓ Les couches présentent généralement une faible densité et de nombreux défauts.

### **I.3.2. Méthodes chimiques de dépôt**

#### **I.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode qui permet de déposer des couches minces métalliques, cristallines, polycristallines, amorphes, supraconductrices, diélectriques, ...etc. Cette méthode permet de réaliser des dépôts solides sur un substrat chauffé résultant d'une réaction chimique, à partir d'un précurseur gazeux. Ces derniers peuvent être, au départ, des gaz, ou provenir de la décomposition thermique ou de la réduction de fluorures, chlorures, iodures, organométalliques (y compris les carbonyles), hydrocarbures, etc [30]. Les matériaux déposés sont denses, proches de la densité théorique (sauf si l'on désire une densité contrôlée inférieure). Ils adhèrent bien sur les substrats et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation peuvent être contrôlées. Il existe toutefois des limitations à l'emploi de la méthode CVD. La plus importante est la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit

être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer, ou subir des modifications importantes de caractéristiques. De plus, le substrat et le matériau déposé doivent avoir des coefficients de dilatation thermique très voisins pour éviter des contraintes destructives au moment du refroidissement. D'une manière générale, l'équipement nécessaire à cette technique de dépôt se compose des éléments suivants [30,48] :

- ✓ Une chambre de réaction où est réalisé le dépôt.
- ✓ Un système permettant d'évacuer les gaz rejetés par la réaction (pompe à vide).
- ✓ Un système fournissant l'énergie d'activation nécessaire à la réaction et au chauffage du substrat.
- ✓ Système d'introduction des précurseurs (débitmètre).
- ✓ Un système de mélange et de distribution de gaz spécifiques du dépôt à réaliser.

Différentes couches minces de NiO et ZnO ont été préparées avec succès par la technique CVD [6,55,66,67]. Dans cette technique, plusieurs paramètres entre en jeu, tel que la température de dépôt, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils,...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique. Il existe plusieurs types de techniques CVD dont on peut citer [7] :

• **Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma** (PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) : c'est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique [48]. Il s'en suit alors une réaction chimique, à la surface du substrat, entre les produits de réaction de décomposition ce qui entraîne la formation d'un film solide. La température du substrat est souvent de l'ordre de plusieurs centaines de degrés. Or, une très haute température peut être un frein d'utilisation. C'est pourquoi on aide la décomposition thermique avec la décomposition dans un plasma. L'utilisation d'un plasma permet de générer les espèces réactives par des collisions électron-molécule ou molécule-molécule. Quant aux produits gazeux de la réaction, ils sont éliminés par le pompage de la chambre (Figure I.7) [30].

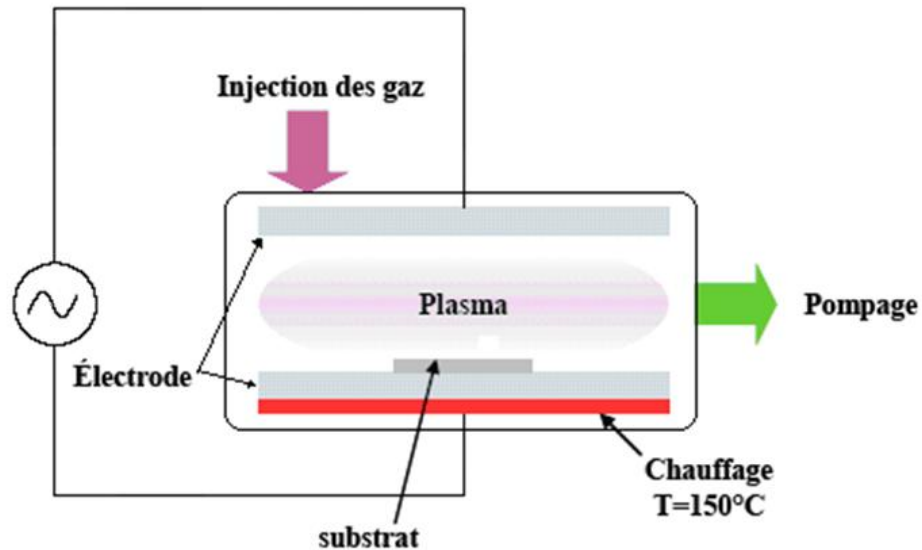


Figure I.7 : Principe du dépôt de films minces par PECVD [68].

• **Dépôt chimique métal organique en phase vapeur (MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)** : A pression atmosphérique ou à basse pression [67,69], est une technique héritée de la microélectronique où de nombreux dépôts de surface sont réalisés en CVD comme le polysilicium ou la silice à basse température. Ce procédé consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact avec le substrat (Figure I.8).

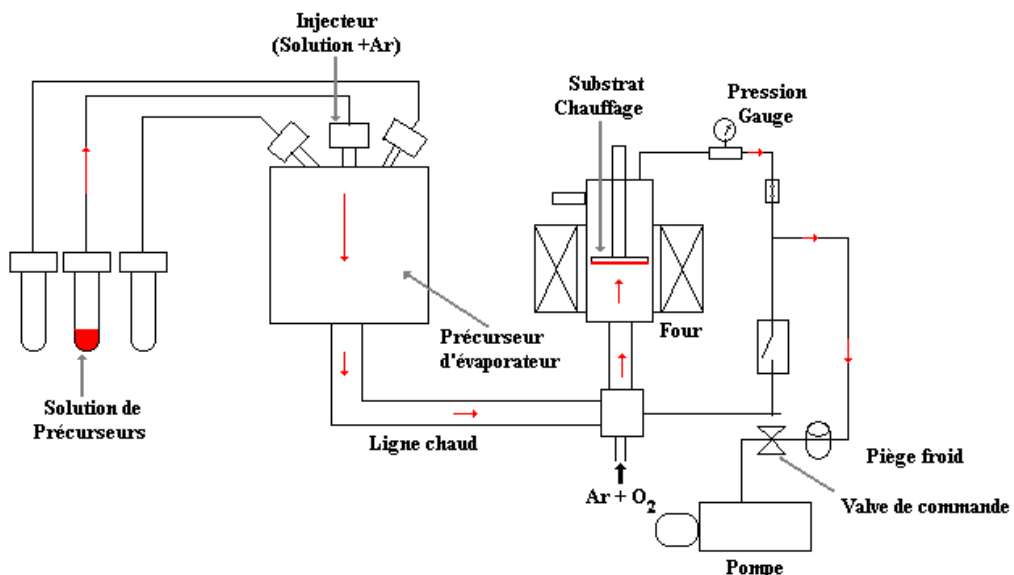


Figure I.8 : Principe du dépôt de films minces par MOCVD [30].

• **Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)**,

- **Dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression** (LPCVD : *Low-Pressure Chemical Vapor Deposition* ).

- **Dépôt chimique de couches atomiques en phase vapeur** (ALCVD : *Atomique Layer Chemical Vapor Deposition* ) désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives.

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle présente quelques avantages tel que : vitesses de dépôt élevées, forme du support peut être complexe et des dépôts possibles sur des réfractaires. Or elle présente beaucoup d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz [11,12].

### I.3.2.2. Dépôt chimique en solution

#### a) Procédé Sol-Gel

A la fin des années 1970, les procédés solution-gélification ( *Sol-Gel* ) ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique [12]. La technique Sol-Gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications [12]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [70].

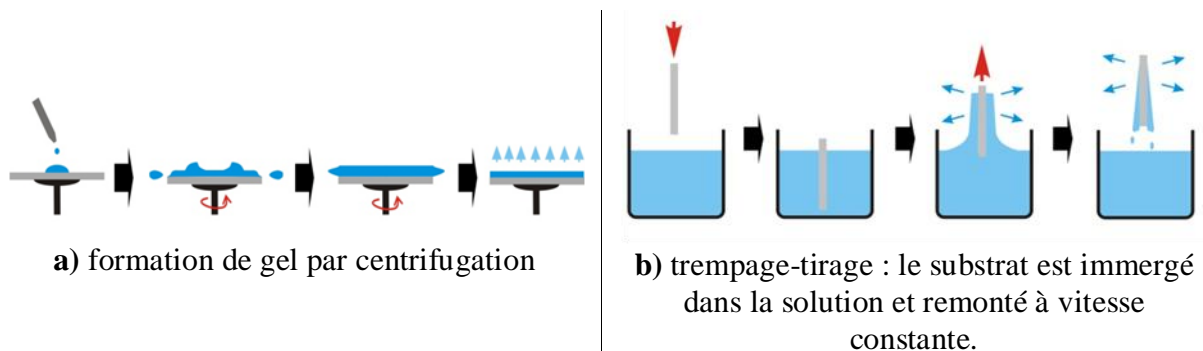
Le principe de base du procédé Sol-Gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (réactions d'hydrolyse-condensation) de type polymérisation à température proche de l'ambiante [71]. Les techniques de *dip-coating* et de *spin-coating* sont les techniques les plus connues et les plus utilisées (Figure I.9) [12]. Pour le *dip-coating* ou *trempe*, moins utilisé, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) d'un substrat immergé préalablement dans le « sol ». Le procédé de *spin-coating* ou *centrifugation* consiste à étaler le " sol " ou le " gel " par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse

élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit en quatre étapes [71] :

- i) Tout d'abord, un excès de « sol » est déposé sur le substrat immobile,
- ii) Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale,
- iii) L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge,
- iv) Enfin, le solvant s'évapore et le gel se forme.

Différentes couches minces de NiO et ZnO dopés ou non dopés, ont été préparées avec succès par la technique Sol-Gel [13,22,72]. Park et *al.*, ont obtenu des couches minces de NiO et  $Ni_{1-x}Zn_xO$  sur des substrat en  $Al_2O_3$  par la technique de « spin-coating » (3000 tours par min) en utilisant une solution d'acétate de nickel et d'acétate de zinc dissous dans un solvant mélange de  $C_3H_8O_2$  et  $C_2H_7NO$  [13]. Le cycle comprenant les étapes suivantes :

Tirage ou centrifugation → séchage → recuit, peut être répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouches.



**Figure I.9 :** Principe de dépôt de couches minces par voie Sol-Gel :  
(a) dip-coating, et (b) spin-coating.

Cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées [11].

### b) Électrodéposition

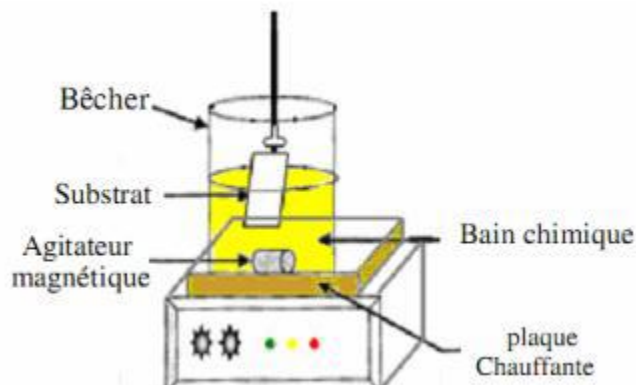
L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui consiste à déposer une couche mince sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé (0 et  $200 \mu A$  pour une tension variant de  $-10 V$  à  $+10 V$ ), soit à potentiel imposé [7,47,73]. Les dépôts ont été réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle de la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus, le dépôt se fait à basse

température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [7,73].

Par cette technique, les couches minces de NiO et ZnO ont été préparées avec succès sur des substrats en FTO (Oxyde d'étain dopé au fluor) et ITO (Oxyde d'indium dopé à l'étain), respectivement [47,74].

### c) Méthode de bain chimique

Le dépôt chimique par la méthode de bain chimique (CBD: *Chemical Bath Deposition*) des films est une technique très ancienne, nommée également, technique de croissance en solution. Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent (le dépôt argenté de miroir) en utilisant une technique chimique en solution. Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique), à lieu à basse température ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le CBD est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure (ion négatif formé à partir d'un élément chimique de la famille des chalcogènes qui a gagné deux électrons) [75,76]. Un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain. La technique dans ces conditions se porte sur le dégagement lent des ions chalcogènes (l'oxygène par exemple) dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration. La figure I.10 représente le schéma d'un équipement de CBD. La formation de film sur le substrat a lieu quand le produit ionique excède le produit de solubilité  $K_{sp}$  [75,77]. Différentes couches minces de NiO et ZnO ont été préparées avec succès par la méthode de CBD [78,79].



**Figure I.10 :** Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [80].

#### d) Méthode de spray pyrolyse

La technique "spray" a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963. Elle fut utilisée avec succès pour le dépôt de films de CdS. Elle a, ensuite, été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>... [81] ainsi que pour l'obtention de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO<sub>2</sub>, ZnO, NiO...) [34,82,83]. La méthode de spray pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer sur un substrat chauffé (Figure I.11). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les éléments (volatiles) de la solution en surface et seront immédiatement éliminés, il reste le composé à former [30]. "Spray pyrolyse" est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse:

- "spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- "pyrolyse" vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [84]. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [84]. L'expérience peut être réalisée à l'air [61], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torrs [85].

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Différentes couches minces de NiO et ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par la technique de spray pyrolyse [34,54,82,83,86]. On emploie dans ce cas des solvants, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates [87,88], les chlorures [31,88] et les acétates, respectivement, de zinc ou de nickel [35,54,88]. Le dissolvant employé peut être l'eau distillée [25,30,35,88], l'alcool (le méthanol [89]), ou un mélange méthanol-eau [30]. La concentration globale de la solution est variée de 0.01 à quelque moles/litre. Dans la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelquefois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ce qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [85].

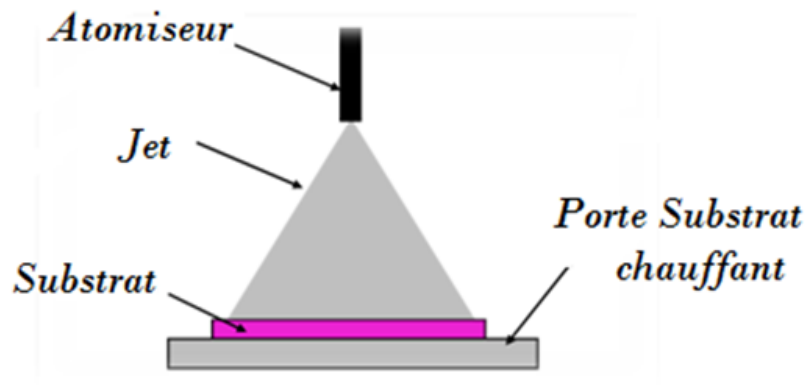
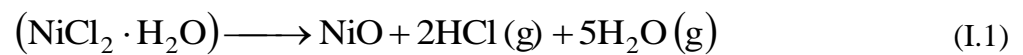
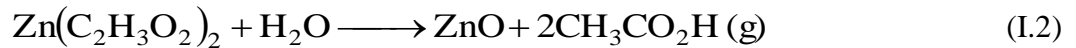


Figure I.11 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [73].

La décomposition thermique du chlorure de nickel hexahydraté produit NiO selon la réaction suivante [34] :



La décomposition thermique de l'acétate de zinc dihydraté produit ZnO selon la réaction suivante [30] :



D'autres études [90] proposent un autre type de réaction de décomposition selon le schéma suivant (Figure I.12) :

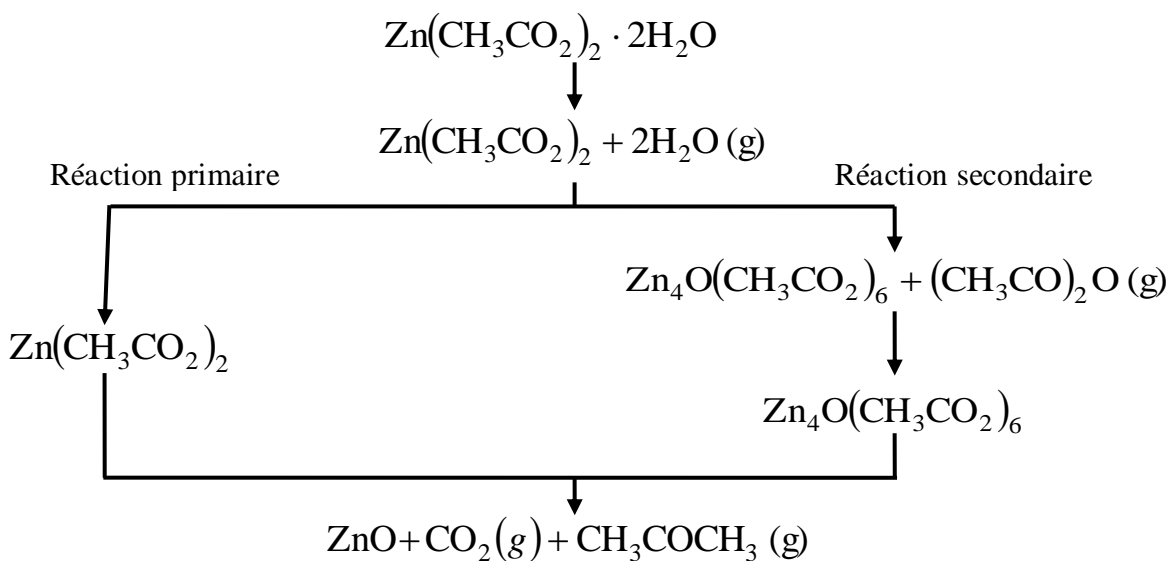


Figure I.12 : La réaction de décomposition d'acétate de zinc [90].

Cette méthode présente de nombreux avantages [29,30,54,61] :

- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de haute et bonne qualité.
- ✓ Une excellente adhérence.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- ✓ Elle est industrialisable.
- ✓ On peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.
- ✓ Elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince.

Ce sont tous ces avantages qui nous ont motivé à sélectionner ce procédé d'élaboration pour réaliser notre travail. Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que la nature de précurseur, la nature de solvant, la concentration de la solution, la nature du substrat, la température de dépôt, la distance bec-substrat, le débit de pulvérisation,...etc [1,11,30,33].

Il existe trois principes pour pulvériser la solution :

- i) La pulvérisation manuelle [91],
- ii) Les vibrations hautes fréquences. Cette méthode s'appelle « spray ultrasonique » [11,92],
- iii) La pulvérisation assistée d'un compresseur [12,30,93].

Dans notre cas nous avons utilisé le dernier.

#### **I.4. Domaines d'applications des couches minces**

Les applications des couches minces sont innombrables. Certaines sont encore du domaine de la recherche. On peut, en première approche, citer les applications suivantes [2,30,48] :

- ✓ **Economique** : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.
- ✓ **Applications optiques** : optique pour lasers (réflexion et transmission), couches sur verre pour constructions d'immeubles, miroirs pour automobiles (rétroviseurs), couches réfléchissantes et anti-reflets, couches optiques absorbantes, couches absorbantes sélectives, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), lunetterie, codeurs,...
- ✓ **Applications électriques** : conducteurs électriques, contacts électriques, transistors, circuits intégrés, électronique, métallisation de la surface, par exemple; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage (MEB), isolants électriques, matériaux supraconducteurs à température de transition élevée,...
- ✓ **Applications mécaniques** : couches lubrifiantes antifrictions, couches résistant à l'érosion ou à l'usure, couches dures pour outils de coupe,...
- ✓ **Applications chimiques** : capteur de gaz, couches résistant à la corrosion, catalytiques, dépôt sur pièces de montures et de réacteurs, dépôt sur matériels marins,...
- ✓ **Applications décoratives** : bijouterie, montures de lunettes, horlogerie, pièces pour automobile,...
- ✓ **Applications biomédicales** : protection des pièces implantées dans le corps humain telles que les valves cardiaques, les prothèses diverses (hanches, genoux, etc.),...

### I.5. Le choix du procédé de dépôt de couches minces

En général, quelles que soient les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants [30,94] :

- ✓ Le milieu environnant (gaz, liquide,...).
- ✓ Les réactifs utilisés (nature, concentration,...).
- ✓ Le substrat (nature, température,...).
- ✓ Les recuits éventuels des couches.

Le choix d'une technique de dépôt de couche mince dépend de plusieurs facteurs [2,48] :

- ✓ Le matériau à déposer.
- ✓ La vitesse de dépôt désirée.
- ✓ Les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt.
- ✓ L'adhérence du dépôt sur le substrat.

- ✓ Le dépôt sur des substrats de forme complexe ou non.
- ✓ La pureté du matériau envisagé pour la solution idéale, et pour une solution de remplacement.
- ✓ Les considérations écologiques.
- ✓ La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et dans le futur.

Comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé spray pyrolyse est une méthode assez récente permettant de produire des matériaux oxydes. Cette méthode a des capacités de produire des dépôts de bonne qualité. Elle permet de déposer des couches ayant une bonne uniformité sur une grande surface avec un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable [30,84,95,96], la flexibilité par rapport les autres techniques de dépôt qui utilise le plasma [54]. Les températures atteintes lors de la déposition restent relativement raisonnables [30]. Enfin, un des aspects intéressants du procédé spray tient au fait qu'il ne nécessite pas d'équipements lourds. Comparé aux méthodes de dépôt sous vide, l'investissement est négligeable. C'est là l'une des principales raisons qui ont motivé notre travail de recherche.

## II. Les métaux de transition

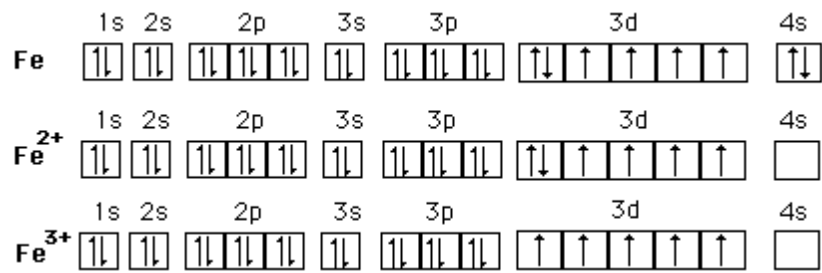
Les métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet ils sont largement utilisés dans la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, ...etc. La haute conductivité de ces matériaux, les destine à des applications électrochimiques. On les utilise dans la fabrication des piles à combustibles et des détecteurs [97].

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états " d ". Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d [97].

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états " s " commencent à être occupés avant que les états " d " ne se saturent, exemple le titane, Ti, ( $3d^2 4s^2$ ) et le cobalt, Co, ( $3d^7 4s^2$ ). Ces états " d " dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états " s " de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états " s " de valence et les électrons de cœur [97].

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc., qui cristallisent dans une





**Figure I.15 :** Des orbitales 3d incomplètement remplies : le fer

Les orbitales 3d du fer non ionisé sont incomplètement remplies : elles ne contiennent que 6 électrons (le maximum pour cette couche étant 10, comme le rappelle l'exemple précédent). Cette particularité explique le caractère paramagnétique intense du fer. Le nombre d'électrons célibataires atteint un maximum dans les cas de Fe<sup>3+</sup> [97].

Parmi les oxydes de métaux de transition (TMO) étudiés ces dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de nickel (NiO) ont émergé comme étant les matériaux binaires les plus intéressants pour améliorer les propriétés optoélectroniques [98-100].

### III. Les oxydes transparents conducteurs

Les oxydes qui sont à la fois transparents et semiconducteurs avec une grande conductivité électrique (TCO: *Transparent Conductive Oxide*) sont très attrayants et d'un grand intérêt à cause de leurs applications diverses en industrie de la micro-électronique et l'optoélectronique [101]. La découverte des TCO remonte au début du XX<sup>ème</sup> siècle, quand Bädeker [102] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) obtenues par pulvérisation à partir d'une oxydation thermique des couches de Cadmium ont les propriétés de transparence et de conduction. Cette observation a donné naissance à un nouveau thème de recherche qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont ensuite apparus. Citons en particulier: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:F, SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:Sb, SnO<sub>2</sub>:Cd, SnO<sub>2</sub>:F, ZnO, ZnO:Al, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CdSnO<sub>2</sub>, CdInO<sub>x</sub>, ...etc. L'obtention de tels matériaux est guidée par le choix d'un bon compromis entre transparence dans le visible, une grande réflexion dans l'infrarouge, une bonne conductivité électrique [102], et de faibles densités de porteurs intrinsèques jusqu'aux hautes températures (1000 °C). Ceci constitue un enjeu industriel important [102].

Les TCO sont utilisés dans plusieurs domaines des composants. Ainsi on les trouve dans les avions sans pilote, les réseaux de satellites, les écrans plats, les fenêtres antigel, les fenêtres réfléchissant la chaleur (Bâtiments, fours, ...), les boucliers électromagnétiques, les dissipateurs de charges électrostatiques [29,55]. Cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique permet aux TCO d'avoir aussi des applications, et non des moindres, dans les domaines de l'optoélectronique à la fois en détection et en émission, par exemple, les cellules solaires [89,103], les afficheurs à cristaux liquides [89], les capteurs à gaz [48], les capteurs d'ondes acoustiques, les systèmes piézoélectriques [56], ...etc. Notons enfin que les TCO sont très appréciés dans le domaine de la photoémission.

Les propriétés physiques d'un TCO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. On les trouve parmi les composés II-VI. Un bon TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'Infrarouge. Les TCO les plus connus sont les oxydes de zinc, de cadmium, d'étain, d'indium et de gallium [61], et aussi le NiO comme un matériau de TCO et il a une conductivité électrique maximum pour le semiconducteur de type p.

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité  $Q$ , mais, pour chaque matériau on utilise dans le domaine correspondant d'autres paramètres, tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental en ce qui concerne l'injection des porteurs). Tous ces paramètres jouent un rôle clé dans le choix des TCO [102].

Les oxydes ont cependant une limite supérieure, de conductivité ( $\sigma$ ) et de transmission ( $T$ ), déterminée par la théorie du transport des électrons dans un métal [61].

$$\frac{\sigma}{T} = 4\pi^2 \varepsilon_0 c^3 n (m^* \mu)^2 \lambda^{-2} e^{-2} \quad (\text{I.3})$$

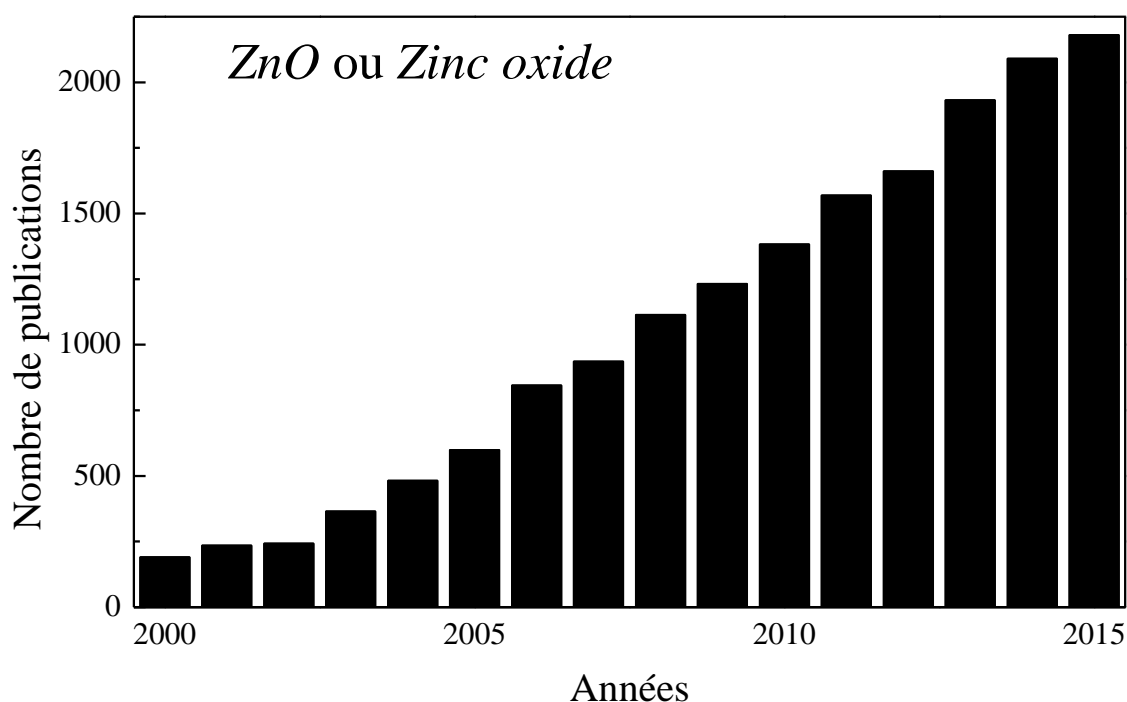
où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $c$ : la vitesse de la lumière,  $n$ : l'indice de réfraction du film,  $m^*$ : la masse effective des électrons de conduction,  $\mu$ : leur mobilité de Hall,  $\lambda$ : la longueur d'onde et  $e$ : la charge électronique. Puisque les TCO ont des indices proches de 2 dans le visible, le meilleur TCO présentera le plus grand produit de mobilité et de masse effective. Par ailleurs dans de nombreuses applications et, en particulier, dans les systèmes d'affichage, il est souhaitable et nécessaire que le film ait une épaisseur minimale afin de conserver une surface aussi lisse que possible. Le paramètre important devient alors la conductivité, c'est à

dire le produit de la mobilité par la concentration de porteurs. Cependant en accroissant le nombre de dopants, ces derniers se comportent alors comme des défauts neutres qui limitent la mobilité. En comparant les TCO, on constate une concentration d'électrons rangée dans l'ordre suivant :  $\text{ZnO:F} < \text{SnO}_2:\text{F} < \text{ZnO:Al} < \text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn} < \text{TiN} < \text{Ag}$  [61].

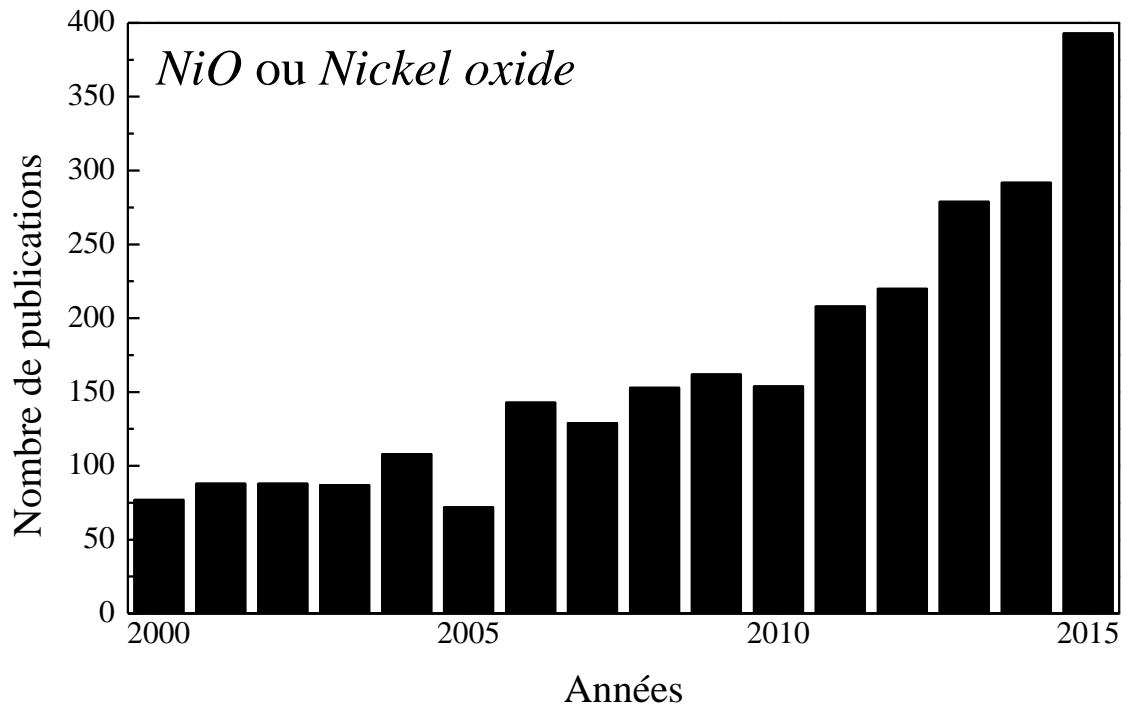
Pour comparaison avec d'autres matériaux « non TCO », nous avons adjoint le TiN et Ag.

Les exigences principales dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques sont un bas coût et un rendement élevé, ce qui a nécessité un développement très efficace de la transparence des TCO et de leur conductivité.

Parmi les TMO et les TCO, on s'intéresse à ZnO et NiO car ils ont de nombreuses applications dans les objets du quotidien. Les figures I.16 et I.17, montrent respectivement l'évolution de nombre de publications comportant les mots-clé « ZnO ou *Zinc oxide* » et « NiO ou *Nickel oxide* » dans leur titre dans les publications scientifiques de « science direct » ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)). Ces matériaux présentent des certains nombres de propriétés qui seront détaillées dans le chapitre suivant.



**Figure I.16** : Nombre de publications comportant le mot-clé « ZnO ou *Zinc oxide* » dans leur titre dans la page du site web *sciencedirect* depuis 2000 à 2015.



**Figure I.17** : Nombre de publications comportant le mot-clé « NiO ou Nickel oxide » dans leur titre dans la page du site web sciencedirect depuis 2000 à 2015.

## Chapitre II :

Etude bibliographique sur  
les propriétés et les applications de  
l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel

## **Chapitre II : Etude bibliographique sur les propriétés et les applications de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel**

### **Introduction**

Les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel (ZnO et NiO) en font des matériaux très intéressants pour des applications en optoélectronique et en microélectronique. Dans ce chapitre, nous passons en revue les propriétés générales de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel. En présentant ses propriétés structurales, optiques, et électriques, nous montrerons que l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel, en raison de ses propriétés remarquables, a une multitude d'applications. Dans le cas où ils se présentent sous forme de couches minces, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

### **I. Les propriétés de ZnO**

Les propriétés de ZnO sont multiples : Il possède une grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau, grande stabilité thermique, mécanique et chimique même dans une atmosphère en plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [55,69]. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [69]. Sa fonction piézoélectrique est meilleure que celle des autres TCO comme In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdSnO<sub>4</sub> ou SbO<sub>2</sub> [89]. En plus de son abondance et de sa nature non toxique (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO) [55], il a un module de cisaillement très grand ( 45.5GPa, ce qui indique la stabilité de cristal) par rapport au ZnSe (18.35GPa) et le GaAs ( 32.60GPa ), et sa conductivité thermique élevée de 0.54 W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (comparés à 0.5 pour la GaAs) [104].

En optoélectronique, ZnO est vu comme un concurrent direct de GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. Dans ce domaine, l'atout fondamental de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique dans la famille II-VI (60 meV pour ZnO, 20 meV pour ZnS et 21 meV pour GaN) qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émission améliorées et/ou exploitant des effets nouveaux (par exemple, les microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort)

[30,104,105]. L'ensemble de ces caractéristiques avantage le ZnO sur les autres matériaux tels que ITO, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ou SnO<sub>2</sub> [89].

### I.1. Propriétés structurales de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO), connu sous le nom zincite à l'état naturel (Figure II.1), elle est toujours trouvée sous des formes colorées (de l'orange au rouge foncé) à cause d'impuretés et que les cristaux, pyramidaux, sont très rares [30,69,106].



*Figure II.1 : Photo d'un cristal de zincite [11].*

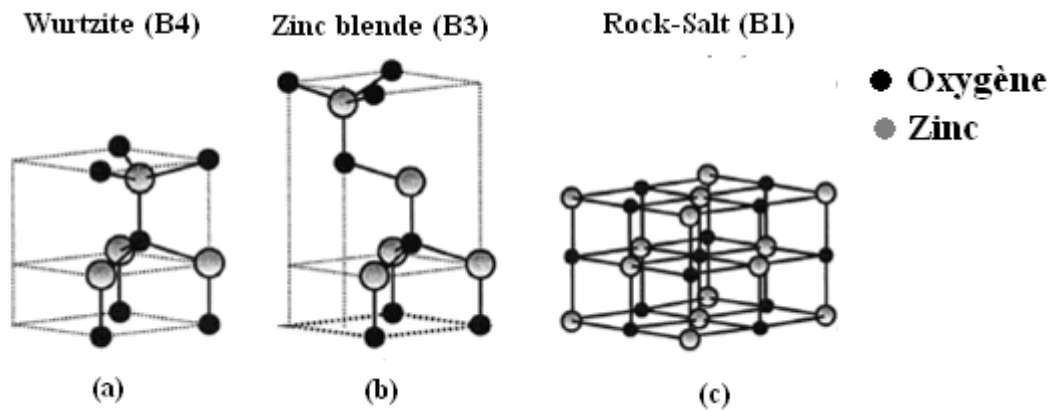
Industriellement, on peut l'obtenir sous forme de poudre blanche (Figure II.2) ou de cristal massif communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc », il est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et les alcalis [11,12].



*Figure II.2 : Poudre d'oxyde de zinc.*

Selon les conditions d'élaboration, ZnO se présente sous trois formes cristallines (Figure II.3) [105] :

- i) la structure de type würtzite (hexagonale) qui est stable dans les conditions normales,
- ii) la structure sphalérite (cfc) qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées,
- iii) la structure Rock-Salt (NaCl) qui apparaît sous des pressions très élevées.



**Figure II.3 :** Représentations en bâton et en boule des structures du cristal de ZnO [102]: (a) hexagonal würtzite (B4), (b) structure sphalérite (B3), et (c) Structure Rock-Salt (B1)

**Tableau II.1 :** Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO [107,108].

	Paramètres de réseau (Å)	Coordination (Z)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Groupe spatial
Structure würtzite	a=3.249 c=5.205	2	5.7	P6 <sub>3</sub> mc
Structure cubique	a= 4.28	4	6.9	Fm3m

La condition de stabilité de cette structure, würtzite, est donnée par la relation suivante [30]:

$$0.225 \leq \frac{r_a}{r_c} \leq 0.414 \quad (\text{II.1})$$

où  $r_a$  et  $r_c$  représentent, respectivement, le rayon de l'anion ( $O^{2-}$ ) et celui du cation ( $Zn^{+2}$ ).

Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de ZnO sont représentées sur la figure II.4 (La fiche ASTM 36-1451) et dans le tableau II.2.

36-1451		Wavelength= 1.54184		*	
ZnO		2 $\theta$	Int	h	k l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0 0
		34.451	44	0	0 2
		36.283	100	1	0 1
Zincite, syn		47.580	23	1	0 2
		56.653	32	1	1 0
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.		
		62.921	29	1	0 3
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	I/lor.:			
		66.441	4	2	0 0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		68.025	23	1	1 2
		69.164	11	2	0 1
		72.630	2	0	0 4
		77.028	4	2	0 2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.450	1	1	0 4
a: 3.24982(9)	b:	c: 5.20661(15)	A:	C: 1.6021	
		89.699	7	2	0 3
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:	
		92.881	3	2	1 0
Ref: Ibid.		95.405	6	2	1 1
		98.720	4	1	1 4
		103.062	2	2	1 2
		104.253	5	1	0 5
Dx: 5.675	Dm:	SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 , 29)	107.556	1	2 0 4
			110.525	3	3 0 0
sa:	$\eta\omega\beta$ : 2.013	$\epsilon\gamma$ : 2.029	Sign: + 2V:		
			116.428	8	2 1 3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504			121.737	4	3 0 2
			125.367	1	0 0 6
			134.150	3	2 0 5
			136.752	1	1 0 6
Color: Colorless			138.758	2	2 1 4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.			143.195	3	2 2 0



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30

Figure II.4 : La fiche ASTM de l'oxyde de zinc (36-1451).

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [30], laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [108].

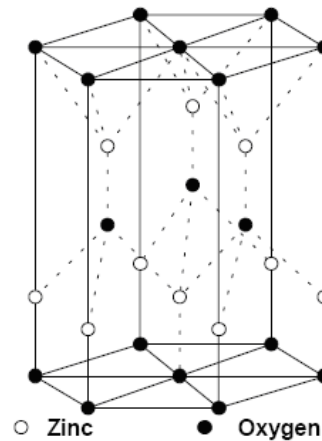
**Tableau II.2 :** Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [7,50,56,109,110].

Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	81.38±0.02 (O : 19.66 % et Zn : 80.36 %)	
Densité moléculaire (molécules/cm <sup>3</sup> )	4.21x10 <sup>22</sup>	
Température de fusion (°C)	1975	
Enthalpie de formation (kJ/mol)	-350.9	
Module de cisaillement (GPa)	45.5	
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29°C (mg/l)	1.6	
Réseau	Hexagonal Würtzite	
Paramètres de maille (Å)	a = 3.250 c = 5.206	
Distance entre O <sup>-2</sup> et Zn <sup>+2</sup> , (le plus proche voisin) (Å)	Suivant l'axe c ; d = 1.96 Pour les trois autres d = 1.98	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique (Å)	Liaison covalente	Zn neutre = 1.31 O neutre = 0.66
	Liaison ionique	Zn <sup>+2</sup> = 0.06 O <sup>-2</sup> = 1.38
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (Å)	Zn <sup>+2</sup> = 0.74, O <sup>-2</sup> = 1.24	

Dans le cas würtzite (le plus stable), les atomes d'oxygène occupent la moitié des sites tétraédriques. Il y a deux unités formulaires ZnO par maille chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et le groupe spatial est P<sub>6</sub>mc [30]. D'autre part le ZnO appartient à la classe cristalline 6mm [56].

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} : (0,0,0); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right) \\ \text{O} : (0,0,\mu); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \mu + \frac{1}{2}\right), \quad \mu = \frac{3}{8} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} : (0,0,0); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right) \\ \text{O} : \left(0,0, \frac{3}{8}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8}\right) \end{array} \right. \quad (\text{II.2})$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre (Figure II.5). En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans une direction parallèle à l'axe c [111].



**Figure II.5 :** Schéma de la structure hexagonale compact de ZnO [12].

Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , mais aussi par le paramètre de coordonnée intérieure le long de l'axe  $c$  [110]; qui détermine la position relative des sous réseaux du cation  $Zn^{+2}$  et de l'anion  $O^{-2}$ ; la coordonnée " $u$ " est définie par la relation suivante :

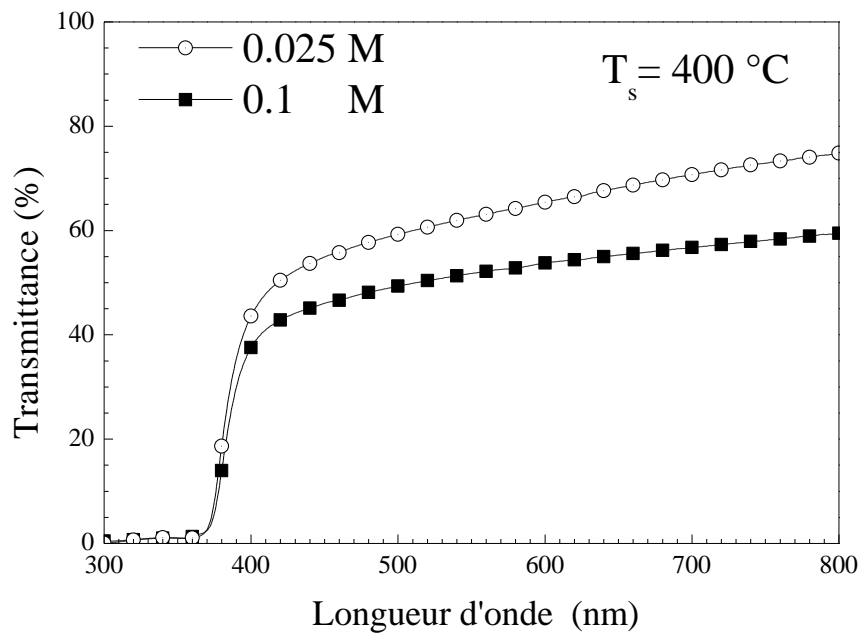
$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3.a^2} \quad (\text{II.3})$$

A partir du tableau II.2, nous remarquons que  $u = 0.37$  est plus petite, ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO pour les applications dans la micro-électronique et la micro mécanique ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$  parmi le plus haut de tous les semiconducteurs) [104].

## I.2. Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [48]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.37 et 2.20 suivant les auteurs. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite, qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet [4,50]. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [112]. Le coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration et diminue avec l'amélioration de la stœchiométrie de ZnO [24,30,113]. On observe une montée abrupte dans le coefficient

d'absorption aux environs de  $\lambda = 385$  nm ( $E_g = 3.3$  eV), mais cette valeur peut varier entre 3.17 eV et 3.39 eV, selon le mode de préparation et le taux de dopage [4,6,24,30,50,113]. La figure II.6 montre la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde incidente pour des couches minces de ZnO que nous avons déposé par la technique de spray pyrolyse à 400°C pour deux concentration de solution différente [30] :



**Figure II.6 :** Variation de la transmittance optique en fonction de longueur d'onde de couches minces déposées à 400°C et deux concentrations de la solution différentes [30].

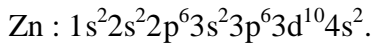
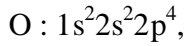
Les caractéristiques optiques principales du ZnO sont reportées dans le tableau II.3.

**Tableau II.3 :** Quelques propriétés optiques de ZnO [7].

Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8–1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013–2.029
Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	$10^4$
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

### I.3. Propriétés électriques de ZnO

ZnO est un semiconducteur du groupe A<sup>VI</sup>B<sup>II</sup>. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes [12,30,114] :



Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction [30,105].

Le tableau II.4 regroupe quelques propriétés électriques de ZnO.

**Tableau II.4 :** Quelques propriétés électriques de ZnO [115-117].

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k (eV)	3.4
Largeur de la bande interdite à 300 k (eV)	$3.34 \pm 0.02$
Type de conductivité	n et (p)
Conductivité électrique ( $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ )	$10^{-6} - 10^2$
Densité de porteurs de charges ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{15} - 10^{21}$
Densité d'états dans BC ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3.71 \cdot 10^{18}$
Densité d'états dans BV ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.16 \cdot 10^{19}$
Mobilité des électrons ( $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ )	0.2-200
Mobilité des trous ( $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ )	5-50
Masse effective des électrons :	$0.28 m_0$
Masse effective des trous :	$0.60 m_0$
Vitesse thermique des électrons ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2.2 \cdot 10^7$
Vitesse thermique des trous ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1.5 \cdot 10^7$
Constante diélectrique relative $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	$\begin{cases} \varepsilon_{//} = 8.7 \\ \varepsilon_{\perp} = 7.8 \end{cases}$

La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est

attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou à des défauts dans la structure). Cette déviation peut être due aux lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [30]. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique est [30,118] :



Les couches d'oxyde de zinc déposées par spray pyrolyse ont une conductivité électrique de l'ordre de  $10^{-6}$ – $10^2$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> et qui augmente lorsque l'épaisseur augmente. Ceci entraîne une augmentation de la concentration des porteurs de charge [8,25]. La diffusion de ces porteurs est, principalement, due à trois facteurs qui sont la présence d'impuretés ionisées ou neutres, la présence de joints de grains dans le matériau et la présence de phonons optiques ou acoustiques [30]. ZnO est un semi conducteur de type n mais, récemment, T. Aoki et *al.* ont réussi à obtenir une conductivité de type p [30,119]. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (Bore "B", Aluminium "Al", Gallium "Ga", Indium "In", ...). 2 des électrons externes sont utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons est cédé à la bande de conduction. Des éléments appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor (F), peuvent également servir de dopants. Dans ce cas, les atomes dopants remplacent les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO [30,120].

Beaucoup d'études ont été menées sur le cristal de ZnO et sur ses méthodes de fabrication [55,121]. En général, les divers procédés de dépôt de couches minces en phase vapeur donnent plutôt des couches polycristallines, c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques. Cet aspect est très important, en particulier pour la compréhension du comportement de la mobilité des porteurs de charge ( $\mu$ ), qui sont des électrons dans le cas de ZnO.  $\mu$  est un facteur déterminant pour la conduction électrique des TCO. En effet, plus  $\mu$  est grand, plus la conductivité ( $\sigma$ ) est élevée [55]. La mobilité est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charges libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important, plus  $\mu$  est basse. La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs [55] :

- i) **La présence d'impuretés ionisées ou neutres** (comme les atomes de bore ou de zinc interstitiels). L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et sujette à beaucoup de discussions et théories.

**ii) La présence de joints de grains dans le matériau** (cas des matériaux polycristallins).

Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent traverser. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite.

**iii) La présence de phonons optiques ou acoustiques:** les diverses vibrations du réseau atomique peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Toutefois, les propriétés de transport des couches minces de ZnO non dopé sont instables, particulièrement, à hautes températures, mais cet inconvénient est éliminé grâce au dopage qui augmente la conductivité électrique [122].

**I.4. Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de ZnO dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). ZnO est utilisé comme piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques [69]. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [69].

A cause de ces propriétés remarquables, ZnO en couches minces promet d'être le matériau du 21<sup>ème</sup> siècle.

**II. Les propriétés de NiO**

Le terme oxyde de nickel peut renvoyer à [11,12] :

- l'oxyde de nickel (IV),  $\text{NiO}_2$ ,
- l'oxyde de nickel (III),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  ;
- l'oxyde de nickel (II),  $\text{NiO}$  .

**a. L'oxyde de nickel (IV)**

Oxyde de nickel (IV) ou dioxyde de nickel est un composé chimique de formule  $\text{NiO}_2$ . Il s'agit d'un solide cristallisé instable, souvent hydraté ( $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), qui se décompose sous l'effet de la chaleur. Il n'est pas inflammable mais augmente le risque d'incendie lorsqu'il est en contact avec des matières combustibles et est susceptible d'attiser fortement un incendie en cours [11,12].

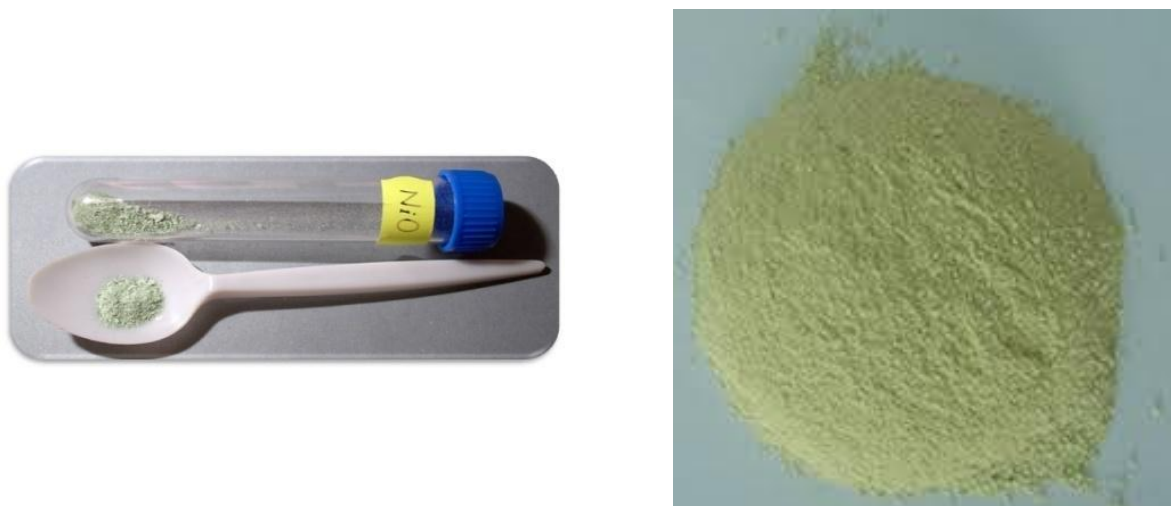
**b. L'oxyde de nickel (III)**

L'oxyde de nickel (III) ou oxyde de nickel noir, est un composé chimique dont la formule est généralement écrite  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , bien qu'en réalité sa composition ne soit pas caractérisée avec certitude. Il s'agit d'un solide cristallisé de couleur verte et pratiquement insoluble dans l'eau. Largement disponible dans le commerce, l'oxyde de nickel noir est généralement défini par ses fournisseurs comme ayant une teneur en nickel d'environ 77 %, alors que la teneur correspondant à la formule  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  est de 70.98 %; cette teneur se rapproche davantage de celle de l'oxyde de nickel (II) (78.56 %), notoirement non-stœchiométrique, et il pourrait alors plutôt s'agir d'un oxyde de nickel (II) particulièrement non-stœchiométrique [11,12].

La littérature mentionne cependant une phase caractérisée comme du  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  sur des surfaces de nickel et comme intermédiaire de l'oxydation du nickel.

**c. L'oxyde de nickel (II)**

L'oxyde de nickel (II) est un composé chimique de formule  $\text{NiO}$ , il existe dans la nature sous forme d'octaèdres. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus moins noire (Figure II.7) [11,12].



**Figure II.7 :** Poudre d'oxyde de nickel [11,12].

Il cristallise dans la structure de type NaCl (cubique à faces centrées) [13], les ions  $\text{Ni}^{+2}$  et  $\text{O}^{-2}$  occupant des sites octaédriques. Il est obtenu par la pyrolyse de composés du nickel divalent comme  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCO}_3$  ou  $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . L'oxyde de nickel est présent dans la nature sous forme *bunsénite* (Figure II.8). Comme c'est le cas pour de nombreux oxydes de métaux divalents, NiO est très fréquemment non-stœchiométrique (le rapport Ni/O est légèrement différent de 1). Rajoutons que c'est un composé vert ou noir [123].



**Figure II.8 :** Photo d'un cristal de bunsénite [11].

Le NiO possède une grande stabilité chimique et thermodynamique, très résistant à l'oxydation [124,125]. Il peut être obtenu par différentes méthodes telles que :

- Par oxydation à 200°C du nickel divisé au moyen d'oxyde nitrique [123].
- Par calcination à l'air vers 1000 °C du nitrate de nickel pur [126].
- Par calcination, à l'air, dans le vide ou en atmosphère inerte du carbonate, du sulfate simple ou ammoniacal ou d'un oxyde supérieur [127].
- Par réduction ménagée d'un des oxydes supérieurs par l'hydrogène, l'ammoniac ou l'oxyde de carbone [128].
- Par la décomposition thermique de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à 400°C pendant 2h [128].
- A partir de la solution de chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Par la technique de spray pyrolyse [16,129].

Récemment, le dépôt de couches minces de NiO a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques intéressantes menant à un grand nombre d'applications technologiques [130-133].

### II.1. Propriétés structurales de NiO

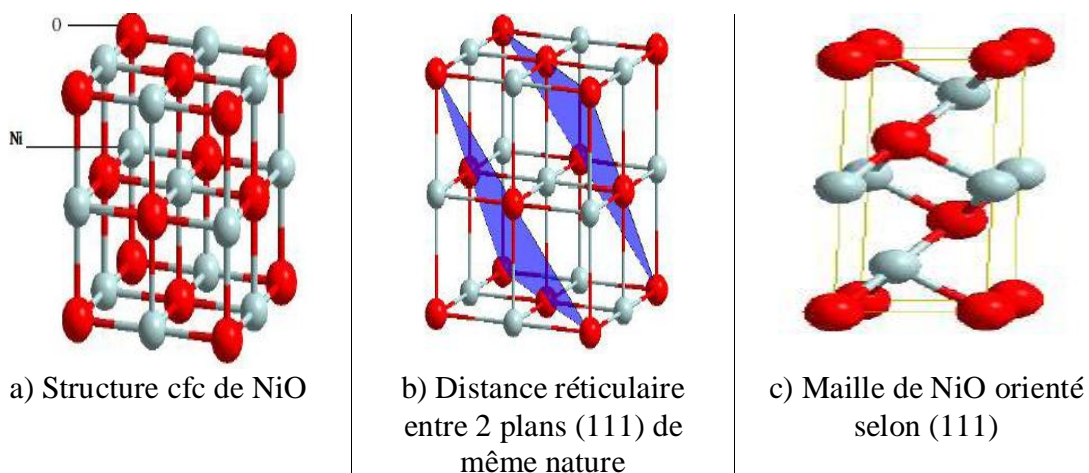
L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl (Rock-Salt) [13]. Le paramètre de maille est de 0.417 nm, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique [134].

Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de l'oxyde de nickel (NiO) sont représentées sur la figure II.10 (La fiche ASTM 47-1049) et dans le tableau II.5.

**Tableau II.5 :** Caractéristiques cristallographiques principales du NiO [123,135].

Paramètre de maille (Å)	$a = b = c = 4.177$
Numéro atomique moyen	18
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	6.72
Masse molaire (g/mol)	74.69
Masse atomique moyenne (g)	27.35
Température de fusion (°C)	1960
Point d'ébullition (°C)	> 2000
Enthalpie de formation à 298 K (kJ/mol d'atomes)	-240
Entropie $S^0$ (JK <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	38
Solubilité dans l'eau à 20°C (mg/L)	1.1

Le sous-réseau de l'oxygène et le sous-réseau du nickel sont tous les deux cfc comme on peut le voir sur la figure II.9.a. Le plan (100) est un plan mixte, composé de 50 % de Ni et de 50 % d'O et est non-polaire, donc stable (Figure II.9.a).



**Figure II.9 :** Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111) [134,135].

Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire donc instable [135]. Le cristal NiO orienté selon (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués uniquement d'anions d'une part et de cations d'autre part. La distance inter-réticulaire est de 0.120 nm entre deux plans de nature différente, et de 0.241 nm, soit le double, entre deux plans de même nature (Figure II.9.b). La cellule correspondant à la face (111) possède une symétrie hexagonale avec pour paramètres de maille :  $a = b = 0.29475$  nm et  $c = 0.72119$  nm (Figure II.9.c). Les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène, deux autres atomes d'oxygènes étant situés à l'intérieur de la cellule. Les milieux des arêtes suivant la direction  $c$  sont occupés par des atomes de nickel, deux autres atomes de nickel étant situés à l'intérieur de la cellule. Cette cellule contient trois atomes d'oxygène et trois atomes de nickel [26,134,136].

47-1049		Wavelength= 1.54184				
<b>NiO</b>		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Int</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>Nickel Oxide</b>		37.280	61	1	1	1
		43.313	100	2	0	0
		62.936	35	2	2	0
<b>Bunsenite, syn</b>		75.488	13	3	1	1
		79.486	8	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.			
		95.160	4	4	0	0
Cut off: 15.0	Int.: Diffract.	1/ICor.: 6.15				
		107.118	3	3	3	1
		111.257	7	4	2	0
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)						
Sys.: Cubic		S.G.: Fm3m (225)				
a: 4.1771(8)	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 6.808	Dm:	SS/FOM: F $_g$ = 259(.0039 . 8)				
$\mu$ :	$\eta$ : 2.27	$\epsilon$ :	Sign: 2V:			
Ref: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964)						
Color: Green						
Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation. CAS #: 1313-99-1. Sample annealed for 72 hours at 1100 C. Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%. Validated by calculated pattern. Cl Na type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4-835. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 72.88.						

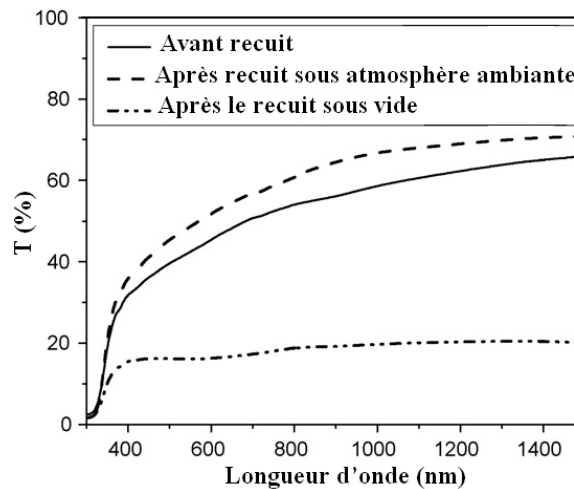


© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30

Figure II.10 : La fiche ASTM de l'oxyde de nickel (47-1049).

## II.2. Propriétés optiques de NiO

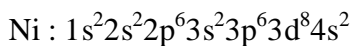
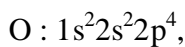
Le NiO est un matériau transparent dans le visible ( 40 - 80 % ) dont l'indice de réfraction est égal à 2.33 avec un grand gap direct (3.5 - 4 eV) dans la gamme de l'ultraviolet [13,137,138]. La figure II.11, montre la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde incidente pour des couches minces de NiO déposées par la technique de spray pyrolyse à partir de la solution de nitrate de nickel hexahydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (avant et après différents processus de recuit à  $425^\circ\text{C}$ ) [139].



**Figure II.11** : Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO en fonction de la longueur d'onde [139].

## II.3. Propriétés électriques de NiO

Le NiO est un semiconducteur du groupe  $A^{VI}B^{VIII}$ . Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont les suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du nickel constituent la zone de conduction.

Le NiO a été sous de vastes enquêtes depuis des décennies en raison de sa structure électronique intéressante, fortement affectée par Ni électrons 3d qui sont localisées dans l'espace, mais étalé sur une large gamme d'énergie en raison de forte répulsion coulombienne entre eux [13,140,141].

Le tableau II.6 regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de nickel (NiO). L'ordre de la conductivité électrique dans l'obscurité pour les échantillons NiO augmente de

$10^{-6}$  à  $10^{-1}(\Omega.cm)^{-1}$  avec l'augmentation de la température de dépôt [34]. La variation de la conductivité peut être correspondre avec la taille de grain ou bien avec l'épaisseur [34].

**Tableau II.6 :** Quelques propriétés électriques de NiO [52,138,142].

Type de conductivité	p
Conductivité électrique ( $(\Omega.cm)^{-1}$ )	$10^{-6}$ - $10^{-1}$
Coefficient de Hall ( $cm^3/C$ )	5-120
Densité de porteurs de charges ( $cm^{-3}$ )	$10^{17}$ - $10^{18}$
Mobilité ( $cm^2/V.s$ )	0.1-7.6

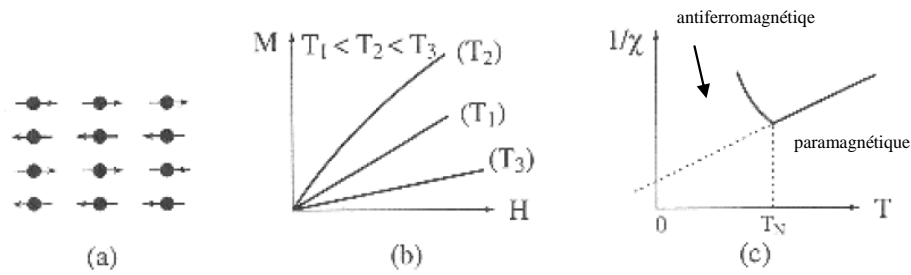
#### II.4. Propriétés magnétiques de NiO

Dans les semiconducteurs magnétiques, l'électron de conduction est à la fois porteur de charge et porteur d'un moment magnétique de spin. On conçoit donc que l'état magnétique du système peut influencer la conduction électronique. Selon Goodenough, puisque le spin de l'électron conducteur se conserve au cours d'un transfert et que le principe d'exclusion de Pauli impose que deux électrons appartenant à la même orbitale atomique soient anti-parallèles, le transfert d'un électron de conduction dans l'orbitale d'un cation accepteur ne se produira facilement que si les spins des électrons 3d des cations donneur et accepteur sont parallèles [11,12,143].

Dans certains semiconducteurs magnétiques, l'ordre magnétique peut donc influencer la localisation des porteurs de charge selon le type de l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les électrons 3d (interaction d'échange s-d). Pour l'oxyde de nickel, les interactions s-d négatives, les spins des électrons 3d des deux sites de conduction voisins sont anti-parallèles ( $\theta=\pi$ ). C'est le cas des semiconducteurs antiferromagnétiques. Ce genre d'interaction conduit à une plus forte localisation des porteurs de charge et donc à des résistivités plus élevées [13,143].

##### a- Les matériaux antiferromagnétiques

Comme dans le cas du paramagnétisme, la susceptibilité des corps antiferromagnétiques est faible et positive. Ces corps sont constitués de deux sous-réseaux de moments magnétiques antiparallèles (Figure II.12 (a)), en dessous d'une température critique dite de Néel ( $T_N$ ). Les aimantations des deux sous-réseaux sont opposées, de sorte que l'aimantation totale d'un corps antiferromagnétique est toujours nulle [12].



**Figure II.12 :** (a) Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes; (c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température [144].

L'interaction entre les moments, appelée interaction d'échange négative, empêche l'alignement des moments dans un seul sens sous l'action d'un champ externe. Le comportement de la susceptibilité et de l'aimantation des corps antiferromagnétiques est représenté sur les figures II.12(b et c). A haute température, le comportement est analogue au paramagnétisme [12,144].

### b- Température de Néel

La température de Néel porte le nom de Louis Néel (1904-2000), qui a reçu le prix Nobel de physique en 1970 pour ses travaux dans ce domaine.  $T_N$  est la température au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique ( $T_N = 523$  K pour le NiO). Au-dessus de cette température, l'énergie thermique est suffisante pour rompre l'ordre magnétique microscopique de la matière [12,13,143].

## III. Les applications de ZnO

A cause de ses innombrables propriétés structurales, optiques et électriques particulières, de son faible coût de production ainsi que la possibilité de son dépôt en grandes surfaces, le ZnO est un matériau très attractif pour différentes applications dans le domaine de l'électroniques et de l'optoélectroniques. Nous citerons ci-dessous les plus importantes.

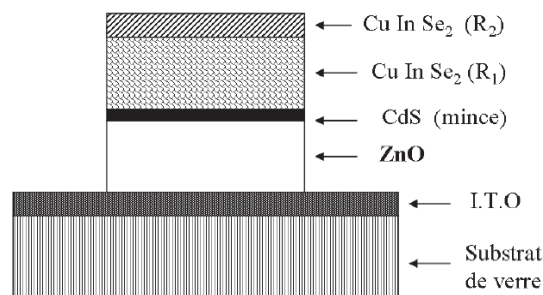
### III.1. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables [104]. Le principe d'une cellule photovoltaïque réside dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. En effet, si

un photon arrive sur le matériau semiconducteur avec une énergie inférieure à l'énergie du gap optique, celui-ci n'est pas absorbé; donc le milieu est transparent pour ces radiations. Dans le cas inverse, l'énergie du photon est transmise à un électron de la bande de valence qui est transféré vers la bande de conduction laissant un trou dans la bande de valence. Afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices, les électrons et les trous formés sont séparés par un champ électrique généré par une hétérojonction (barrière de potentiel entre un métal et un semiconducteur, ou bien interface entre deux semiconducteurs dont les densités de porteurs de charges sont différentes). Dans le cas d'un oxyde semiconducteur, les photopiles sont constituées d'une couche transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p [145]. Le silicium permet la conversion des photons en électrons, et l'oxyde (par exemple de zinc) joue le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, le ZnO doit posséder une transmission optique très élevée et une conductivité électrique la plus forte possible [29].

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure II.13. Elle est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant [11,12] :

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre (généralement le pyrex [11]) utilisée comme contact arrière,
- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopé ou dopé à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.



**Figure II.13** : Coupe d'une photopile solaire [11,110].

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe<sub>2</sub> en deux étapes :

- Une première couche  $R_1$  de faible conductivité ( $\sigma = 0.1 (\Omega.cm)^{-1}$ ;  $d = 1$  à  $1.5 \mu m$ ) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.

- Une deuxième couche  $R_2$  de grande conductivité ( $\sigma = 10 (\Omega.cm)^{-1}$ ;  $d = 0.8$  à  $1 \mu m$ ) permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type  $CdS/CuInSe_2$ , l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- ✓ Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre  $380 nm$  et  $520 nm$  jusqu'au  $CuInSe_2$  alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- ✓ Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme :

- les réflexions optiques,
- l'absorption optique non désirée dans la couche frontale,
- l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante,
- la collecte incomplète des porteurs minoritaires.

Pour y remédier, il faudrait [110] :

- améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma,
- réduire l'épaisseur de la couche absorbante de  $CuInSe_2$ ,
- utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant, améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

De nombreux travaux montrent que l'oxyde de zinc non dopé [103,110], et dopé à l'aluminium [146] ou à l'indium [103] pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois fonctions suivantes :

- Une couche conductrice : forte valeur de conductivité surtout dans le cas de ZnO dopé (Al, In,...).
- Une couche barrière de protection chimique : en effet, le silicium déposé sur verre se heurte aux problèmes d'oxydation. Or le ZnO par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus grande.
- Une couche antireflet pour augmenter l'absorption de la lumière.

### III.2. Applications optoélectroniques dans les régions Visible et UV

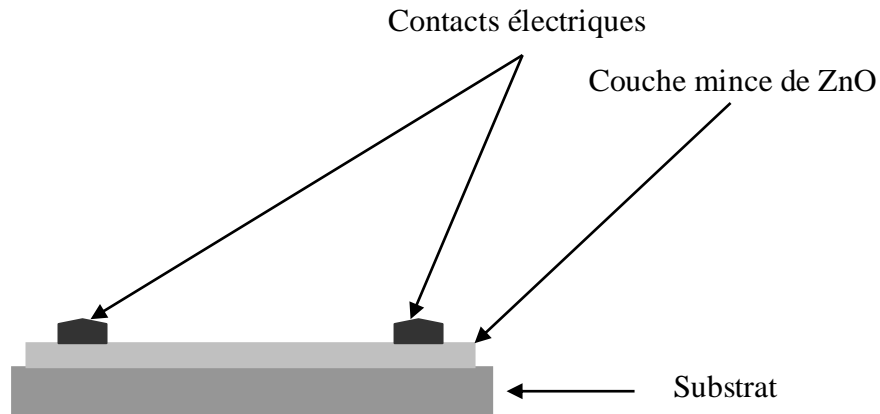
Depuis plusieurs années, un effort important de recherche sur les semiconducteurs à large bande interdite, tels que le ZnO pour des applications optoélectroniques [1,2], a été accompli. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Les couches de ZnO peuvent aussi trouver des applications dans les afficheurs couleurs. D'autre part, le développement des lasers bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc la mise au point de têtes de lecture capables de lire des données stockées en grande densité [30].

### III.3. Détecteurs de gaz

Les détecteurs de gaz, tels que l'oxyde de zinc (ZnO), peuvent être obtenus en contrôlant la taille des pores dans la microstructure des films [87].

Le principe de la détection de gaz par des oxydes métalliques repose sur une modulation de sa conductivité électrique induite par l'adsorption, la physisorption ou la chimisorption à sa surface, d'espèces gazeuses. En effet, cette adsorption modifie la conductivité par une modification des états électroniques du semiconducteur en déplaçant des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes [94]. Dans un premier temps, le film est mis en contact avec l'air, et l'adsorption de molécules d'oxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme de ( $O^-$ ) par arrachement d'un électron de la bande de conduction. Ensuite, les molécules du gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions, libérant un électron vers la bande de conduction de l'oxyde, et faisant varier sa conductivité électrique. Enfin, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface avec retour à l'état d'équilibre. Cependant, ce retour suppose l'absence de phénomène d'empoisonnement des sites de molécules secondaires issues des réactions d'oxydation [30,94].

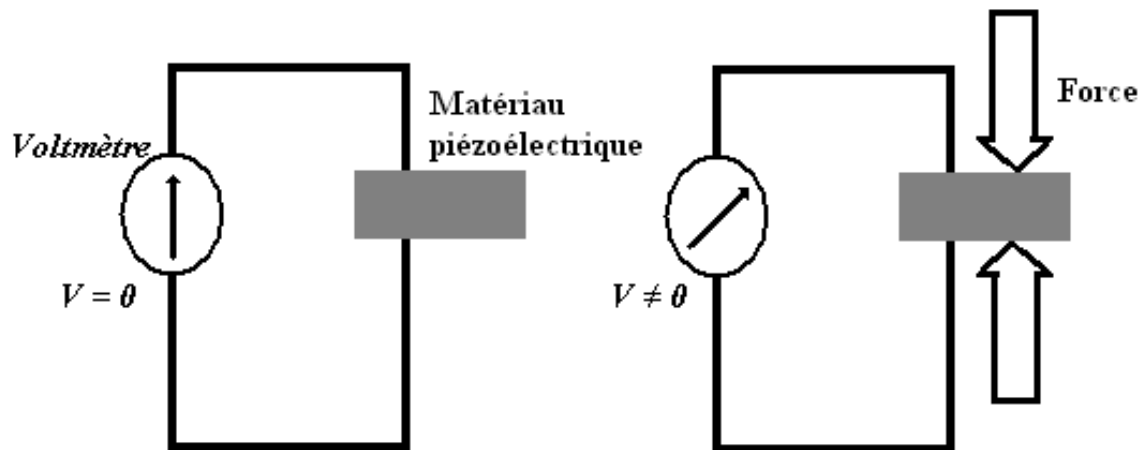
Le premier dispositif de réaction de gaz fonctionnant sur ce principe a été mis au point en 1962 par Seiyama avec un film d'oxyde de zinc comme élément sensible (Figure II.14). Depuis, et afin d'améliorer la sensibilité du matériau, de très nombreux développements ont été apportés au dispositif initial [94], surtout en ce qui concerne les procédés de fabrication, la mise en forme du matériau, l'utilisation de dopants et le traitement physico-chimique [30,94].



**Figure II.14 :** Structure schématique d'un détecteur à gaz avec un film épais résistif de ZnO.

### III.4. Applications piézoélectriques

Des couches minces d'oxyde de zinc sont utilisées comme matériau piézoélectrique dans divers appareils tels que : la sonde mécanique, le microscope acoustique, les dispositifs acousto-optique et les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW "Surface Acoustic Wave").



1. Sans force appliquée  $\Rightarrow$  Pas de tension      2. Force appliquée  $\Rightarrow$  Apparition d'une tension

**Figure II.15 :** Structure schématique de l'effet piézoélectrique [56].

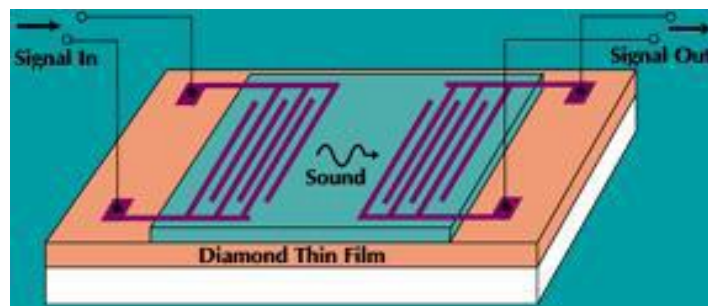
Le choix de l'oxyde de zinc dans ces applications est lié à certaines caractéristiques [30] telles que :

- ZnO possède une structure cristalline hexagonale et fait partie du groupe symétrique 6 mm. L'orientation de son axe c doit être perpendiculaire au substrat pour que l'on puisse utiliser l'effet piézoélectrique.

- son coefficient de couplage électromécanique ( $K^2$ ) est élevé.
- ZnO est parmi les matériaux qui possèdent la plus grande vitesse de propagation des ondes acoustiques. C'est l'effet piézoélectrique schématisé sur la figure II.15.

### III.5. Dispositifs à ondes acoustiques de surface

Les dispositifs SAW, dont le principe est basé sur la propagation des ondes acoustiques de surface, enregistrent une forte évolution grâce à la grande variété de leurs domaines d'application. On peut les utiliser comme filtres et résonateurs pour les systèmes de télécommunications, capteurs sans fils pour la mesure à distances, etc [30,78]. Les caractéristiques des SAW dépendent fortement de la géométrie de transducteurs interdigites, du matériau piézoélectrique et de la nature du substrat utilisé. Des filtres à SAW ont été développés avec des matériaux conventionnels. Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure II.16.



**Figure II.16 :** Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO<sub>3</sub>) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium [11,12].

Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne " $f = v / \lambda$ " où  $v$  représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et  $\lambda$  la distance interdigit de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>) ou le ZnO, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale  $f$  du filtre est de l'ordre de 2.5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer

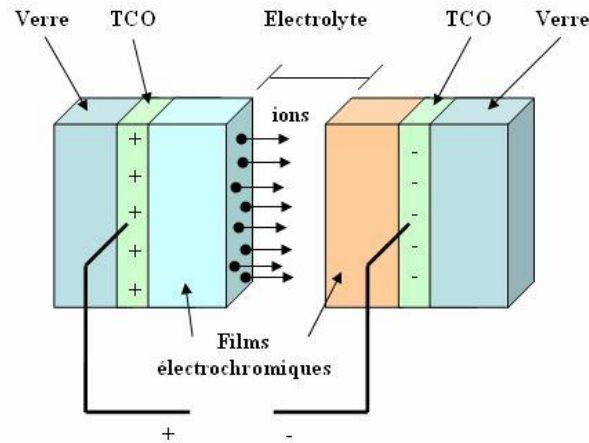
l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du ZnO ou du LiNbO<sub>3</sub> sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [12,147]. Le ZnO est adéquat pour ce type d'applications [78].

### **III.6. Autres applications**

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromiques utiles pour la fabrication de fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident [148]. Leur couplage électromécanique élevé, la stabilité de phase hexagonale et haute constante piézoélectrique rendent utiles dans les transducteurs [41]. Le ZnO fut le premier matériau piézoélectrique en couches minces à être commercialisé. C'était en 1976 et il s'agissait de lignes à retard pour la télévision [56].

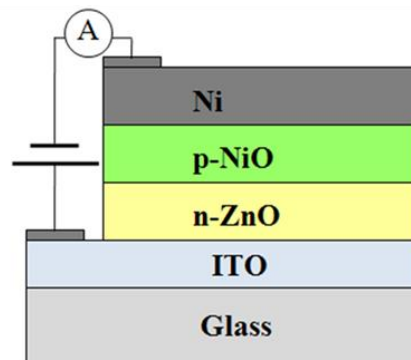
### **IV. Les applications de NiO**

Les couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base des semi-conducteurs de type p sont relativement rares, NiO est l'un de ces oxydes. Récemment, le dépôt de couches minces de NiO a attiré beaucoup d'attention (Figure I.22) en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques intéressantes menant à un grand nombre d'applications technologiques tels que : Composants électroniques, anode dans les piles à combustible à l'oxygène, films conducteurs et transparents (électrode transparente), détecteur à gaz, capteurs chimiques, capteurs à magnétorésistance, l'enregistrement magnétique, les mémoires magnétiques et des électrodes dans les fenêtres intelligentes électrochromiques (Figure II.17) [130-133,149-152].

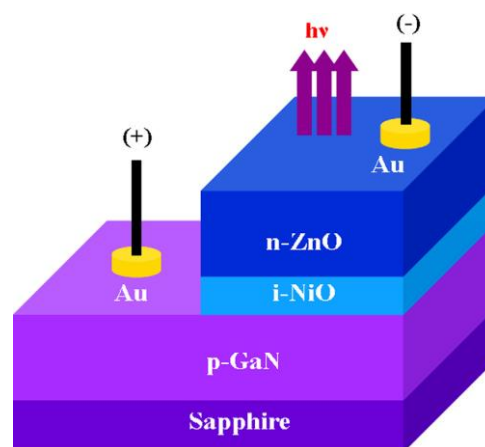


**Figure II.17 :** Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant [11,12].

Par les deux matériaux (ZnO et NiO), nous pouvons aussi fabriquer une diode hétérojonction n-ZnO/p-NiO (Figure II.18 [65]) ou des diodes électroluminescentes dans l'ultraviolet (Figure II.19 [66]).



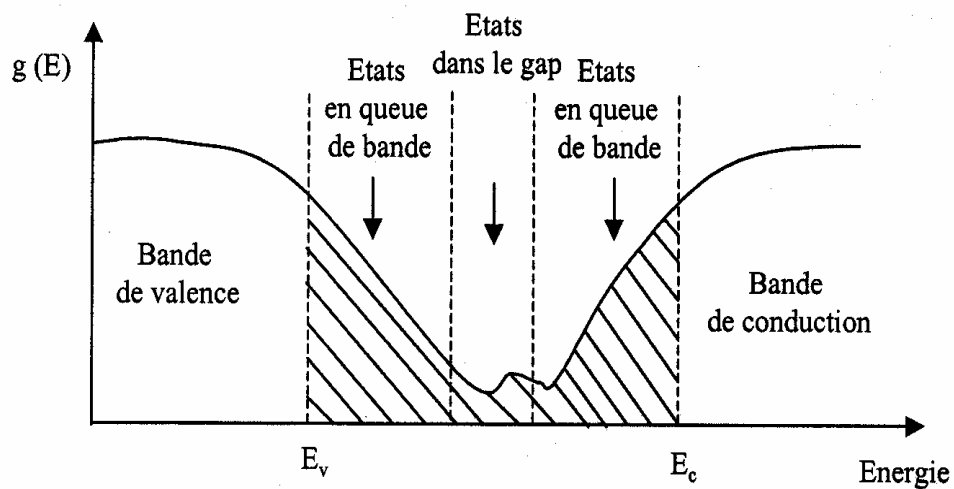
**Figure II.18 :** Diode hétéro-structurée [65].



**Figure II.19 :** Schéma de principe des diodes électroluminescentes dans l'ultraviolet (UV-LED) : n-ZnO/NiO/p-GaN [66].

## V. Les différents types de défauts dans le ZnO et NiO

Pendant la croissance du film, le matériau qui se forme renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_V$  et  $E_C$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés dans la bande interdite qui apparaissent en queues de bande aux frontières des bandes de valence et de conduction [30]. Pour des énergies supérieures à  $E_C$  et inférieures à  $E_V$ , se trouvent les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter (Figure II.20) [153].



**Figure II.20 :** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [30,154].

On définit alors la notion de paramètre d'Urbach pour caractériser ce désordre. Srikant et *al.* [62] ont l'interprété comme étant dû à la queue de bande causée par les états localisés à l'intérieur de la bande interdite.

Les défauts présents dans un matériau dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants [116] :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joints de grains).
- Défauts plans (joints de grains).
- Autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....).

## Conclusion

Pour diverses applications en industrie de la micro-électronique et l'optoélectronique, plusieurs auteurs ont élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO:Ni et de NiO:Zn par différentes techniques et ont étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt.

Dans cette thèse, nous présentons la variation, en fonction de la fraction nominale  $x$  de Zn, des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées par la technique de spray pyrolyse.

Le but de notre étude est d'élaborer des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  et d'utiliser les différences entre les structures de NiO et de ZnO pour faire varier certains paramètres tels que, par exemple, l'augmentation de la porosité. Ceci pourrait conduire à un matériau utilisable dans des applications telles que les capteurs de gaz [22,155]. En outre, NiO est un matériau de type p alors que ZnO est de type n, ce qui implique que le type de conductivité peut être commandé en faisant simplement varier la fraction nominale  $x$  de Zn dans le dépôt des couches minces  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ . La conductivité évoluerait alors en passant du type p pour  $x = 0$  vers le type n pour  $x = 1$ .

Chapitre III :

Méthode expérimentale

## CHAPITRE III : Méthode expérimentale

### Introduction

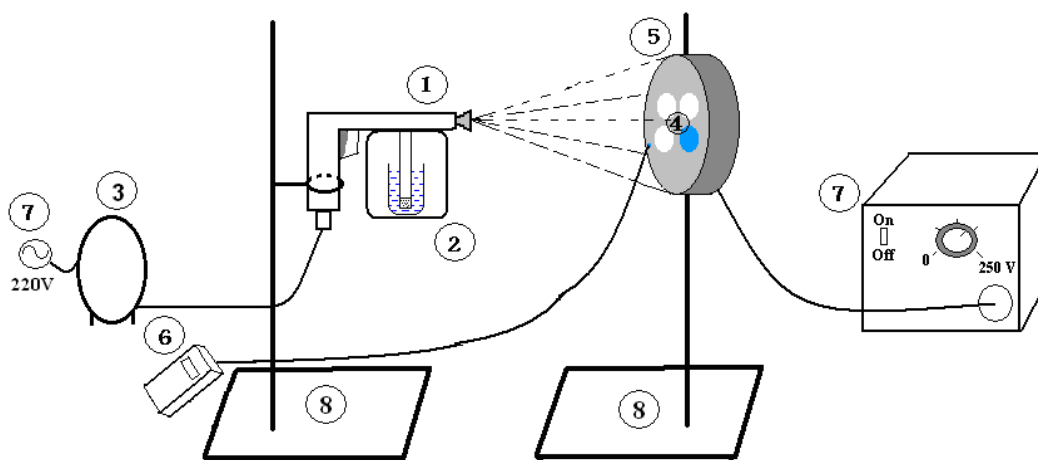
Ce chapitre comprend deux parties (A et B). Dans la première partie, nous allons présenter la technique de spray pyrolyse qui à été utilisée pour déposer des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  tandis que dans la seconde partie nous présenterons les méthodes de caractérisation structurale et morphologique (diffraction de rayon X, microscopie électronique à balayage, et microscope à force atomique), de caractérisation optique (spectroscopie UV-Vis-NIR) et électrique (technique des deux pointes, technique de la pointe chaude, et mesures d'effet Hall) des nos couches.

### A : Réalisation des dépôts

#### I. Le montage expérimental

##### I.1. Description du montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au sein de l'équipe de Technologie des Couches Minces et Applications du Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes électromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF) de l'Université Larbi ben M'hidi d'Oum El Bouaghi. C'est avec ce système de dépôt par la méthode de pulvérisation pyrolytique ou « spray pyrolyse » qui utilise des moyens simples que nous nous avons élaboré les couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ . La figure III.1 indique le schéma de principe du montage expérimental.



**Figure III.1** : Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse  
 1. Pistolet à peinture, 2. Enceinte en verre, 3. Compresseur à air, 4. Substrats,  
 5. Porte-substrats sur résistance de chauffage, 6. Thermocouple digital,  
 7. Alimentation électrique, 8. Supports de la résistance et du pistolet.

## I.2. Eléments du montage

Les principaux éléments du montage sont :

- 1. Pistolet à peinture (GROWN) :** qui permet de pulvériser la solution enfermée dans une enceinte en verre de forme cylindrique.
- 2. Enceinte en verre :** ayant une capacité de 250 ml, l'emploi d'une enceinte en verre permet une meilleure utilisation de la solution de précurseurs en évitant sa contamination.
- 3. Compresseur à air (JUN-AIR) :** qui permet d'assurer un jet d'air sous pression réglable qui assure l'agitation aux solutions liquides utilisées pour la pulvérisation qui remonte jusqu'au bec, une vanne est reliée au compresseur pour contrôler les débits de l'air (la pression utilisée).
- 4. Substrats :** nous avons utilisé des substrats en verre.
- 5. Porte-substrats sur résistance de chauffage :** un plateau de diamètre de 25 cm est en contact avec une résistance électrique alimentée par une source de tension réglable de 0 à 250 V.
- 6. Thermocouple digital Ni-Cr (BBC-M 4012) :** ce thermocouple est constitué d'une soudure de deux fils de Konstantan (55 % cuivre, 45 % nickel)  $\varnothing = 0.7$  mm et Chrom-Nickel  $\varnothing = 0.8$  mm. Sa pointe est placée au centre de la plaque chauffante, il permet de relever la température pour donner la lecture directe de la température du substrat est contrôlée durant le dépôt à l'aide d'un afficheur numérique.
- 7. Alimentation électrique.**
- 8. Supports.**

## I.3. Les paramètres ajustables

Il est important de noter tous les paramètres expérimentaux qui sont modulables peuvent avoir une influence sur les propriétés des couches déposées. Il s'agit de la nature de précurseur, le taux de dopage, la nature du solvant, la concentration de la solution, la nature du substrat, la température de dépôt, la distance bec-substrat, le débit de pulvérisation et le temps de dépôt. Les variations de ces conditions ont une influence sur la cinétique de croissance, l'homogénéité ainsi que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches. Dans le prochain chapitre, on étudiera avec plus de détails, les effets de la fraction nominale  $x$  de Zn ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ et } 1$ ) sur les propriétés physiques et chimiques de couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées par la technique de spray pyrolyse

en fixant tous les autres paramètres expérimentaux ( $T_s$ ,  $C$ ,  $d_{b-s}$ ,  $\phi_s$ , et  $t_D$ ). Notre étude a été faite en utilisant les paramètres ajustables résumés dans le tableau III.1 :

**Tableau III.1 : Les paramètres ajustables de condition de dépôt.**

Températures de Substrat (°C)	400
Molarités de la solution (mol/l)	0.05
Distances Bec-substrat (cm)	30
Débit de pulvérisation (ml / min)	9
Temps de dépôt (min)	5
Substrats utilisés	- Verre de microscope
Nature de précurseurs	- $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ - $(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$
Nature de solvant	Eau bidistillée
Valeurs de $x$ dans $((NiO)_{1-x}(ZnO)_x)$	0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00

## II. Expérimentation

### II.1. Préparation des substrats

Les différentes caractérisations à effectuer imposent le choix de divers types de substrats. Nous avons donc choisi d'utiliser, dans le cadre de ce travail, des lames en verre de format  $(2.54 \times 7.62)$  cm<sup>2</sup> et d'environ 1 mm d'épaisseur, Le choix du verre est dû à la raison qu'il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films, il est adopté en raison de la bonne dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO et le NiO ( $\alpha_{\text{verre}}=8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{NiO}}=7.93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques [7,88]. En découpant des lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant.

La nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt [7]. Les substrats doivent subir un nettoyage pour l'élimination des contaminations organiques (graisse, poussières, etc.). Il s'opère avec des solvants organiques (alcool, acétone...) et il faut finir par un rinçage intensif à l'eau distillée. Ainsi, un nettoyage doux des deux surfaces des lames est effectué à l'aide d'un papier doux non peluchant (papier optique). Ensuite, la lame nettoyée est immergée dans un bain d'eau distillée, puis un bain d'éthanol. Le dégraissage dans chaque bain dure cinq minutes et il est suivi par un rinçage à l'eau distillée. On sèche la lame en la remontant très doucement du bain et en évitant de toucher la

surface du substrat, pour prévenir toute contamination. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, homogénéité des couches déposées, et à sa uniformité (épaisseur constant) [7].

## II.2. Fixation sur résistance des substrats en position verticale

La géométrie choisie pour envoyer le jet sur les substrats est de disposer le porte-substrat verticalement, comme le montre la figure III.1. Il faut éviter de toucher la surface du substrat, pour prévenir toute contamination pour assurer une adhésion adéquate au substrat et une bonne uniformité de la couche déposée [156].

## II.3. Préparation des solutions de dépôt

Dans notre travail, l'acétate de zinc dihydraté (AZD) ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dont la masse moléculaire  $M_{\text{AZD}}=219.49$  g/mol et le chlorure de nickel hexahydraté (CNH) ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dont la masse moléculaire  $M_{\text{CNH}}=237.71$  g/mol sont utilisés comme matériaux sources avec de l'eau bidistillée comme dissolvant. Pour préparer une solution de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  de molarité ( $C$  en mol/l), on mélange une quantité ( $x \cdot V \cdot C \cdot M_{\text{AZD}}$ ) de AZD et ( $(1-x) \cdot V \cdot C \cdot M_{\text{CNH}}$ ) de CNH dans un volume ( $V$  en litres) d'eau bidistillée (Figure III.2), Une balance de type KERN 442-432N avec une précision de  $\pm 0.01$  g a été employée pour peser les quantités de AZD et CNH. La fraction nominale  $x$  de Zn est définie par  $x = \text{Zn} / (\text{Ni} + \text{Zn})$ . Ce rapport  $x$  est contrôlé par la variation de concentration molaire de la solution de précurseurs source de zinc et de nickel séparément.

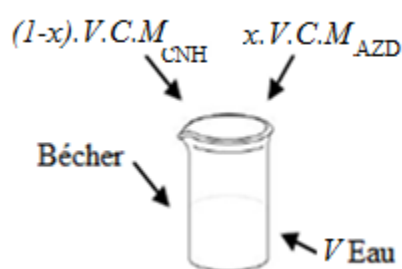


Figure III.2 : Exemple de préparation de solution de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ .

## II.4. Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la fixation des substrats et la préparation de solution. L'arrangement de l'équipement de spray pyrolyse est donné dans la figure III.1. Le chauffage du substrat se fait graduellement jusqu'à ce que la température désirée soit atteinte

et on la laisse ensuite se stabiliser. Pour éviter le refroidissement brutal du substrat par le jet continu de la solution, celle-ci est pulvérisée en impulsions qui durent 1 s avec une pause de ~10 s entre deux impulsions successives (Raison des interruptions attend que la température retour à la température de dépôt). La concentration molaire de la solution, la distance bec-substrat, la température du substrat, le débit de pulvérisation, et le temps de dépôt ont été maintenues constantes durant tout le processus de dépôt à 0.05 M, 30 cm, 400 °C, 9 ml / min, et 5 min, respectivement. A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on attend le refroidissement du porte substrat avant de récupérer l'échantillon. On évite ainsi la trempe (refroidissement rapide).

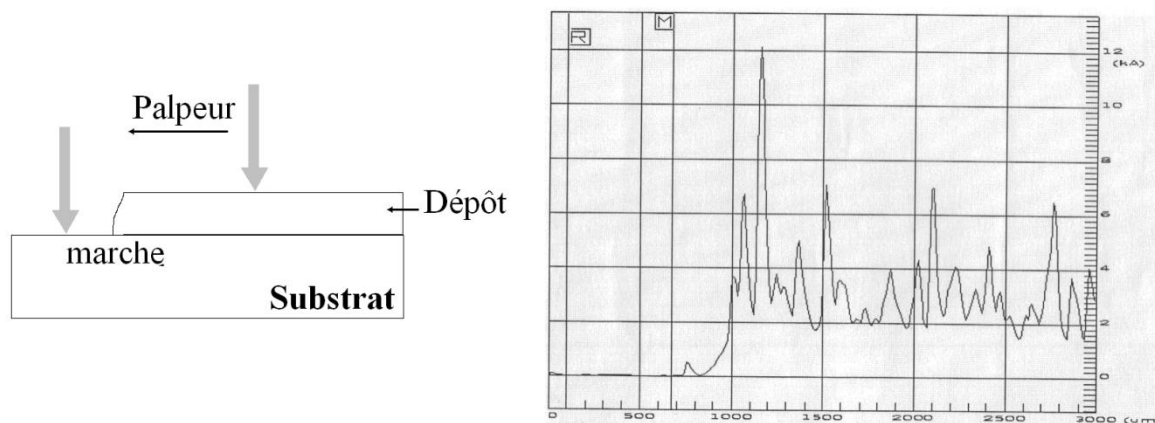
## **B : Les techniques de caractérisation**

Nous avons caractérisé les couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  par des méthodes variées :

- Le profilomètre pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons et la rugosité de surface.
- La diffraction des rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales telles que la qualité et la nature cristallines des couches, le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes,
- La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse X et la microscopie à force atomique (AFM) pour analyser la morphologie de surface à l'échelle atomique, l'homogénéité, et la composition chimique.
- La spectroscopie UV-visible pour discuter les caractéristiques optiques, et aussi les épaisseurs moyennes de dépôts, et enfin,
- La technique des deux pointes, la technique de la pointe chaude, et l'effet Hall pour mesurer les caractéristiques électriques.

### **I. Le profilomètre**

L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre (Dektak 3<sup>st</sup>) à palpeur mécanique placé sur un marbre anti-vibrations dans une salle climatisée. Un palpeur à pointe en diamant se déplace à vitesse constante linéairement sur la surface de la couche mince. Ce palpeur, tout en restant en contact permanent avec l'échantillon, subit un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistré électroniquement [30,157]. L'épaisseur des couches est déterminée lorsque le palpeur effectue un saut causée par une marche (Figure III.3) créée pendant le dépôt au moyen d'un masque.

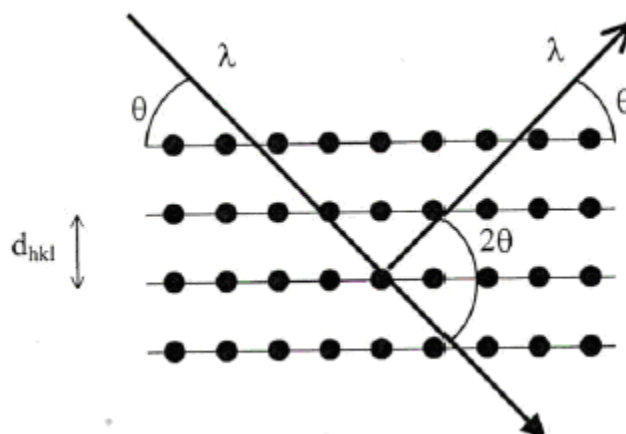


**Figure III.3 :** Profil de rugosité de surface et mesure de l'épaisseur au profilomètre [30].

## II. Mesure des propriétés structurales

### II.1. Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la DRX. En plus de la qualité et la nature cristallines des couches, elle permet de mesurer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes. La DRX consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau polycristallin. Une partie du faisceau est réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la figure III.4.

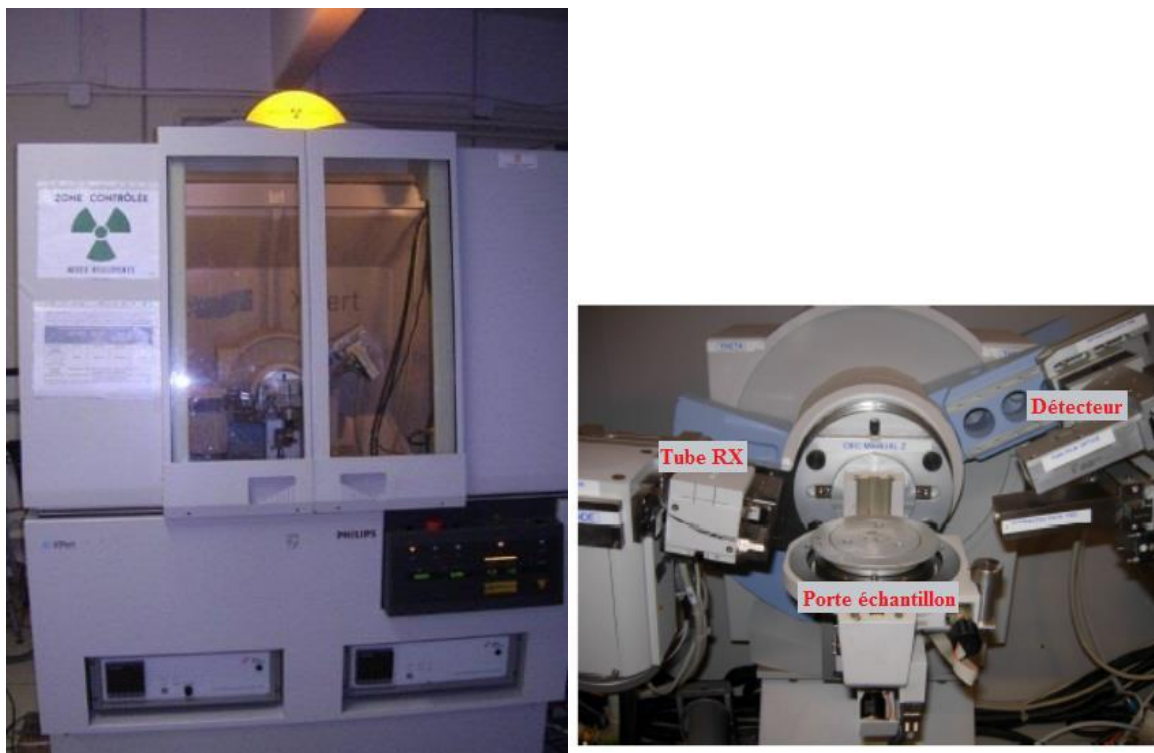


**Figure III.4 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg [30].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [46,56,158] :

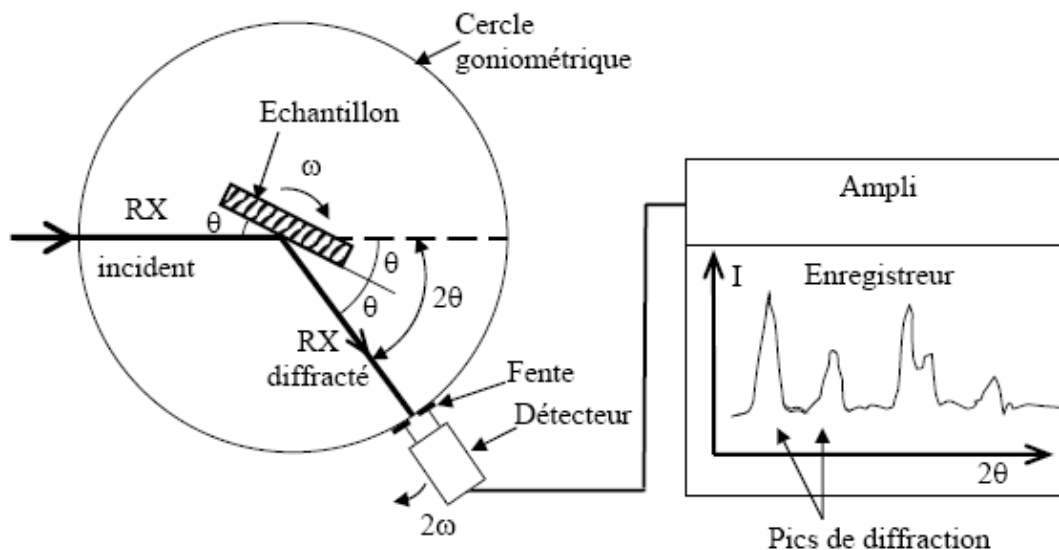
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

$d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, et l),  $\theta$  : l'angle d'incidence et donc aussi de réflexion par rapport à ces plans,  $n$  représente l'ordre de diffraction, et enfin  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X. Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct.



**Figure III.5 :** *Vue du diffractogramme « Panalytical X'Pert Pro Phillips »  
(IJL, Univ. de Lorraine, Nancy-France)*

L'étude de l'état cristallin a été faite de manière systématique sur toutes les couches par DRX à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert (Figure III.5) en configuration de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) (Figure III.6). Le rayonnement monochromateur utilisé est la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre de longueur d'onde de  $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$  à température ambiante ( $V = 40 \text{ kV}$  et  $I = 40 \text{ mA}$ ). L'angle de balayage est  $2\theta$  allant de  $20^{\circ}$  à  $80^{\circ}$ .



**Figure III.6 :** Principe d'une diffraction à deux cercles ( $\theta$ - $2\theta$ ) [30,153].

L'exploitation du spectre de DRX donne beaucoup d'informations, en particulier [30,33] :

1. Le nombre de raies donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin,
2. La finesse de la raie renseigne sur la qualité cristalline,
3. Les intensités des pics permet de trouver les orientations préférentielles, par comparaison des coefficients de texture  $TC(hkl)$  des différents pics de chaque diagramme,
4. Les positions des pics permet d'identifier la phase cristalline, les paramètres de mailles, et les contraintes internes des couches.
5. La largeur à mi-hauteur, avec la position, des pics permet de mesurer la taille des grains, etc.

## II.2. Détermination des propriétés structurales

### II.2.1. Détermination de l'orientation préférentielle

L'étude de changement de l'orientation préférentielle dans les couches minces de ZnO et de NiO se fait par l'analyse des intensités en utilisant le coefficient de texture  $TC(hkl)$ . Selon les valeurs de  $TC$ , nous pouvons déterminer l'orientation préférentielle de la couche [33] :

– Lorsque  $0 < TC(hkl) < 1$  : absence de l'orientation préférentielle de la couche suivant la direction  $(hkl)$ .

– Lorsque  $TC = 1$  : la couche est polycristalline avec absence de son orientation préférentielle.

– Lorsque  $TC(hkl) > 1$  : la couche est polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan  $(hkl)$ .

Les valeurs de  $TC(hkl)$  de nos échantillons sont calculées en utilisant la formule III.2 [33,159] :

$$TC(hkl)_j = \frac{I(hkl)_j / I_0(hkl)_j}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [I(hkl)_i / I_0(hkl)_i]} \quad (\text{III.2})$$

où  $I(hkl)_j$  et  $I_0(hkl)_j$  sont respectivement l'intensité relative de pic  $(hkl)_j$  et l'intensité standard du pic  $(hkl)$  donnée dans la fiche ASTM "American Society for Testing and Materials" (Figures II.4 et II.11),  $n$  est le nombre de pics de diffraction.

### II.2.2. Détermination de la taille de grains

Comme indiqué sur la figure III.7, la taille  $D$  des cristallites des différents échantillons est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [57,160,161] :

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.3})$$

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta_{hkl}$  est la position du pic de diffraction considéré.



**Figure III.7 :** Exemple de déterminer la taille des grains selon la méthode de Debye-Scherrer.

### II.2.3. Détermination les paramètres de maille

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle  $\theta$  de diffraction correspond un plan réticulaire ( $hkl$ ) et une distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon.

Les constantes de réseau ( $a$  et  $c$ ) à la fois de ZnO et NiO phases ont été calculées selon l'équation (III.4) dans le cas de la structure hexagonale [30,162], et l'équation (III.5) pour la structure cubique [30,69,160,163] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2} \frac{a^2}{c^2}} \quad (\text{III.4})$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{III.5})$$

Les valeurs  $a_{\text{ZnO}}$  et  $c_{\text{ZnO}}$  ont été déduites à partir de pics de réflexion (100) et (002) en utilisant les équations III.6 et III.7, respectivement, tandis que la valeur moyenne  $a_{\text{NiO}}$  a été évaluée à partir de pics (111) et (200) en utilisant l'équation III.8 [101] :

$$a_{\text{ZnO}} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{100}} \quad (\text{III.6})$$

$$c_{\text{ZnO}} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (\text{III.7})$$

$$a_{\text{NiO}} = \frac{\lambda(\sqrt{3} \sin \theta_{111} + 2 \sin \theta_{200})}{8\sqrt{3} \sin \theta_{111} \cdot \sin \theta_{200}} \quad (\text{III.8})$$

### II.2.4. Détermination des contraintes

L'effet des contraintes ( $\Sigma$ ) se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction par rapport aux positions de référence tabulées dans les fiches ASTM. Dans le cas de ZnO, l'orientation [002] qui est liée au caractère piézoélectrique de ce matériau permet de déterminer les contraintes par rapport à la position nominale de la raie (002) du matériau massif ( $2\theta = 34.451^\circ$ ). La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état des contraintes des couches déposées par comparaison à la valeur théorique du paramètre de maille de ZnO ( $c_0 = 5.206 \text{ \AA}$ ). Les contraintes internes pour les matériaux dans

le cas de la structure hexagonale compact peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [31,107,164,165] :

$$\Sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right) e_{zz}, \quad (\text{III.9})$$

$$\text{avec } \begin{cases} C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0.99 C_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4} \\ \wedge \\ e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Quand  $\Sigma < 0$ ; Les films déposés sont soumis à une contrainte de compression et lorsque  $\Sigma > 0$ , les films on a une contrainte de traction (tension) [56,115,166].

Le module d'élasticité ( $B$ : *Bulk modulus*) peut être déterminé si l'on examine la relation III.11, où la majeure module  $B(T,P)$  dépend à la fois de la structure cristalline et les constantes élastiques [9,29,101,131] :

$$B(T, P) \equiv -V_0 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \begin{cases} \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} & (cfc) \\ \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} & (hc) \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Nous pouvons en déduire les valeurs de  $B$  en utilisant les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  pour NiO (Cellule de cfc) [101,167] et ZnO (Cellule de hc) [101,165,168] donnée dans le tableau III.2 :

**Tableau III.2 : Constantes élastiques de ZnO (hc) et NiO (cfc)**

	Paramètre	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$B$
Valeur	ZnO	209.7	121.1	105.1	210.9	43	143
(Gpa)	NiO	450	163	X	X	163	258

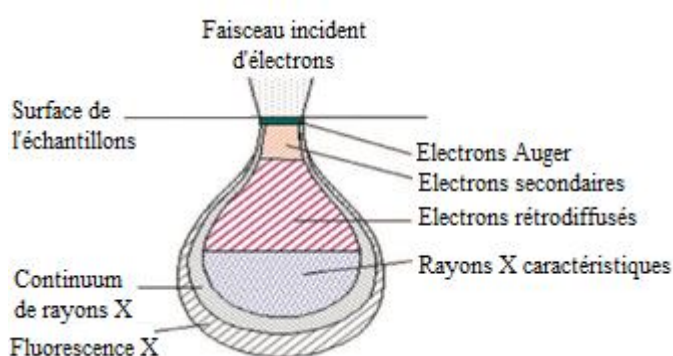
### II.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM : *Scanning Electron Microscopy*) a été inventé en Allemagne en 1930 par Knoll et Von Ardenne, puis développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940) [33].

Le MEB permet d'obtenir des images de surfaces pour tous les matériaux solides des observations superficielles avec une résolution allant de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres une profondeur de champ très importante [33]. Il nous fournit une information sur la morphologie de la surface, la qualité, le mode de croissance du film, et mesurer par fois la taille et l'évolution des grains [7,75]. Cette méthode non-destructive, fonctionne sous vide [33].

### II.3.1.Principe

Cette méthode utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon.



**Figure III.8 :** Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents [33,169].

L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X et de photons. Cette interaction a lieu dans un volume ayant la forme d'une poire (Figure III.8) dont la taille est de l'ordre du micron cube ( $\sim \mu\text{m}^3$ ), donc très grand par rapport au point d'impact [33,169].

La nature chimique de l'échantillon et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Toutefois, les échantillons à analyser doivent respecter [33] :

- **la compatibilité avec le vide** : l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.

- **la conductibilité électrique** : elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une couche mince conductrice suite à une métallisation.

- **la tenue au faisceau d'électrons** : l'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipée en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou du courant. Ceci peut modifier, voir détruire l'échantillon, aussi bien que polluer le microscope par du dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon.

L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection des électrons secondaires permet d'obtenir une imagerie topologique de surface et peu sensible à la composition. Dans le cas d'acquisition d'électrons rétrodiffusés, l'imagerie dépend du numéro atomique (Z) des éléments présents dans le matériau [33,169]. Les images morphologiques de la surface de nos échantillons ont été obtenus en utilisant deux types de microscopes électroniques à balayage à effet de champ couplés à la microanalyse X :

**1. Hitachi FEG S-4800 scanning electron microscope** (Figure III.9) au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X « SCMEM » de l'Université Henri Poincaré-Nancy.



**Figure III.9** : Vue du MEB « Hitachi S-4800 ». (IJL, Univ. Henri Poincaré, Nancy-France)

2. **JEOL modèle JSM-6390LV scanning electron microscope** (Figure III.10) à l'Université Mohamed Khider-Biskra.



*Figure III.10 : Vue du MEB « JEOL modèle JSM-6390LV ».  
(LCA. Univ. Mohamed Khider-Biskra)*

### **II.3.2. Préparation des échantillons**

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, il doit être plat et doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimension relativement petite. Nous travaillons sur des substrats isolants. Plusieurs méthodes peuvent résoudre ce problème. Il est possible de métalliser les échantillons, c'est-à-dire de les recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or ou encore d'utiliser une résine afin d'obtenir de meilleurs résultats. Pour améliorer l'étude nous plaçons du scotch carboné sur le porte échantillon pour faire un pont afin d'évacuer les électrons restés sur le dessus de l'échantillon [7].

### **II.3.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)**

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) a été utilisée pour analyser la composition chimique des couches minces

déposées. Cette méthode permet de détecter les rayons X produits par suite de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. La cartographie de la répartition des différents éléments chimiques constituant l'échantillon et toutes impuretés ou particules existants peut être obtenue comme complément des images MEB [33,169]. Lorsque les particules du matériau analysé sont bombardées par les électrons du microscope, celles-ci réémettent, entre autres, des rayons X (de fluorescence) d'énergies spécifiques caractéristiques des éléments chimiques présents dans le matériau (Figure III.8) : le spectre ainsi obtenu décrit sa composition chimique.

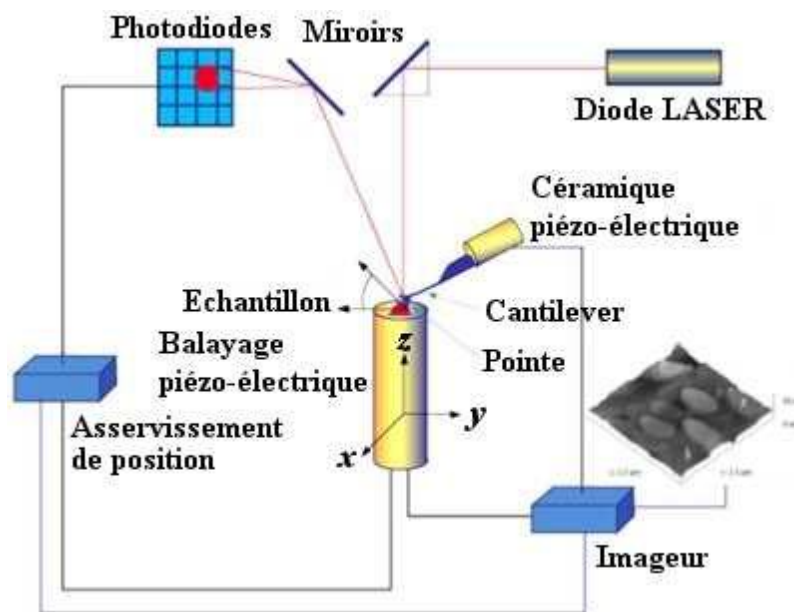
## II.4. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [33]. Cette méthode est devenue une référence pour l'étude de la microstructure et de la rugosité de nos échantillons [7,33,170].

### II.4.1. Principe

Cette technique a pour élément de base une pointe souple dont l'extrémité a un rayon de courbure de quelques nanomètres. Cette pointe montée sur un levier est en "contact" avec l'échantillon. Le balayage sur le plan  $(x,y)$  ainsi que le changement de la position  $z$  sont réalisés par un dispositif piezo-électrique qui contrôle la position de l'échantillon, ce qui lui permet de se déplacer dans les trois directions de l'espace  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique [33].

Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe. Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un photo-détecteur (Figure III.11) [33].



**Figure III.11 :** Représentation schématique du microscope « AFM » [170].

Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en  $z$  de la pointe pour tenir compte des rugosités présentes à la surface du substrat, lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode [33,170]. Au final, le fichier des positions en  $z$  permet de reconstruire la topographie et donner des images de la surface des échantillons. Les images topologiques de nos échantillons  $((\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x)$  ont été obtenues par la microscopie à force atomique de type " AFM-A100 " au Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, cet examen a été réalisé sur des surfaces au plus égales à  $1 \text{ cm}^2$ . A l'aide d'un logiciel libre (Gwyddion 2.41), nous pouvons déterminer plusieurs paramètres morphologiques de ces images, en particulier, la rugosité de surface.

## II.4.2. Détermination des propriétés morphologiques

A partir de l'image topologique, il est possible d'estimer  $R_a$  et  $R_q$  [33] :

### II.4.2.1. Rugosité moyenne $R_a$ (Ecart moyen arithmétique)

Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation :

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n z_i}{n} \quad (\text{III.12})$$

### II.4.2.2. Rugosité moyenne quadratique RMS ou $R_q$

Moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesures par rapport à la ligne moyenne :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_i^n z_i^2}{n}} \quad (\text{III.13})$$

## III. Détermination des propriétés optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photoluminescence et la cathodoluminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance, de réflectance et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'épaisseur du matériau, le gap optique, le désordre dans le matériau, etc.

### III.1. La spectrophotométrie UV-Visible

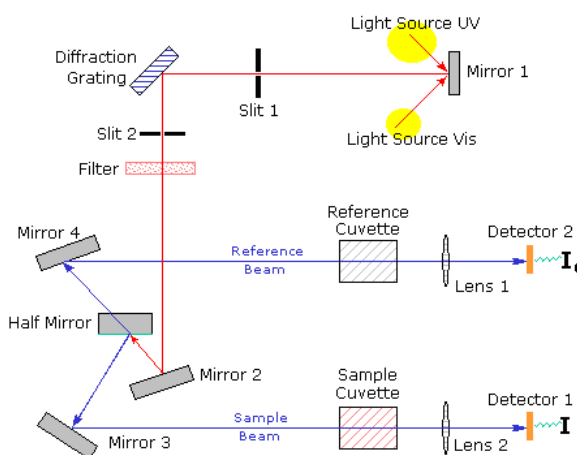
La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron, d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique.

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis-NIR. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes ( $\lambda$ ) en faisant un balayage de la gamme UV-Vis-NIR. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui sépare le faisceau pour traverser la référence et l'échantillon puis les intensités en sortie sont traitées par un amplificateur. A partir des spectres de transmittance, il est possible de déterminer : l'épaisseur moyenne du film déposé, le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap optique), le paramètre d'Urbach, l'indice de réfraction [73]. Le spectrophotomètre UV-Vis-NIR utilisé est à double faisceau, modèle UV-

3101 PC SHIMADZU de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi (Figure III.12), dont le principe de fonctionnement est représenté par la photo de la figure III.13.

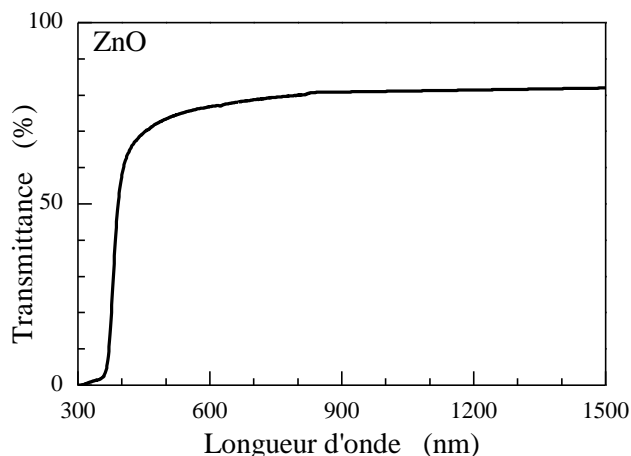


**Figure III.12 :** Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible. (Univ. Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi)



**Figure III.13 :** Représentation schématique du spectrophotomètre à double faisceau [30].

Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 300 nm et 1500 nm avec une résolution de 1 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Les spectres obtenus (Figure III.14) donnent la variation de la transmittance en pourcentage ( %) en fonction de la longueur d'onde ( nm ).

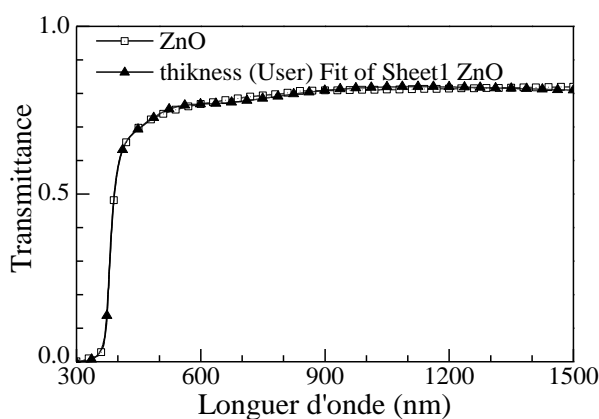


**Figure III.14 :** Spectre de la transmittance optique (%) en fonction de  $\lambda$  d'une couche mince de ZnO ( $C = 0.05 M$ ,  $T_S = 400\text{ }^\circ\text{C}$  et  $d_{b-s} = 30\text{ cm}$ ).

## III.2. Détermination des propriétés optiques :

### III.2.1. Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur d'une couche mince est très faible, et sa connaissance est nécessaire et il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu [48]. Pour déterminer l'épaisseur des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  on peut appliquer un modèle d'ajustement. En ajustant une courbe de transmittance calculée selon un modèle proposé par Swanepoel au spectre de transmittance mesuré et ceci en variant certains paramètres tels que l'épaisseur de la couche, ses indices de réfraction, son gap optique, sa porosité, etc., on arrive à déduire un certain nombre de paramètres [171,172].



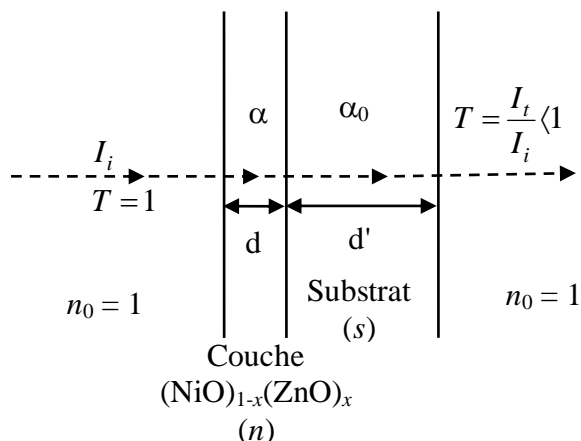
Paramètre	Valeur
Epaisseur (nm)	309
$n_{\infty}$ ( $h\nu \rightarrow \infty$ )	1.6
$\lambda_g$ (nm)	377
$E_g$ (eV)	3.286

**Figure III.15 :** Exemple illustrant la détermination des paramètres  $d$ ,  $n_{\infty}$ , et  $\lambda_g$  grâce à un ajustement utilisant un modèle proposé par Swanepoel.

La figure III.15 est un exemple de la détermination de l'épaisseur moyenne ( $d$ ), l'indice de réfraction ( $n_{\infty}$ ), et la longueur d'onde ( $\lambda_g$ ) correspondant au gap optique ( $E_g$ ) de la couche.

### III.2.2. Détermination de la largeur de la bande interdite

On suppose que la spectrophotométrie UV-Visible se fait en incidence normale et que la partie du faisceau non transmise est absorbée par la couche (réflexion négligeable).



**Figure III.16 :** Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent.

$I_i$ : intensité lumineuse incidente ;  $I_t$ : intensité lumineuse transmise ;  $T$ : transmission ;  $\alpha$  et  $\alpha_0$ : coefficients d'absorption de la couche et du substrat respectivement ;  $\lambda$ : longueur d'onde de la lumière incidente ;  $n_0$ ,  $n$ , et  $s$ : indices de réfraction de l'air, du film et du substrat respectivement et  $d$ : épaisseur du film.

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée et, connaissant l'épaisseur de la couche ( $d$ ), on peut déterminer le coefficient d'absorption de la couche en fonction de la longueur d'onde selon la loi de Beer–Lambert [81,86,173] :

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{III.14})$$

d'où :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (\text{III.15})$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  s'exprime aussi en fonction de gap optique ( $E_g$ ) selon la formule de Tauc [77,135,174] :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.16})$$

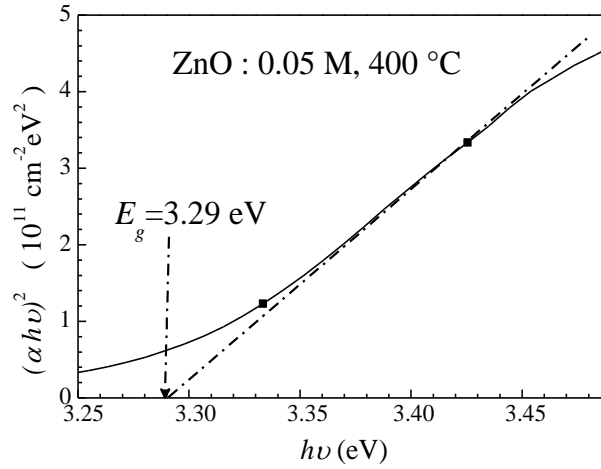
$h\nu$ : énergie des photons incidents (eV).

$A$ : constante dépendant de la mobilité électron-trou [40,43,175],

$E_g$ : énergie du gap optique (eV),

$n = 2$  ou  $1/2$  suivant une transition de gap directe ou indirecte, respectivement.

Pour un gap optique direct ( $E_g$ ) tel que celui de ZnO et NiO, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents et que l'on extrapole la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses ( $(\alpha h\nu)^2=0$  lorsque  $h\nu = E_g$ ) (Figure III.17).



**Figure III.17 :** Exemple de la détermination du gap d'énergie à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

Pour les échantillons qui composent deux phases structurales, on trouve deux parties linéaires dans la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  et on obtient deux valeurs de gap d'énergie ( $E_{g(\text{NiO})}$  et  $E_{g(\text{ZnO})}$ ) pour  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , donc on peut mesurer l'énergie effective de la bande interdite à partir de deux valeurs de gap optique selon l'équation suivante [176] :

$$E_{g(\text{eff})} = (1-x) \cdot E_{g(\text{NiO})} + x \cdot E_{g(\text{ZnO})} \quad (\text{III.17})$$

### III.2.3. Détermination du paramètre d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de la queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [7,30] :

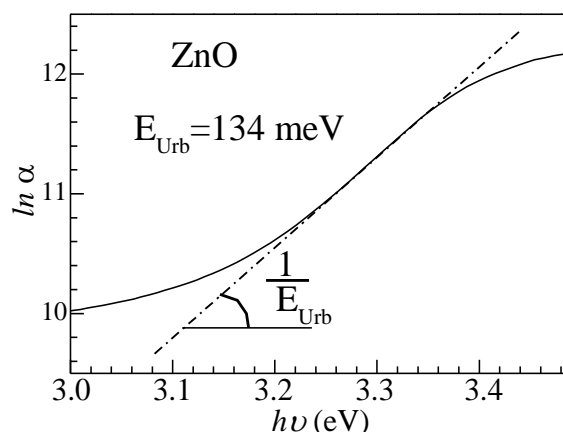
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{\text{Urb}}}\right) \quad (\text{III.18})$$

Où :  $\alpha_0$  : Constant,

$E_{\text{Urb}}$  : Energie d'Urbach ( eV ),

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  (Figure III.18), on peut accéder la valeur de  $E_{\text{Urb}}$ .

$$\ln \alpha = \left(\frac{1}{E_{\text{Urb}}}\right) h\nu + \ln \alpha_0 \quad (\text{III.19})$$



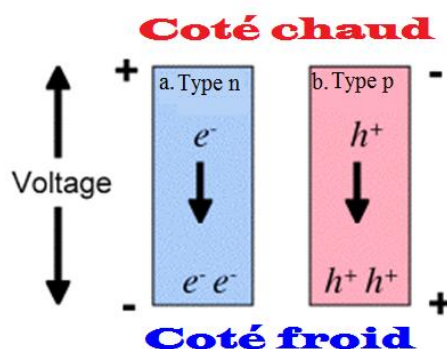
**Figure III. 18 :** Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ .

#### IV. Détermination des propriétés électriques

Nous allons étudier les propriétés électriques de nos couches à l'aide de 3 techniques : la technique de la pointe chaude, la technique de deux pointes, et les mesures d'effet Hall.

##### IV.1. La technique de la pointe chaude ( *Thermopower* )

Cette méthode permet de déterminer le type de porteurs majoritaires des couches minces [5,177], son principe est le suivant. Considérons un échantillon en forme rectangulaire (Figure III.19) dont les deux extrémités sont soumises à un gradient de température  $\Delta T$ . Dans le cas où les porteurs majoritaires sont des électrons (matériau de type n). L'énergie cinétique des électrons de l'extrémité chaude est plus élevée à celle des électrons de l'extrémité froide. Ces derniers tendent de diffuser vers cette extrémité. Si l'échantillon est électriquement isolé et il n'est soumis à aucun champ extérieur, les électrons tendent à s'accumuler du côté froid laissant les ions du côté chaud. Il en résulte la création d'un champ électrique interne pour équilibrer l'effet de diffusion des électrons en régime permanent [177].



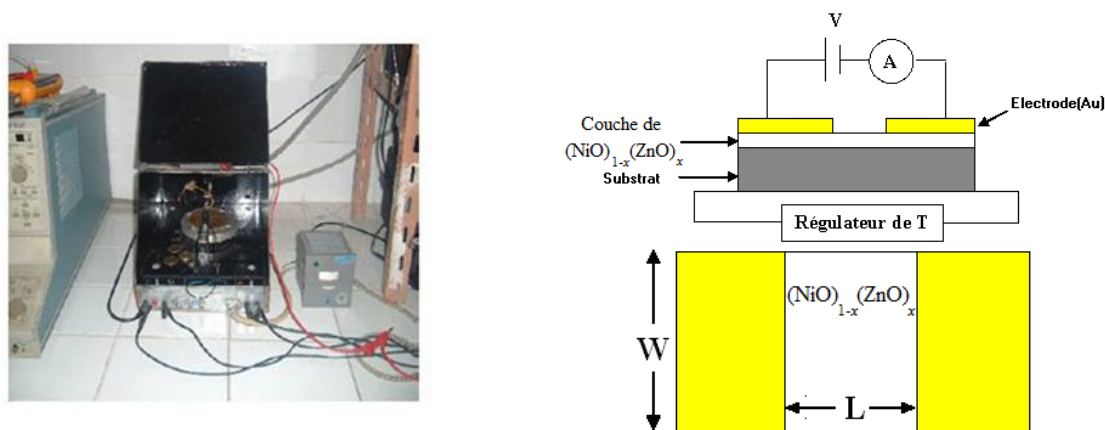
**Figure III.19 :** Méthode de la pointe chaude dans le cas d'un semiconducteur de :  
**a. Type n, b. Type p.**

Dans le cas où l'échantillon est un matériau de type p (les porteurs majoritaires sont les trous), le même raisonnement reste encore valable en remplaçant les électrons par les trous, ainsi le champ interne est de sens opposé à celui d'un matériau de type n [5,177].

#### IV.2. La technique des deux pointes

L'utilisation de la technique de deux pointes pour mesurer les caractéristiques courant-tension permettant de calculer la conductivité électrique en fonction de la température de chauffage (de mesure) consiste à mesurer le courant traversant la couche en fonction de la différence de potentiel appliquée. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Constantine 1.

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée "coplanaire". Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée "sandwich". Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation D.C deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes valant 2 mm (Figure III.20).



**Figure III.20 :** Système des deux pointes (LCMI-Université Constantine 1).

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points est [105] :

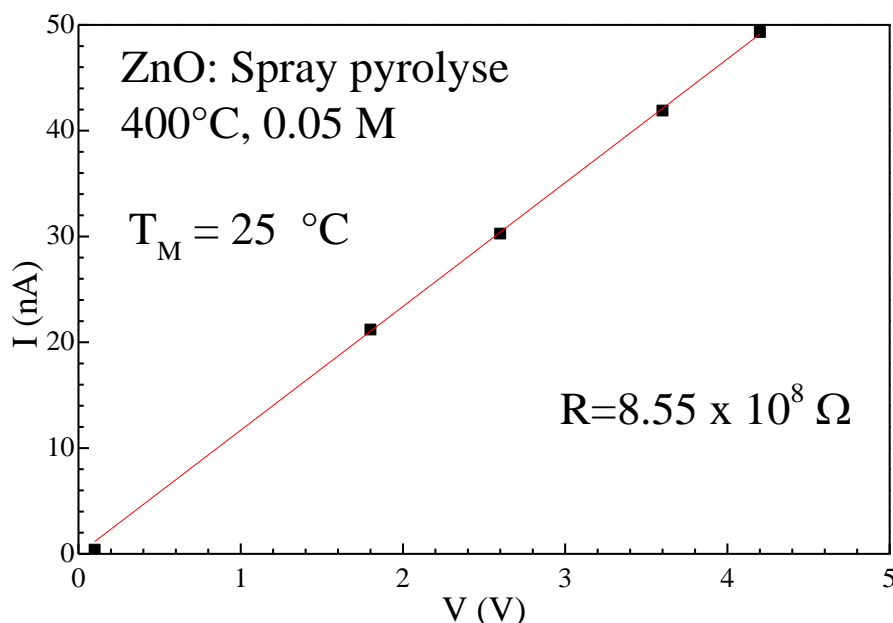
$$V = R.I \quad (III.20)$$

où :  $R$  : résistance de la couche, et  $I$  : courant qui passe entre les points.

Cette relation (III.20) représente une chute de tension entre deux points.

#### IV.2.1. Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension  $I$  (V), en configuration coplanaire; avec la technique des deux pointes. En variant la tension de polarisation entre 0 et 6 V par source de tension (DL MA4850) et nous mesurons le courant qui circule dans l'échantillon à l'aide d'un multimètre (KEITHLEY 617) sensible à des courants de  $10^{-12}$  A. Des courbes  $I$  (V), nous déduisons la résistance électrique de la couche (Figure III.21).



**Figure III.21** : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) est donnée par la formule III.21. Elle dépend de  $R$  et des paramètres géométriques :  $L$  : distance inter-électrodes,  $d$  : épaisseur de la couche, et  $W$  : largeur de la couche conductrice (Figure III.20).

$$\sigma = \left( \frac{L}{W.d} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad (\text{III.21})$$

#### IV.2.2. Mesure de l'énergie d'activation

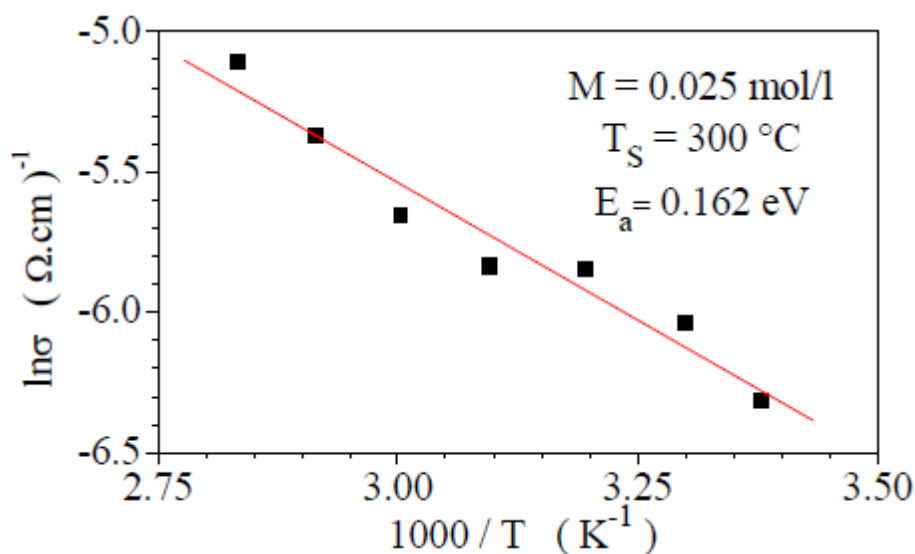
Lorsqu'on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement. La conductivité croît suivant la relation suivante [5,30,72] :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{III.22})$$

$E_a$  : l'énergie d'activation de la conductivité électrique (qui est l'énergie d'activation des porteurs [50]),  $k_B$  : la constante de Boltzmann,  $\sigma_0$  : une constante, et  $T$  : la température de mesure. La relation précédente (III.22) peut s'écrire encore :

$$\ln \sigma = -\left(\frac{E_a}{k_B}\right) \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (\text{III.23})$$

En variant la température de l'échantillon d'un pas de 15°C, dans l'intervalle 30-90°C, nous avons effectué les mesures permettant de calculer la conductivité pour chaque température, à partir de la relation III.23. Le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation (Figure III.22) [1].



**Figure III.22** : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation [1]

### IV.3. Mesures d'effet Hall

L'effet Hall "classique" a été découvert par Edwin Herbert Hall en 1879 [33]. Les mesures par cet effet permettent de déterminer les propriétés électriques des échantillons massifs qui ont la forme de barreau. Cependant, il est difficile d'effectuer ces mesures sur les couches minces [33]. De ce fait, L. J. Van der Pauw a trouvé une méthode qui permet d'effectuer les mesures d'effet Hall sur les couches minces pour déterminer plusieurs propriétés électriques et magnétiques telles que le coefficient de Hall  $R_H$ , la conductivité

électrique  $\sigma$ , la mobilité de Hall  $\mu$ , la concentration volumique  $n_V$  ou surfacique  $n_S$  des porteurs de charges [6,33].



**Figure III.23 :** Appareil de l'effet Hall  
( LCAM, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El-Bouaghi).

L'appareil employé de l'effet Hall est le modèle Ecopia ( *HMS-3000 Hall Measurement System* ) (Figure III.23) au Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El-Bouaghi. Ce dispositif permet d'une part de faire des mesures électriques comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (Figure III.24). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique. Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) résulte de ces mesures. Le schéma de la figure III.24 représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme carré. Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts [6,55].



**Figure III.24 :** Configuration d'une mesure Van der Pauw et effet Hall.

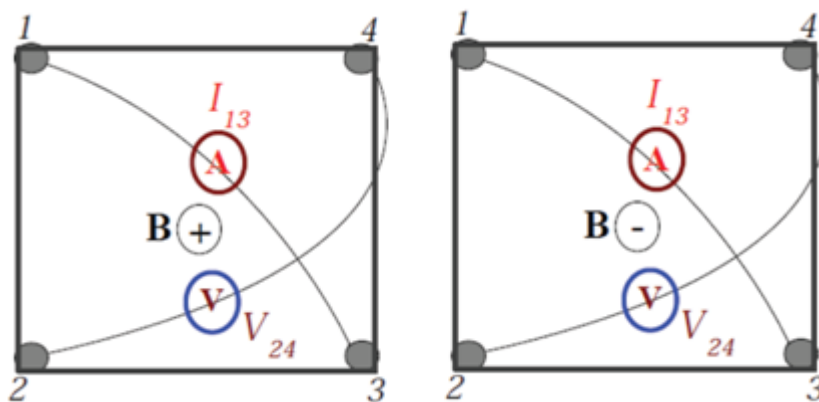
Un courant électrique ( $I$ ) est injecté entre les contacts 1 et 2 de l'échantillon et une tension est mesurée entre les contacts 3 et 4, la résistance est  $R_A = V_{34}/I_{12}$ . De l'autre côté de l'échantillon, on injecte un courant entre les contacts 2 et 3 et une tension entre 1 et 4 est mesurée, la résistance  $R_B = V_{14}/I_{23}$ . Van der Pauw a démontré en 1958 la relation suivante liant  $R_A$  et  $R_B$  pour un échantillon donné [6,33,55] :

$$e^{-\pi.d.R_A.\sigma} + e^{-\pi.d.R_B.\sigma} = 1 \quad (\text{III.24})$$

Pour un échantillon symétrique et isotrope ( $R_A = R_B$ ) et en connaissant l'épaisseur ( $d$ ) de notre dépôt, on en déduit la conductivité électrique de l'échantillon selon la relation III.25 [33] :

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi.R_A.d} \quad (\text{III.25})$$

Pour mesurer le coefficient de Hall  $R_H$  (ou la constante de Hall) par la méthode de Van der Pauw, on envoie le courant  $I$  entre les contacts 1 et 3 et on mesure une première fois la tension entre les contacts 2 et 4. On répète la mesure en appliquant un champ magnétique ( $B$ ) perpendiculaire (positif ou négatif) à la surface de l'échantillon (Figure III.25).



**Figure III.25 :** Montage de la mesure de l'effet hall par la méthode Van der Pauw [33].

Les deux résistances  $R = V_{24}/I_{13}$  (sans champ magnétique) et  $R' = V'_{24}/I_{13}$  (avec champ magnétique) sont différentes. Van der Pauw a démontré que :

$$R_H = \frac{d}{B}(R - R') \quad (\text{III.26})$$

A partir de la valeur de  $R_H$ , nous pouvons déterminer la densité volumique des porteurs de charges ( $n_V$ ), la densité surfacique de porteurs de charges ( $n_S$ ), la mobilité ( $\mu$ ), et connaître aussi le type de porteurs grâce au signe de  $R_H$  (semiconducteur de type n ( $R_H < 0$ ) ou

semiconducteur de type p ( $R_H > 0$ )). Ces grandeurs sont respectivement données par les relations suivantes [6,33,142] :

$$n_V = \frac{1}{R_H \cdot q} \quad (\text{III.27})$$

$$n_S = d \cdot n_V \quad (\text{III.28})$$

$$\mu = \frac{\sigma}{q \cdot n_V} = |\sigma \cdot R_H| \quad (\text{III.29})$$

où :

q : la charge électrique de l'électron ( $\sim 1.6 \times 10^{-19}$  C)

# Chapitre IV :

## Résultats et discussions

## ***CHAPITRE IV : Résultats et discussions***

Dans ce chapitre, nous présentons l'évolution des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées par spray pyrolyse par la variation de rapport  $x$ . Pour cela, nos couches ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses suivantes :

- 1 La profilométrie pour mesurer les épaisseurs moyennes de dépôts et la vitesse de croissance des couches minces.
- 2 La diffraction des rayons X (DRX) pour mesurer les propriétés structurales telles que la qualité et la nature cristallines des couches, le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de maille, ainsi que les contraintes internes.
- 3 La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'analyse des surfaces et permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique.
- 4 Le microscope à force atomique (AFM) qui permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique.
- 5 La spectrophotométrie UV-Visible pour discuter les caractéristiques optiques telles que : le spectre de la transmittance, l'énergie du gap optique, l'énergie d'Urbach, les épaisseurs moyennes des échantillons.
- 6 La technique de la pointe chaude, la technique des deux pointes et l'effet Hall pour mesurer les caractéristiques électriques telles que la conductivité électrique, l'énergie d'activation, le coefficient de Hall, la densité des porteurs de charges (volumique et surfacique), le type et la mobilité de ces porteurs.

Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été décrites dans le chapitre III.

### **I. Cinétique de croissance des films**

Les couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  ont été déposées avec différentes valeurs de  $x$  par la technique de spray pyrolyse en fixant toutes les conditions de dépôt ( $T_S=400\text{ °C}$ ,  $C=0.05\text{ M}$ ,  $d_{b-s}=30\text{ cm}$ ,  $\phi_S=9\text{ ml / min}$ , et  $t_D=5\text{ min}$ ). L'épaisseur moyenne ( $d$ ) de ces couches a été déterminée de deux manières différentes. Dans la première, nous avons utilisé un modèle d'ajustement basé sur la méthode de Swanepoel [171,172] qui a permis de déduire un certain nombre de paramètres optiques (épaisseur, indices optiques, etc.). Dans la seconde méthode, nous avons utilisé le profilomètre Dektak 3<sup>st</sup>. Nous allons montrer que les résultats obtenus

par ces deux méthodes sont loin d'être proches. Le tableau IV.1 représente les valeurs de l'épaisseur moyenne des films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés avec différentes valeurs de  $x$ .

**Tableau IV.1 :** Valeurs de l'épaisseur moyenne "  $d$  " des films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés avec différentes valeurs de  $x$ .

$x$		0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$d$ (nm)	par ajustement	307	314	351	336	309
	par profilométrie	2120	1750	1560	1500	1400

Nous constatons que les résultats obtenus par ajustement sont plus réalistes car ils correspondent bien à nos prévisions selon lesquelles nous avons tenu compte du temps de dépôt que nous avons fixé de manière à obtenir la même épaisseur pour tous nos échantillons [101,178,179]. La valeur de l'épaisseur est d'environ 300 nm (soit une vitesse de dépôt  $v_d \cong 60$  nm/min). La valeur obtenue pour  $x = 0.5$  n'est pas très fiable car nous verrons que, d'après les résultats de l'AFM, l'épaisseur de cette couche n'est pas très uniforme. En revanche, les résultats obtenus par profilométrie sont très loin de ceux obtenus par ajustement. Cette différence peut être expliquée en termes de non uniformité de l'épaisseur due à la méthode de dépôt qui peut provoquer de grandes différences de niveau, en particulier une accumulation sur les bords, et c'est précisément sur les bords que l'épaisseur est mesurée par profilométrie en exprimant celle-ci comme une différence de niveaux. Par conséquent, des précautions sont nécessaires lorsqu'on veut mesurer l'épaisseur de ce type de couches par profilométrie, comme par exemple choisir une zone où l'épaisseur paraît uniforme puis créer une marche nette après le dépôt par attaque chimique.

Par ailleurs, il a été montré que la variation de l'épaisseur de la couche est une conséquence de la porosité dans le matériau [30,180]. Il a été aussi noté par quelques auteurs que l'ajout de dopant durant la croissance des films ZnO augmente l'épaisseur finale des films déposés quel que soit la technique de dépôt ou la nature du dopant [50]. Il est bien connu que, dans un processus comme la pulvérisation/pyrolyse, le mécanisme de croissance est déterminé par la nucléation dont les centres sont créés puis influencés par la présence d'impuretés adsorbées [181]. Nous pouvons, donc, nous attendre à ce que la croissance simultanée de deux phases va entraîner l'augmentation de la porosité qui devient maximale lorsque  $x = 0.5$ .

## II. Caractérisations microstructurales

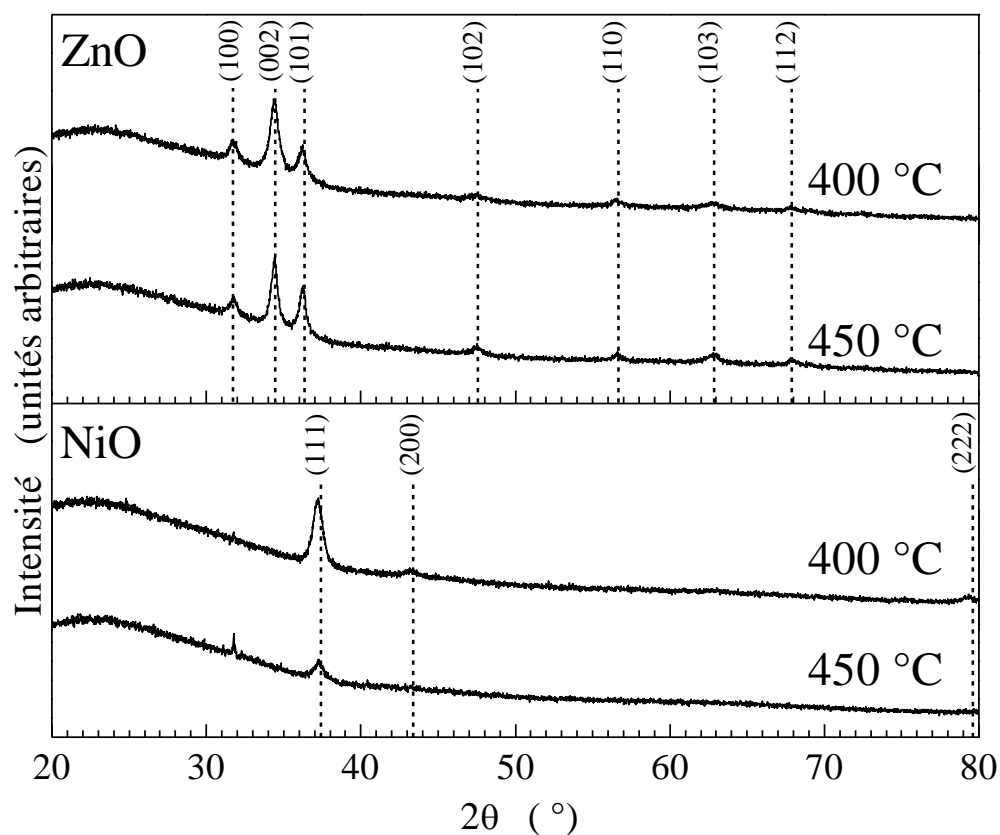
Dans ce paragraphe, nous allons présenter les caractérisations structurales et morphologiques des couches qui ont été réalisées par DRX, MEB, EDS, et AFM.

### II.1. Diffraction de rayons X

A partir des spectres de DRX réalisés (l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$ ), nous avons déterminé l'orientation cristallographique, la taille moyenne des grains, les paramètres de maille, et les contraintes internes des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ .

#### II.1.1. Etude des diagrammes de diffraction de rayons X

L'ensemble du processus de réaction peut être exprimée comme la décomposition thermique du chlorure de nickel hexahydraté ou l'acétate de zinc dihydraté à des groupes d'oxydes de nickel ou d'oxydes de zinc, respectivement, en présence d'eau et d'oxygène de l'air [34,35,54].



*Figure IV.1 : Evolution des spectres de DRX de NiO et ZnO préparés à différentes températures de dépôt.*

Les diagrammes de DRX des couches minces de NiO pur ( $x = 0$ ) et de ZnO pur ( $x = 1$ ) préparés par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre à deux températures différentes (400 et 450 °C) ont été reportés sur la figure IV.1.

Comme on peut le voir pour ZnO pur ( $x = 1$ ), dans les deux spectres de diffraction (400°C et 450°C), on peut identifier 7 pics de ZnO d'après la fiche ASTM 36-1451 (Figure II.4). Il s'agit des pics ([100], [002], [101], [102], [110], [103], et [112]) qui correspondent l'oxyde de zinc (ZnO) dans une phase B4 "Wurtzite" avec la structure hexagonale compact. L'effet de la température (de 400 à 450°C) est négligeable [42]. Le fait de n'observer aucun des pics correspondant à la phase de l'hydroxyde de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>), indiqués sur la fiche "ASTM 41-1359" de la figure IV.2, montre que le précurseur a été complètement décomposé au cours de la réaction [7]. Le pic [002] dominant en intensité. Dans ce cas, la domination du pic [002] indique que la croissance de la couche avec l'axe  $c$  perpendiculaire au substrat est favorisée. Cette orientation est caractérisée par un plan de base constitué soit d'atomes d'oxygène, soit d'atomes de zinc. La croissance dans ce cas nécessite une faible énergie de formation ce qui explique la facilité de cristallisation suivant cette direction [30].

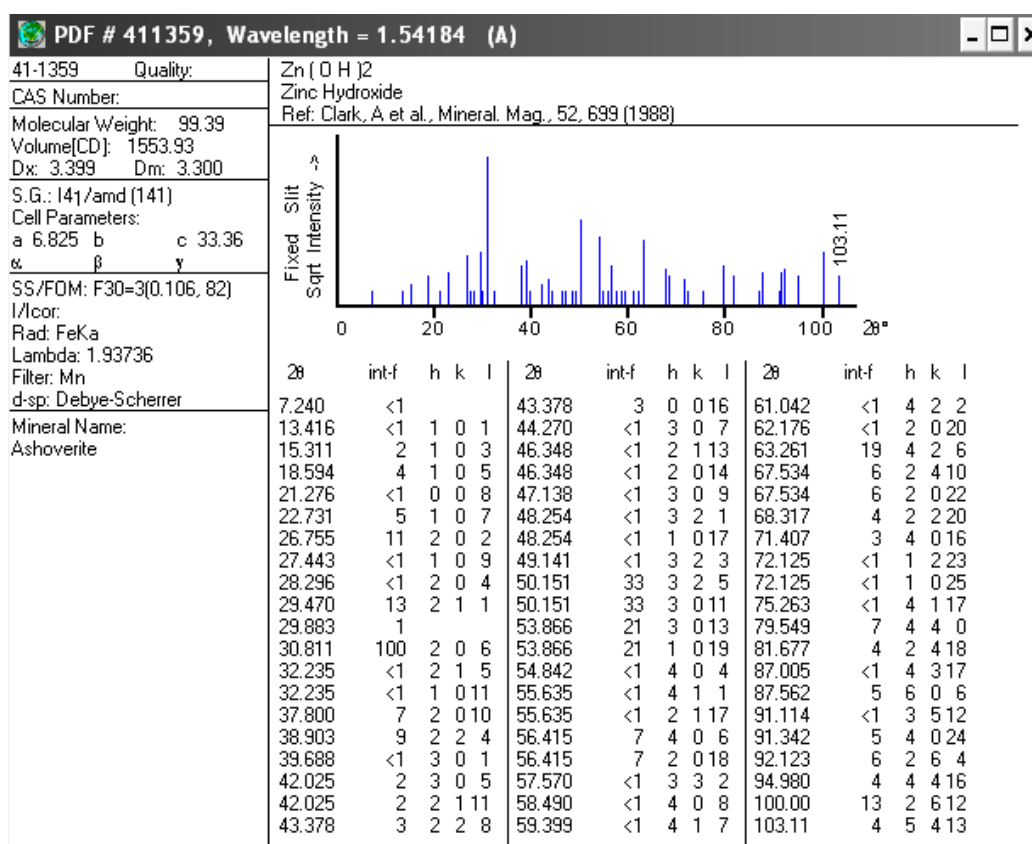
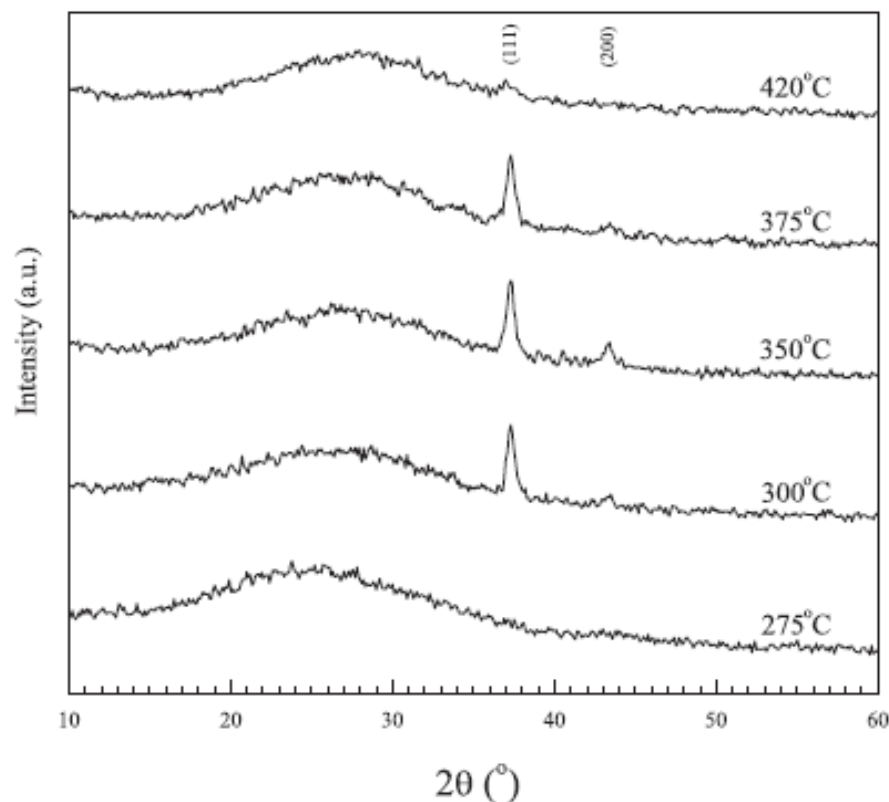


Figure IV.2 : Fiche ASTM de l'hydroxyde de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>).

Au contraire pour NiO pur ( $x = 0$ ), on peut identifier les pics observés sur les deux spectres de DRX (400°C et 450°C) de la figure IV.1 à ceux de NiO d'après la fiche ASTM 47-1049. Les pics présents à la température de 400°C correspondent aux 3 orientations [111], [200], et [222] de l'oxyde de nickel (NiO) dans la phase cubique à face centrée (cfc). L'intensité des pics pour les couches minces déposées à 450 °C diminue notablement et il ne reste que l'orientation [111] dont l'intensité est très faible comparée à celle des pics de la couche déposée à 400°C. Cette diminution avec l'augmentation de la température du substrat pour les films de NiO déposés par la technique de spray pyrolyse à partir de la solution de chlorure de nickel a été aussi observée par Kamal *et al.* (Figure IV.3) qui suggèrent que la disparition des pics de NiO peut être causée par la formation de l'hydroxyde de nickel amorphe à température plus élevée que 400°C en présence d'eau selon la réaction [34] :

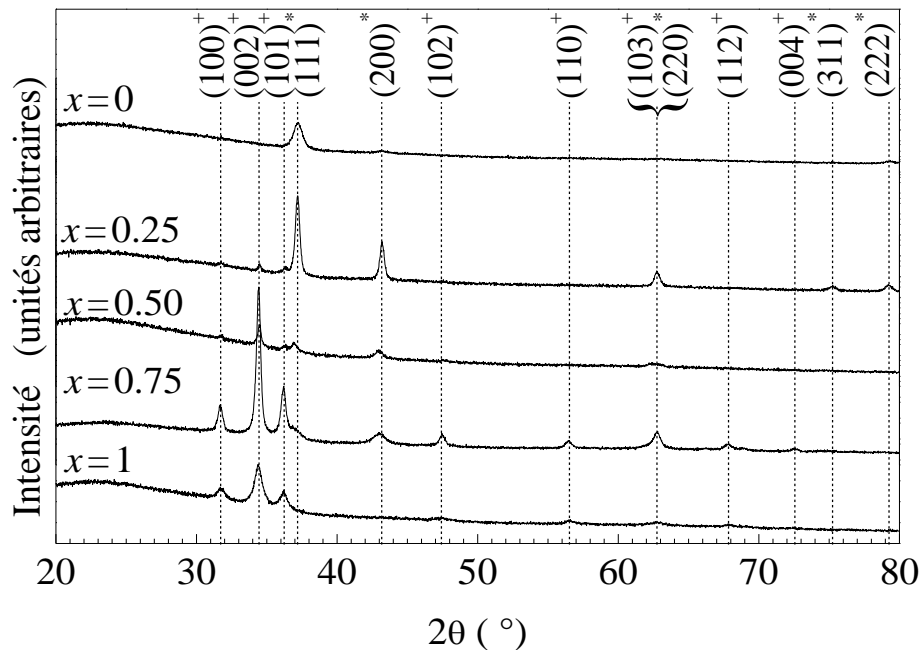


**Cette observation nous a conduits à fixer, dans la suite, la température du substrat à 400 °C.**



**Figure IV.3 :** Evolution des spectres de DRX de NiO préparés à différentes températures de dépôt [34].

La figure IV.4 représente les diagrammes de DRX des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M sur des substrats en verre pour différentes valeurs de  $x$ .



**Figure IV.4 :** Diagrammes de DRX des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées sur les substrats amorphes (en verre) à 400 °C et 0.05 M pour différentes concentrations de  $x$ .  $(hkl)^*$  pour le NiO et  $(hkl)^+$  pour le ZnO.

Pour des compositions intermédiaires ( $x = 0.25, 0.50, \text{ et } 0.75$ ), la présence de deux pics de NiO et de ZnO indique la formation des deux phases NiO et de ZnO mélangées dans des proportions définies, l'intensité relative des pics NiO diminuant quand la concentration de Zn est augmentée. Cette observation est semblable aux résultats obtenus par d'autres auteurs [43,182-184].

Les valeurs du coefficient de texture TC  $(hkl)$  sont calculées, selon l'équation III.2, à partir des intensités des pics présents dans les diagrammes de DRX et présentées dans le tableau IV.2, ces valeurs indiquent que tous les dépôts sont polycristallins et n'ont pas d'orientation préférentielle. Pour la phase de ZnO, la valeur maximale de TC est obtenue pour le pic [002], lorsque  $x = 0.25, x = 0.5$  et  $x = 1$ , et pour le pic [004] lorsque  $x = 0.75$ . Pour la phase de NiO, la valeur maximale de TC est obtenue pour le pic [222], lorsque  $x = 0$  et  $x = 0.25$ , et pour le pic [111], lorsque  $x = 0.5$  et  $x = 0.75$ .

Il faut noter que les plans (002) et (004) dans le cas de ZnO et les plans (111) et (222) dans le cas de NiO correspondent à la même orientation mais aux ordres de diffraction 1 et 2, ce qui indique une même direction de croissance (exemple figure IV.5).

**Tableau IV.2 : Les valeurs de  $TC(hkl)$  de nos échantillons**

	Phase	Plan diffractant (hkl)	$2\theta$	I	I0	I/I0	TC	Orientation dominante
x=0	NiO	(111)	37.24	3484	61	57.11	0.89	[222]
		(200)	43.16	1675	100	16.75	0.26	
		(222)	79.35	954	8	119.25	<b>1.85</b>	
x=0.25	NiO	(111)	37.20	5365	61	87.95	<b>1.12</b>	[222]
		(200)	43.20	3170	100	31.70	0.40	
		(220)	62.73	1773	35	50.65	0.64	
		(311)	75.23	1078	13	82.92	<b>1.05</b>	
		(222)	79.21	1129	8	141.12	<b>1.79</b>	
	ZnO	(100)	31.77	2248	57	39.44	<b>1.10</b>	[002]
		(002)	34.50	2114	44	48.04	<b>1.34</b>	
		(101)	36.33	1997	100	19.97	0.55	
	x=0.50	NiO	(111)	36.97	2108	61	34.55	<b>1.22</b>
(200)			42.97	1761	100	17.61	0.62	
(220)			62.41	1138	35	32.51	<b>1.15</b>	
ZnO		(100)	31.75	2481	57	43.53	1.02	[002]
		(002)	34.47	2949	44	67.02	<b>1.58</b>	
		(101)	36.35	2020	100	20.2	0.48	
		(103)	62.41	1138	29	39.24	0.92	
x=0.75	NiO	(111)	37.05	1771	61	29.03	<b>1.30</b>	[111]
		(200)	42.95	1556	100	15.86	0.70	
	ZnO	(100)	31.67	2874	57	50.42	0.45	[004]
		(002)	34.44	8518	44	193.59	<b>1.74</b>	
		(101)	36.22	3764	100	37.64	0.34	
		(102)	47.45	1509	23	65.61	0.59	
		(110)	56.45	1170	32	36.56	0.33	
		(103)	62.80	1610	29	55.52	0.50	
		(112)	67.85	1017	23	44.22	0.40	
		(004)	72.60	814	2	407	<b>3.66</b>	
x=1	ZnO	(100)	31.69	2701	57	47.38	<b>1.02</b>	[002]
		(002)	34.36	3774	44	85.77	<b>1.84</b>	
		(101)	36.22	2547	100	25.47	0.55	
		(102)	47.36	1262	23	54.87	<b>1.18</b>	
		(110)	56.59	1149	32	35.91	0.77	
		(103)	62.74	1046	29	36.07	0.77	
		(112)	67.82	939	23	40.83	0.88	

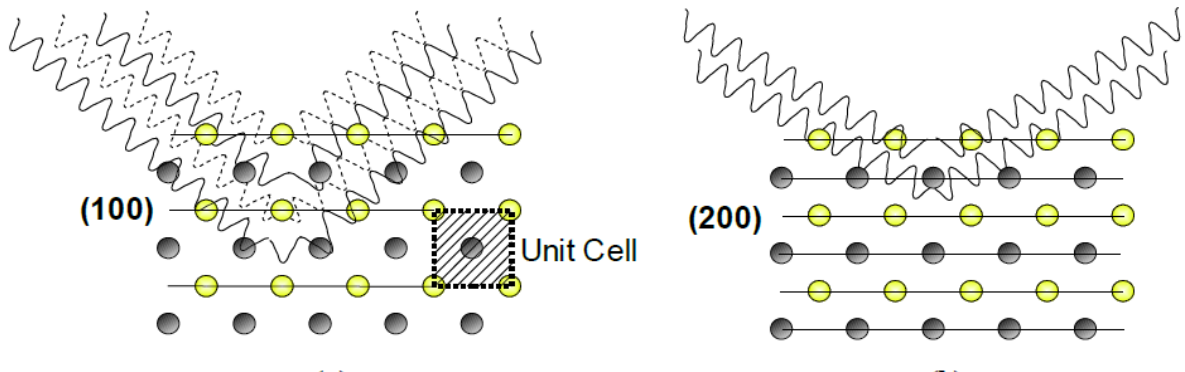


Figure IV.5 : Ordres de diffraction et relation de Bragg.

### II.1.2. Etude de la variation de la taille des grains

A partir de la position et de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) des pics [111], [200], [100], et [002] de chaque diagramme de DRX, nous avons mesuré la taille moyenne ( $D_{hkl}$ ) des grains déposés selon la direction [hkl], en utilisant l'équation III.3 de Debye-Scherrer. Le tableau IV.3 montre les valeurs de  $2\theta$ ,  $\beta$ ,  $D_{hkl}$ ,  $D_{NiO}$ , et  $D_{ZnO}$  en fonction du rapport  $x$  dans les films  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  déposés sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M. Les tailles moyennes des grains de l'oxyde de nickel ( $D_{NiO}$ ) et de l'oxyde de zinc ( $D_{ZnO}$ ) ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$D_{NiO} = \frac{D_{111} + D_{200}}{2} \quad (IV.2)$$

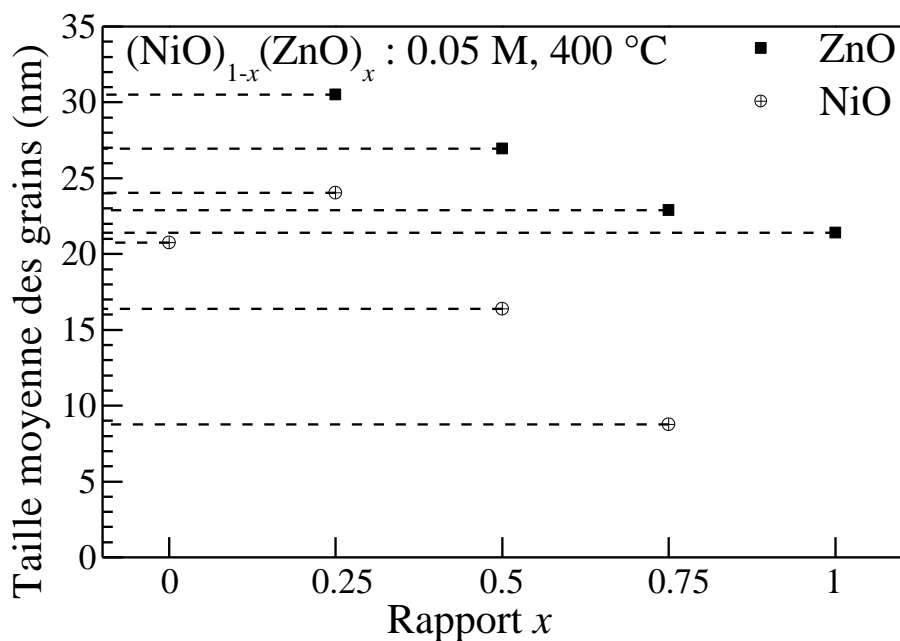
$$D_{ZnO} = \frac{D_{100} + D_{002}}{2} \quad (IV.3)$$

On trouve que les  $D_{hkl}$ ,  $D_{NiO}$  et  $D_{ZnO}$  varient inversement à la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ), cette proportionnalité entre  $D_{hkl}$  et  $\beta$  est trouvée aussi avec Park *et al.* qui ont déposé des couches minces de NiO [13]. La valeur de  $D_{hkl}$  varie entre 9 et 33 nm lorsque la fraction nominale  $x$  de Zn varie entre 0.00 et 1.00.

**Tableau IV.3** : Les valeurs de  $D_{hkl}$ ,  $D_{NiO}$  et  $D_{ZnO}$  de nos échantillons.

	Phase	Plan diffractant	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$D_{hkl}$ (nm)	$D_{moy}$ (nm)
$x = 0$	NiO	(111)	37.5	0.42	19.72	20.76
		(200)	43.28	0.39	21.80	
$x = 0.25$	NiO	(111)	37.20	0.34	24.52	24.03
		(200)	43.20	0.36	23.55	
	ZnO	(100)	31.77	0.29	28.52	30.52
		(002)	34.50	0.26	32.53	
$x = 0.50$	NiO	(111)	37.02	0.53	15.70	16.38
		(200)	43	0.50	17.06	
	ZnO	(002)	34.47	0.31	26.96	26.96
$x = 0.75$	NiO	(200)	42.96	0.97	8.77	8.77
	ZnO	(100)	31.69	0.38	22.01	22.88
		(002)	34.44	0.35	23.75	
$x = 1$	ZnO	(100)	31.79	0.37	22.51	21.40
		(002)	34.44	0.41	20.28	

La figure IV.6, montre l'évolution de la taille moyenne des grains ( $D_{NiO}$  et  $D_{ZnO}$ ) en fonction de  $x$  dans les films  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$ . Nous pouvons noter que la taille des grains de ZnO est plus grande que celle des grains de NiO. Ce comportement peut être dû à la différence d'énergie de formation entre ZnO et NiO.



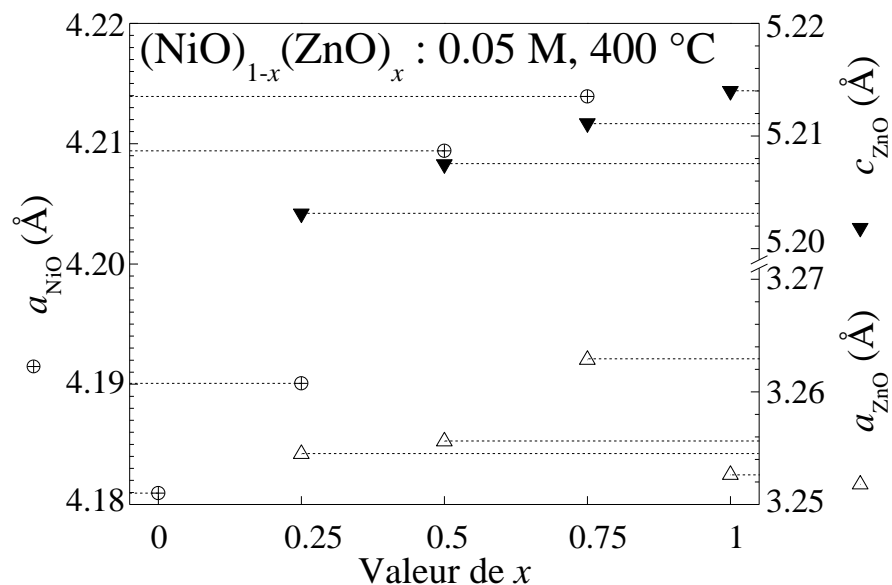
**Figure IV.6** : Evolution de la taille moyenne des grains ( $D_{NiO}$  et  $D_{ZnO}$ ) en fonction de la fraction nominale  $x$  de Zn de films de  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  déposés à 400 °C et 0.05 M.

L'enthalpie de formation de ZnO ( $\Delta H_f = -350.9$  kJ/mol) étant inférieure à celle de NiO ( $\Delta H_f = -240$  kJ/mol), la formation de NiO est moins favorable que la formation de ZnO [37,101]. En plus de cela,  $D_{NiO}$  et  $D_{ZnO}$  dans le composé de mélange diminuent lorsque la fraction nominale  $x$  de Zn augmente dans la solution de précurseur. Ceci suggère que la croissance des cristallites de ZnO est plus facile dans la matrice de NiO que dans celle de ZnO. Ce comportement peut être aussi relié à la valeur plus élevée du module d'élasticité ( $B$ ) de NiO par rapport à celle de ZnO ( $B_{NiO} = 258$  GPa  $>$   $B_{ZnO} = 143$  GPa), ceci signifie qu'il est plus difficile de comprimer NiO que ZnO [101]. Cette situation est plus favorable à la croissance des grains de ZnO au détriment de ceux de NiO qui sont fragmentés et donc leur taille diminue.

### II.1.3. Etude de la variation des paramètres de maille

A partir de la position des pics [111], [200], [100], et [002] de chaque diagramme de DRX et en utilisant les équations III.6, III.7 et III.8, nous avons mesuré les paramètres des deux mailles,  $a_{NiO}$  pour NiO (cfc) puis  $a_{ZnO}$  et  $c_{ZnO}$  pour ZnO (hc), dans les films  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  déposés sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M.

La figure IV.7 montre l'évolution des constantes de réseau ( $a_{NiO}$ ,  $a_{ZnO}$ , et  $c_{ZnO}$ ) en fonction de la fraction nominale  $x$  de Zn dans les films  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$ .



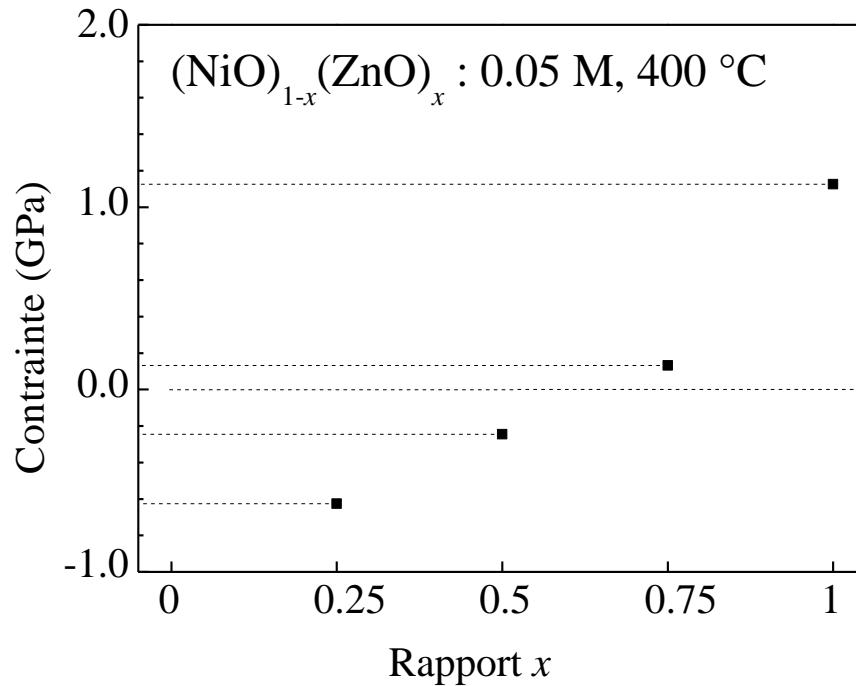
**Figure IV.7 :** Evolution de paramètres de maille de films de  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  déposés à 400 °C et 0.05 M en fonction de la fraction nominale  $x$  de Zn.

Les valeurs trouvées sont en bon accord avec les valeurs de paramètres de maille de NiO ( $a_{0(\text{NiO})} = 4.1771 \text{ \AA}$ ) et de ZnO ( $a_{0(\text{ZnO})} = 3.2498 \text{ \AA}$  et  $c_{0(\text{ZnO})} = 5.2066 \text{ \AA}$ ) reportées dans les fiches ASTM 47-1049 et 36-1451, respectivement. La variation de  $a_{\text{NiO}}$  est située entre 4.18 et 4.22  $\text{\AA}$  ( $\Delta a_{\text{NiO}} \approx 0.04 \text{ \AA}$ ) qui est supérieure à la variation de  $a_{\text{ZnO}}$  et  $c_{\text{ZnO}}$  ( $\Delta a_{\text{ZnO}} \approx 0.008 \text{ \AA}$  et  $\Delta c_{\text{ZnO}} \approx 0.01 \text{ \AA}$ ). Ceci peut être lié à la différence de rayon ionique de 0.05  $\text{\AA}$  de Ni et Zn ( $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ ). Cette variation plus grande des constantes de réseau dans NiO et la réduction de la taille des cristallites de NiO par rapport à ceux de ZnO est en bon accord avec Fiévet *et al.* qui ont trouvé que la constante de réseau augmente lorsque la taille des cristallites ( $D_{\text{NiO}}$ ) devient petite [185], et aussi avec Park *et al.* qui ont trouvé que  $a_{\text{NiO}}$  de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration de Zn [13].

#### II.1.4. Etude de la variation des contraintes

D'une manière générale, la présence des impuretés (dopants) est un facteur très efficace pour augmenter ou réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme de couches minces [44,186]. La contrainte totale dans le film se compose généralement de deux composantes : l'une est la contrainte intrinsèque introduite par les impuretés, les défauts et les distorsions du réseau dans le cristal, et l'autre est la contrainte extrinsèque introduite par le désaccord de maille et le coefficient de dilatation thermique entraînant un décalage entre le film et le substrat. On peut déterminer et étudier la variation des valeurs de contraintes internes ( $\Sigma$ ) dans les couches déposées à partir du décalage de la position du pic qui apparaît dans tous les diagrammes de DRX de l'échantillon à étudier (ou bien du pic de l'orientation préférentielle) par rapport à la position du même pic obtenu avec une poudre standard du même matériau prise comme référence et reporté dans la fiche ASTM. Dans ce travail, on s'est intéressé au décalage du pic [002] et en utilisant l'équation III.9. L'angle ( $2\theta$ ) correspondant à ce pic est indiqué dans tableau IV.3. Il diminue de  $34.50^\circ$  pour  $x = 0.25$  jusqu'à  $34.44^\circ$  pour ZnO pur ( $x = 1$ ). L'angle du pic de la poudre standard prise comme référence étant de  $34.45^\circ$ , le pic pour  $x = 0.25$  se situe à droite (soit  $\Sigma < 0$ ) et le pic pour  $x = 1$  se trouve à gauche (donc  $\Sigma > 0$ ).

La figure IV.8 montre l'évolution des contraintes internes en fonction du rapport  $x$  dans les films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à  $400^\circ\text{C}$  et 0.05 M. Les valeurs négatives de  $\Sigma$  trouvées pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.50$  sont justifiables puisque le module d'élasticité de NiO est plus élevé que celui de ZnO.



**Figure IV.8 :** Variation des contraintes dans les couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  en fonction du rapport  $x$ .

Pour cette raison, la compression des grains de ZnO dans  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  diminue lorsque  $x$  augmente : la diminution de la concentration de NiO entraîne la diminution des contraintes et la compression devient une traction [166].

## II.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDS)

La morphologie de surface, l'homogénéité, et la composition chimique des couches déposées a été vérifiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X.

### II.2.1. Analyse des images de MEB

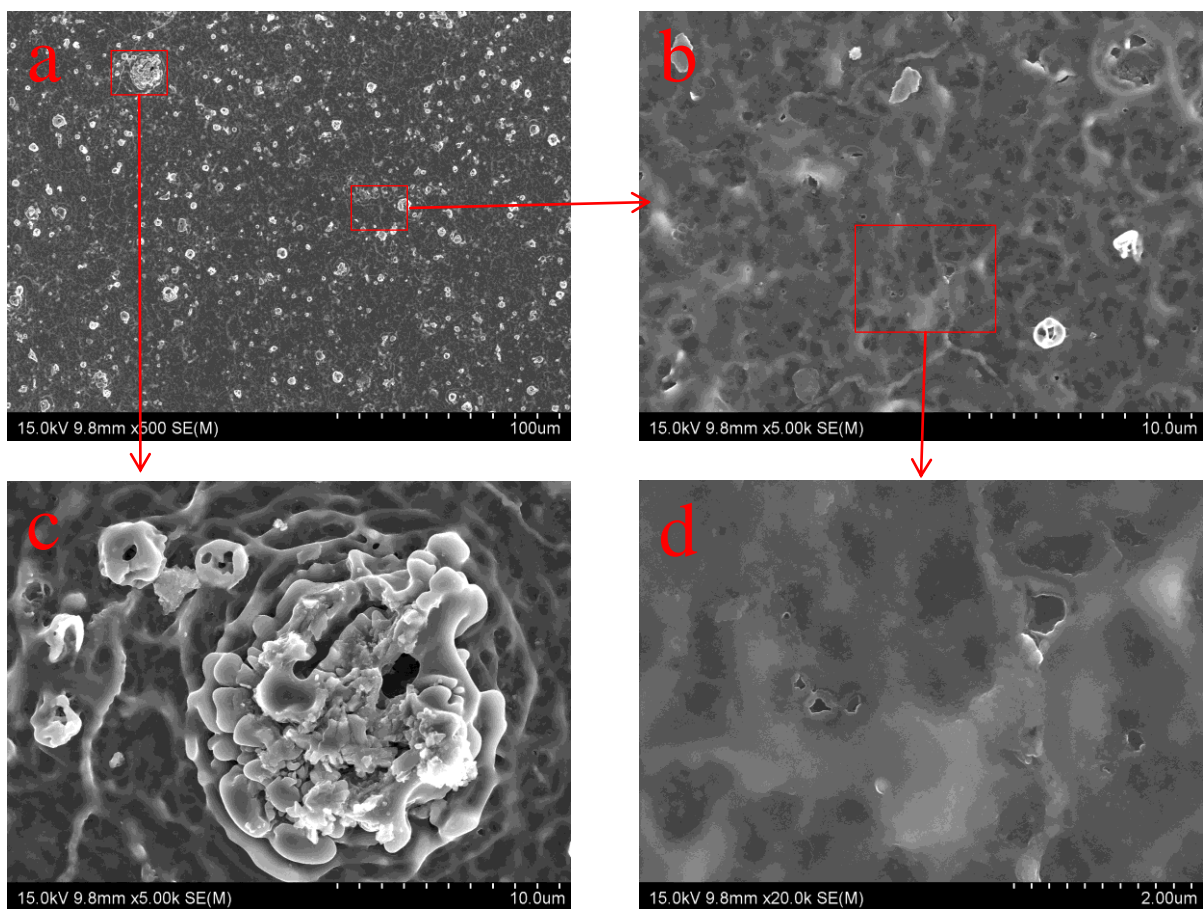
L'observation des surfaces des échantillons élaborés en MEB permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative des couches. Les morphologies des films NiO et ZnO sont généralement influencées par la concentration du précurseur et dépendent aussi de la technique de dépôt qui influence les mécanismes de croissance des films [23,32,36,187]. La tension d'accélération a été utilisée pour obtenir les images MEB de nos échantillons est 15 kV.

Les images MEB des couches minces, déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à 400°C et 0.05M, ont été obtenues pour NiO pur ( $x = 0$ ) avec différents

agrandissements ( $\times 500$ ,  $\times 5k$  et  $\times 20k$ ) et sont montrées sur la figure IV.9(a-d) et aussi pour ZnO pur ( $x = 1$ ) avec différents agrandissements ( $\times 500$ ,  $\times 5k$  et  $\times 100k$ ) et sont montrées sur la figure IV.10(a-c).

La surface des échantillons de NiO et de ZnO apparaît régulière (zones grises) avec des aspérités micrométriques (zones blanches) distribuées de manière aléatoire. On observe aussi que les deux échantillons ont une très bonne adhérence au substrat et présentent surface rugueuse avec des grains dont les tailles sont distribuées de manière non uniforme. Cet aspect morphologique a été aussi observé par d'autres auteurs [7,187].

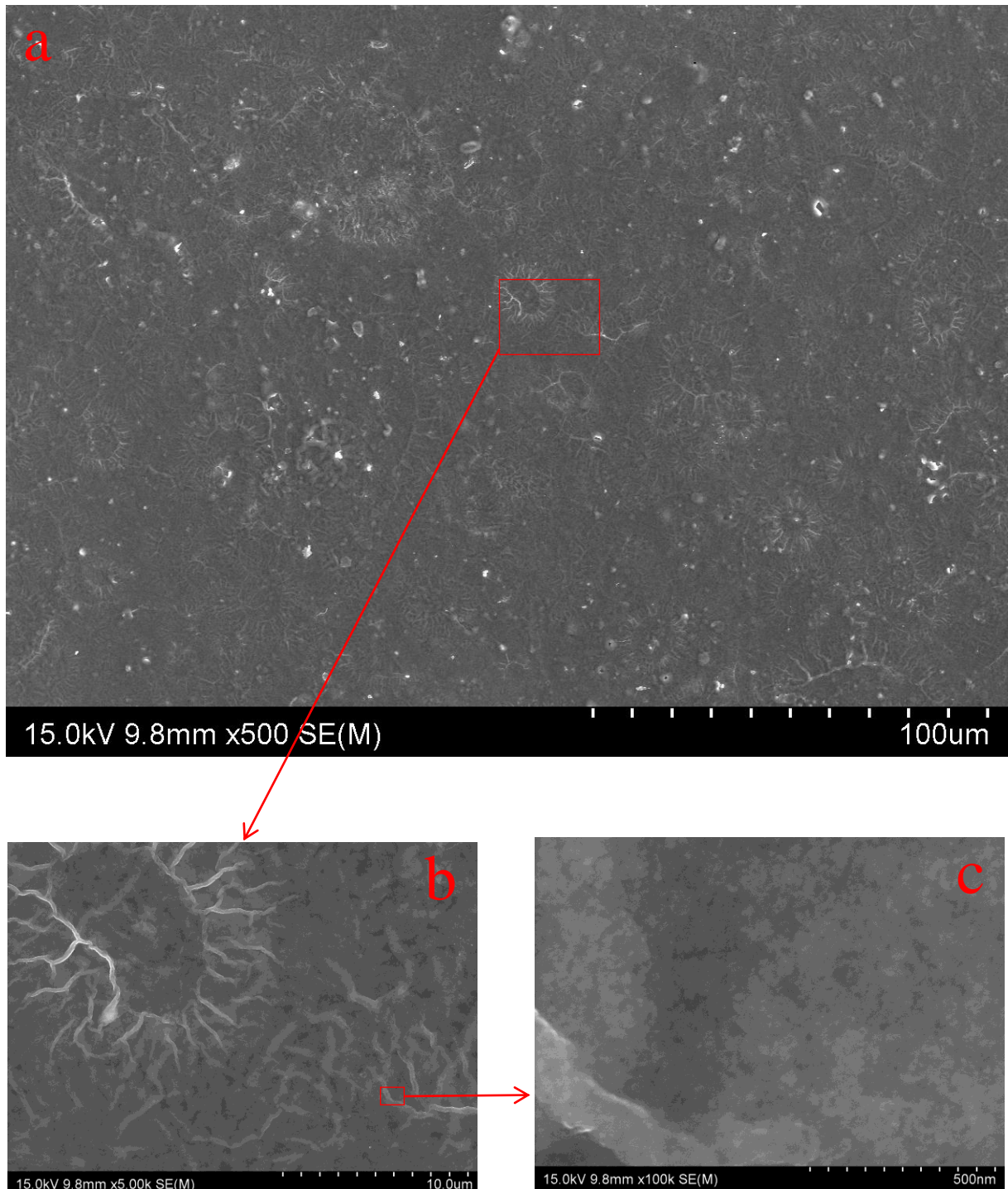
On peut aussi noter, clairement, sur l'image de la figure IV.9(d) l'existence de la porosité dans la couche de NiO représentée par des zones noires. D'autre part, on note aussi la trace de l'impact des gouttelettes sur les images de la figure IV.10(a) de ZnO pur sous la forme de taches grises, ayant une taille qui atteint environ  $10\ \mu\text{m}$ , distribuées de manière aléatoire et d'où partent des nervures blanches.



**Figure IV.9 :** Images MEB d'une couche mince de NiO pur ( $x = 0$ ) déposée par la technique de spray pyrolyse à  $400\ ^\circ\text{C}$  et  $0.05\ \text{M}$  avec différents agrandissements

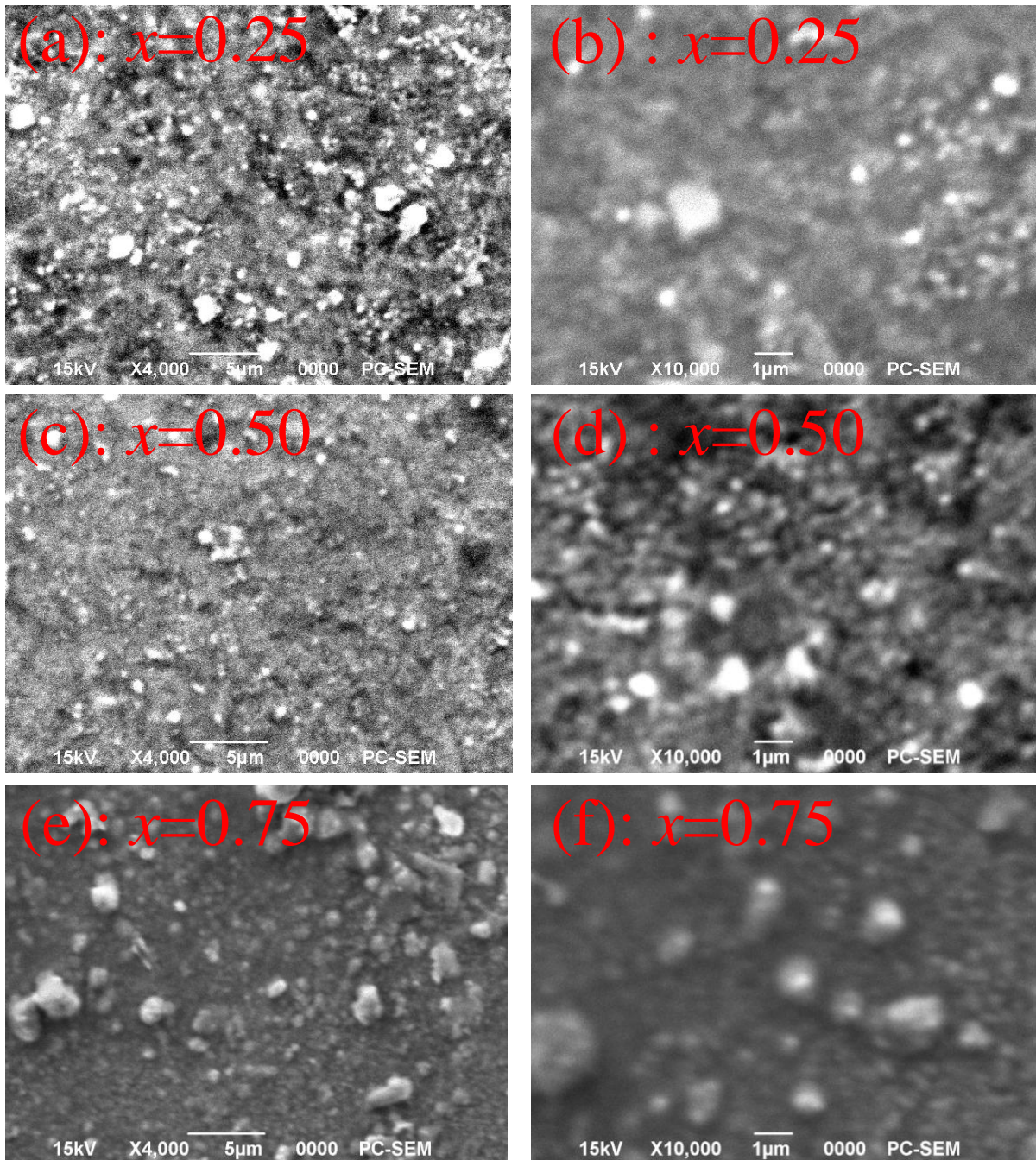
{(a) :  $\times 500$ , (b) :  $\times 5k$ , (c) :  $\times 5k$ , et (d) :  $\times 20k$ }

Les agrandissements d'une des taches de l'image IV.10(a: x500) représentés sur les images IV.10(b: x5k et c: x100k) permettent d'identifier que les nervures sont formées par des nanofils d'environ 100 nm de diamètre [187].



**Figure IV.10 :** Images MEB d'une couche mince de ZnO pur ( $x = 1$ ) déposée par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M avec différents agrandissements { (a) : x 500, (b) : x 5k, et (c) : x 100k }

La figure IV.11(a-f) montre les images MEB des couches minces  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , de compositions intermédiaires ( $x = 0.25, 0.50,$  et  $0.75$ ), déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à  $400^\circ\text{C}$  et  $0.05\text{M}$  avec deux agrandissements différents ( $\times 4\text{k}$ ,  $\times 10\text{k}$ ).

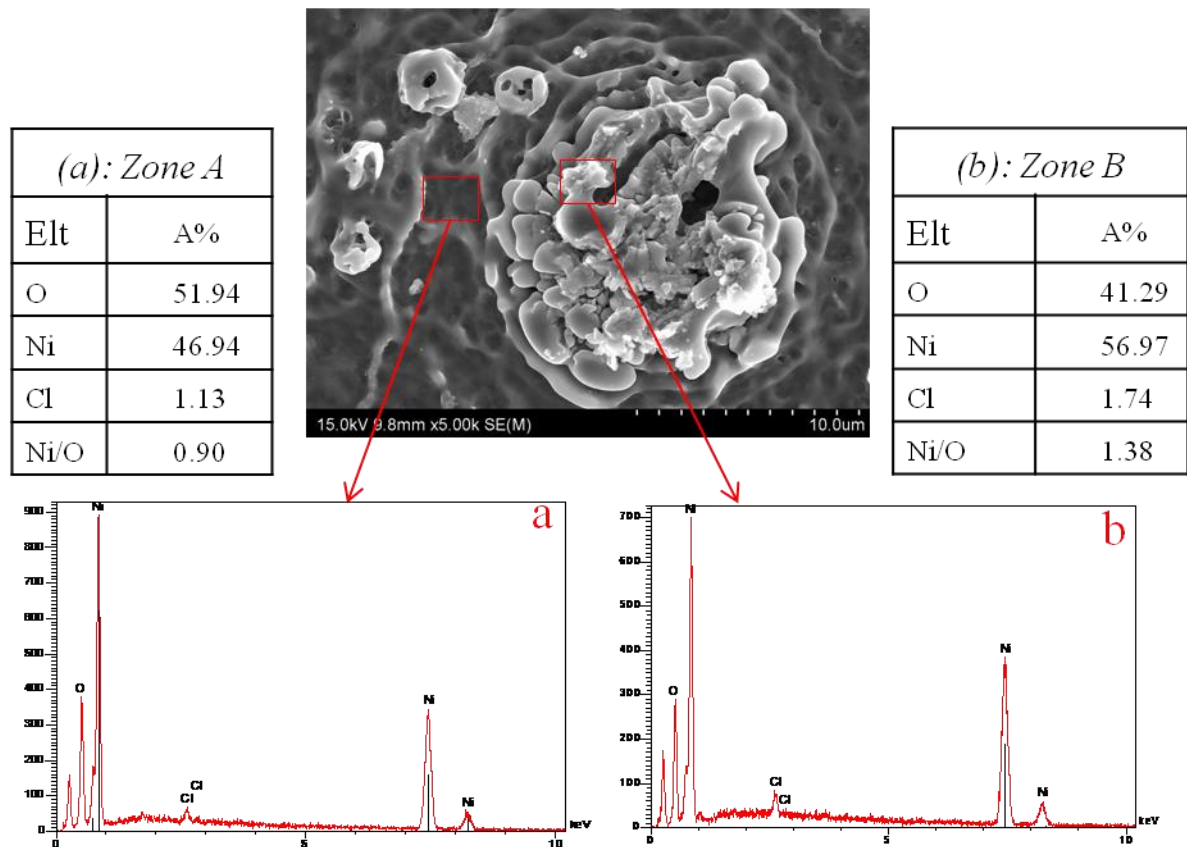


**Figure IV.11 :** Images MEB des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées par la technique de spray pyrolyse à  $400^\circ\text{C}$  et  $0.05\text{M}$  avec différents agrandissements { (a) :  $x = 0.25$  ( $\times 4\text{k}$ ), (b) :  $x = 0.25$  ( $\times 10\text{k}$ ), (c) :  $x = 0.50$  ( $\times 4\text{k}$ ), (d) :  $x = 0.50$  ( $\times 10\text{k}$ ), (e) :  $x = 0.75$  ( $\times 4\text{k}$ ), et (f) :  $x = 0.75$  ( $\times 10\text{k}$ ) }

On observe la même chose que pour les images MEB des échantillons de compositions pures ( $x = 0$  et  $x = 1$ ) en ce qui concerne les zones grises et blanches et la rugosité de surface. On observe aussi que la porosité diminue, ce qui fait que la densité augmente lorsque la fraction nominale  $x$  de Zn augmente.

### II.2.2. Microanalyse EDS

Des profils de microanalyse X ont été réalisés en complément de l'imagerie MEB afin d'analyser la composition des couches déposées. Les courbes EDS, obtenues en utilisant un faisceau d'électrons de 15 keV d'énergie, relatives aux couches minces de NiO pur ( $x = 0$ ) et de ZnO pur ( $x = 1$ ) ont été obtenues en choisissant deux zones différentes (A et B) observées sur les images de MEB.

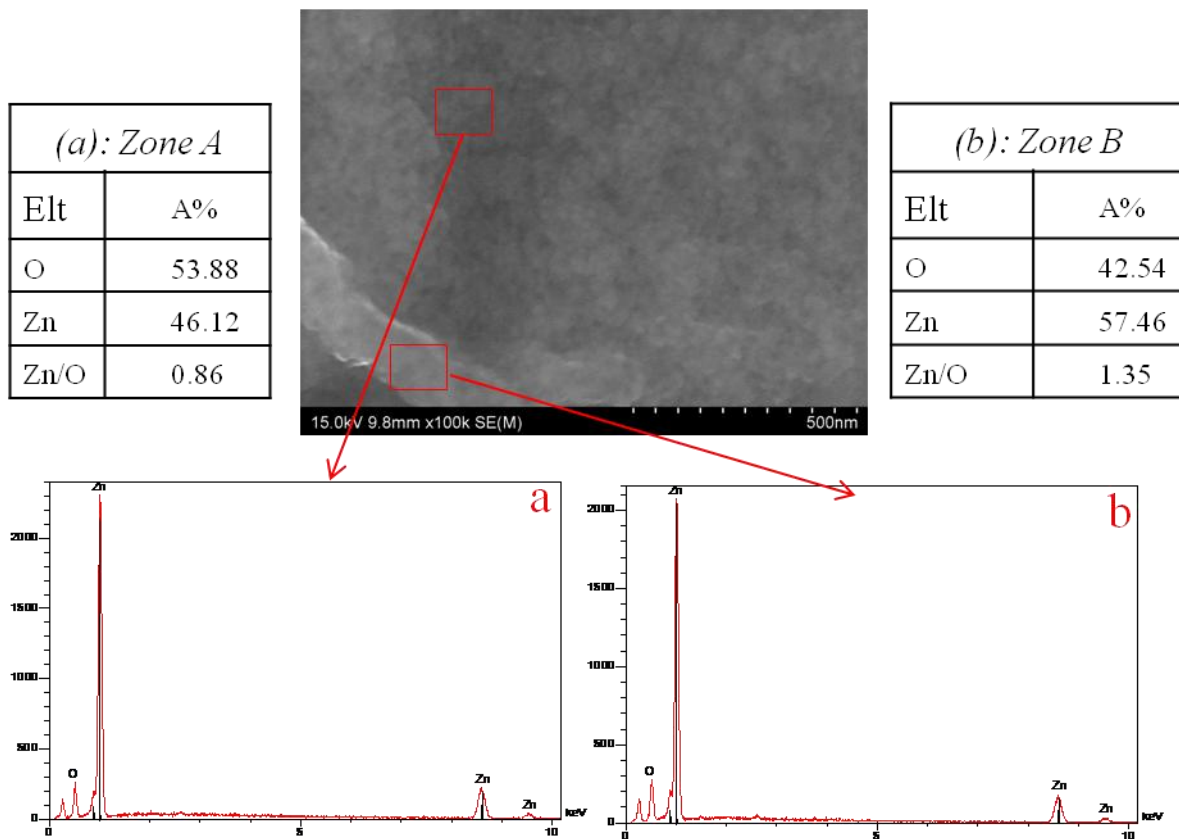


**Figure IV.12 :** Courbes EDS, donnant les pourcentages des composants, d'une couche mince de NiO pur déposée sur des substrats en verre relatives à deux zones différentes.

Les figures IV.12(a et b) et IV.13(a et b) montrent les courbes de l'EDS d'une couche mince déposée à 400 °C et 0.05 M sur un substrat en verre par la technique de spray pyrolyse avec les tableaux qui présentent les pourcentages atomiques des composants correspondant à

la zone A et à la zone B de NiO pur ( $x = 0$ ) et de ZnO pur ( $x = 1$ ), respectivement. Le premier pic situé à 0.26 keV dans toutes les courbes de la figure IV.12(a et b) et la figure IV.13(a et b) montre la présence de l'élément de carbone (C) en raie K dû à la métallisation de nos échantillons avant la caractérisation par MEB.

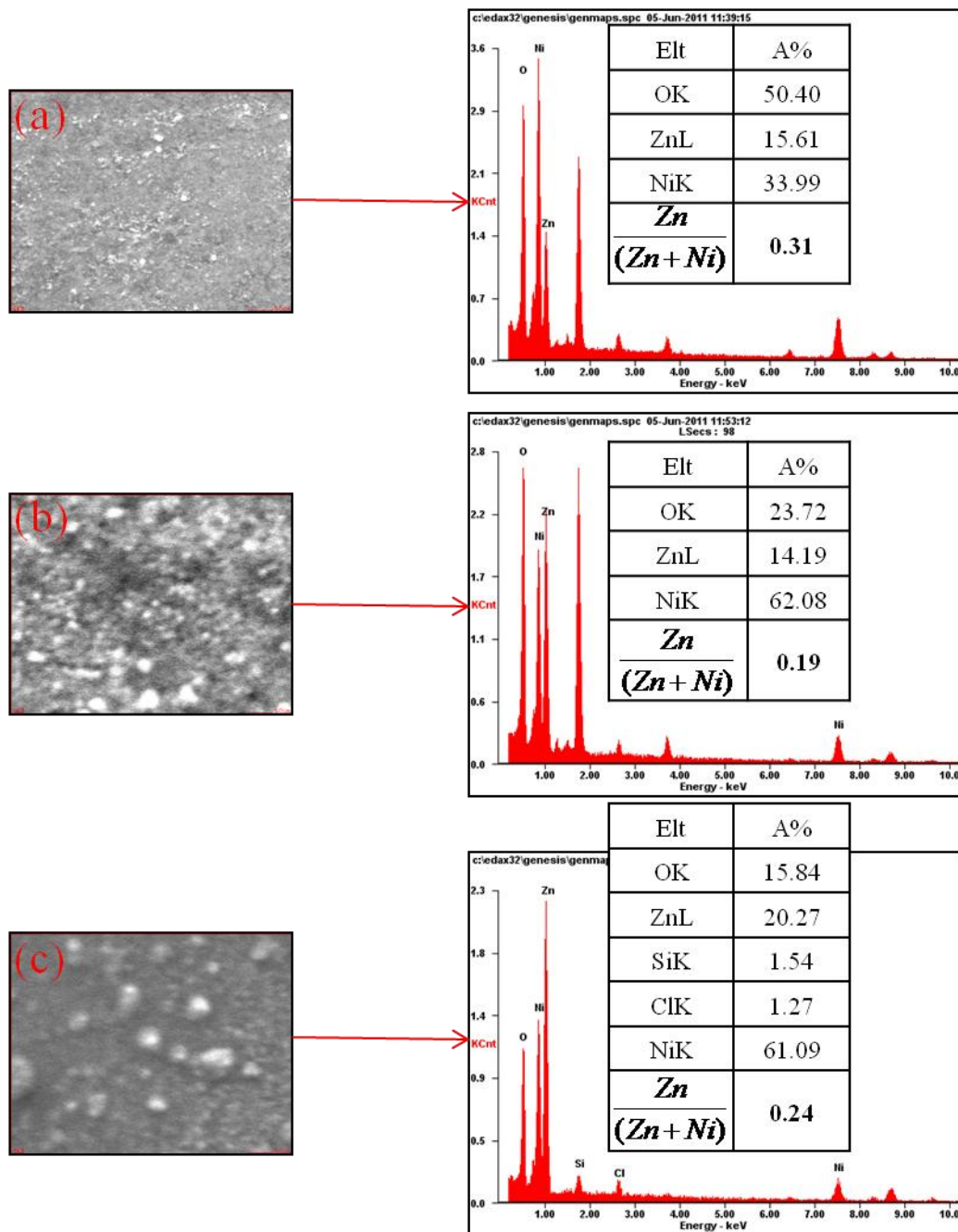
Pour les deux courbes (a et b) de la figure IV.12, on constate la présence de deux éléments Ni et O entrant dans la composition du film, le pourcentage atomique de Ni par rapport de l'oxygène dans la zone A est proche de un ( $Ni/O = 0.90$ ) en comparaison avec la zone B ( $Ni/O = 1.38$ ) et on remarque aussi, la présence d'une faible quantité d'un autre élément (en plus de C) qui est le chlore (Cl) provenant des composants de la solution de précurseur ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) utilisée dans la solution de dépôt avec un pourcentage atomique plus grand dans la zone B que dans la zone A [7].



**Figure IV.13 :** Courbes EDS, donnant les pourcentages des composants, d'une couche mince de ZnO pur déposée sur des substrats en verre relatives à deux zones différentes.

Pour la figure IV.13, on trouve des résultats semblables à ceux de la figure IV.12, c'est à dire qu'on constate la présence des deux éléments Zn et O constituant le film et que le

pourcentage atomique de Zn par rapport à O dans la zone A est proche de un ( $Zn/O = 0.86$ ) en comparaison avec la zone B ( $Zn/O = 1.35$ ).



**Figure IV.14 :** Courbes EDS, donnant les pourcentages des composants, obtenues à partir d'images MEB, des couches minces de  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  avec différentes valeurs de  $x$  {(a) :  $x = 0.25$ , (b) :  $x = 0.50$ , et  $x = 0.75$ }

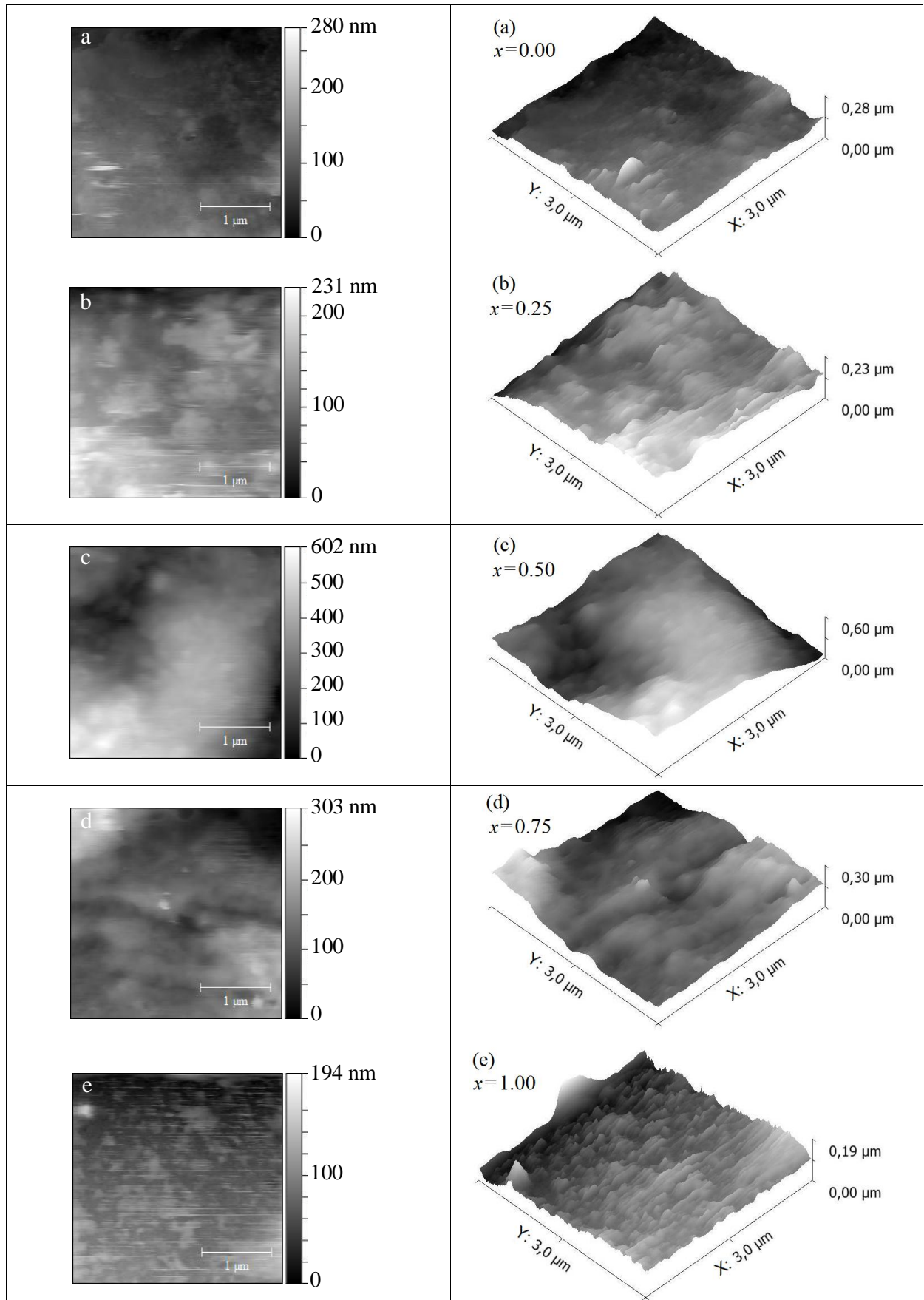
Pour des compositions intermédiaires, la figure IV.14 présente les courbe EDS avec les pourcentages atomiques des composants des couches minces de  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$ , déposées à  $400\text{ °C}$  et  $0.05\text{ M}$  sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse avec différentes valeurs de  $x$  { (a) :  $x = 0.25$ , (b) :  $x = 0.50$ , et  $x = 0.75$  }.

Les courbes EDS montrent l'existence des éléments Ni, Zn, et O. En utilisant les pourcentages trouvés pour la zone sélectionnée, on obtient des valeurs pour la fraction nominale de Zn ( $Zn/(Zn+Ni)$ ) qui sont 0.31, 0.19, et 0.24 alors que les couches utilisées correspondent à  $x = 0.25$ , 0.50, et 0.75, respectivement. Les différences trouvées entre ces pourcentages peuvent être expliquées par l'existence de deux phases différentes (NiO et ZnO) mélangées dans des proportions définies avec un pourcentage variable selon la zone sélectionnée. Les autres éléments détectés dans les trois échantillons ont des pourcentages atomiques relativement faibles par rapport aux éléments principaux (Ni, Zn, et O). Il s'agit du chlore provenant de la solution de précurseur et le silicium provenant du verre du substrat [187]. On observe aussi que le pourcentage de Si dans le cas de  $x = 0.5$  est plus grand par rapport aux autres échantillons puisque l'épaisseur de cette couche n'est pas uniforme et donc plus rugueuse et le diagramme de DRX de cet échantillon donne des pics à faible intensité (Figure IV.4). Dans le cas de l'absence de la métallisation du substrat par une couche de carbone, on peut noter la présence des raies relatives aux éléments constituant la couche et le substrat. Ce qui justifie l'absence de l'élément de C dans ces échantillons ( $x = 0.25$ , 0.50, et 0.75) alors qu'il était présent dans les échantillons de NiO pur ( $x = 0$ ) et ZnO pur ( $x = 1$ ) avec métallisation.

### II.3. Microscope à force atomique (AFM)

#### II.3.1. Etude des images de AFM

La morphologie de la surface des couches minces de  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  avec différentes valeurs de  $x$  déposées sur des substrats en verre a aussi été caractérisée par microscopie à force atomique (AFM) en deux dimensions (2D) et en trois dimensions (3D) et représentée sur la figure IV.15 qui montre des images de régions de dimensions ( $3 \mu m \times 3 \mu m$ ). Les différents échantillons  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  montrent que la profondeur maximale ( $\delta Z = 194 \text{ nm}$ ) et le minimum est trouvé pour  $x = 1$  en accord avec les images MEB qui indiquent que la couche de ZnO est dense avec une surface relativement lisse.

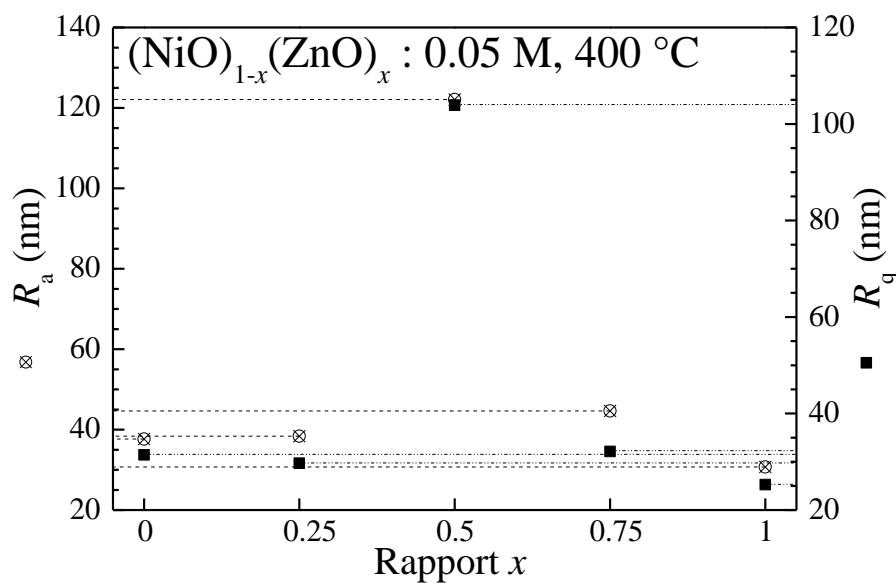


**Figure IV.15 :** Les images 2D et 3D-topographie de AFM des films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  avec différentes valeurs de  $x$  (a:  $x=0$ , b:  $x=0.25$ , c:  $x=0.50$ , d:  $x=0.75$ , et e:  $x=1$ ).

Pour  $x = 0$  (NiO pur) et  $x = 0.75$ , les valeurs de  $Z$  sont presque les mêmes ( $\delta Z = 280$  nm and  $\delta Z = 303$  nm, respectivement). Pour  $x = 0.5$ , l'échantillon a une épaisseur non uniforme conduisant à une profondeur maximale ( $\delta Z = 602$  nm) donnant un diagramme de DRX avec des pics de faible intensité (Figure IV.4) et aussi on verra au paragraphe "**§ II.3.2.**" que la distribution de l'épaisseur de cette couche présente aussi un maximum de la rugosité moyenne quadratique ( $R_q$ ). Les valeurs extrêmes de l'épaisseur sont 0 (substrat) et 0.6  $\mu\text{m}$  (bords de la couche).

### II.3.2. Etude de la variation des paramètres morphologiques

A partir des images de la surface de la couche mince de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  obtenues par AFM, nous déterminons des paramètres caractéristiques de la morphologie de la surface tels que la rugosité moyenne ( $R_a$ ) et la rugosité moyenne quadratique ( $R_q$ ). La figure IV.16 montre l'évolution de  $R_a$  et  $R_q$  en fonction de la fraction nominale  $x$  de Zn de la surface de couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  obtenus à partir de l'AFM. On observe que le comportement est le même pour tous les paramètres morphologiques.



**Figure IV.16 :** Variation de  $R_a$  et  $R_q$  dans les couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  en fonction du rapport  $x$ .

D'après le tableau IV.4, l'écart entre les valeurs des paramètres pour tous les échantillons ( $x = 0, 0.25, 0.75$ , et 1) est très faible ( $R_a \cong 30$  nm,  $R_q \cong 38$  nm), alors que, comme il a déjà

été signalé, l'échantillon ( $x = 0.5$ ) est un cas particulier et pour lequel on trouve des valeurs plus grandes ( $R_a = 104$  nm,  $R_q = 122$  nm).

**Tableau IV.4 :** Les paramètres morphologiques de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  formés à différentes valeurs de  $x$

Statistique AFM	$x = 0$ (NiO)	$x = 0.25$	$x = 0.50$	$x = 0.75$	$x = 1$ (ZnO)
Moyenne (nm)	86.20	122.33	288.39	119.92	74.77
Ra (nm)	31.43	29.70	103.89	32.14	25.27
RMS (nm)	37.67	38.37	122.10	44.64	30.71

### III. Caractérisations optiques

Généralement les couches minces de l'oxyde de zinc dopé nickel (Ni:ZnO) et l'oxyde de nickel dopé zinc (Zn:NiO) ont des propriétés optiques très intéressantes en plus des autres propriétés (morphologiques, électriques, et magnétiques). A cause de cela, elles sont destinées à être utilisées comme électrodes transparentes dans les cellules solaires ou des écrans plats, etc. [9,10,13,14].

Les propriétés optiques de nos échantillons ont été caractérisées par de la technique de spectrophotométrie UV-Visible.

#### III.1. La spectrophotométrie UV-Visible

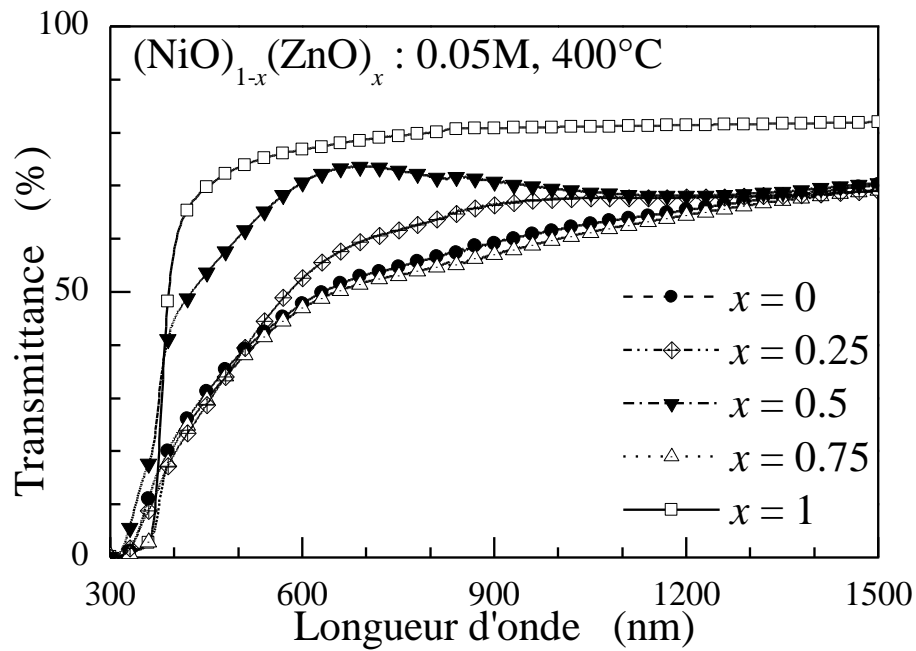
On a constaté que tous les échantillons de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M avec différentes valeurs de  $x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$ ) sont transparents dans le visible et leur transparence varie selon la valeur de  $x$  [14].

##### III.1.1. Etude de la variation de spectre de la transmittance optique

La transmission optique d'une couche mince est un paramètre important qui permet de mesurer la qualité de couches déposées, par exemple le degré de leur transparence. Les spectres de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde du photon incident, dans l'intervalle UV-Visible-NIR (300-1500 nm), pour les couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées à 400 °C et 0.05 M par la technique de spray pyrolyse avec différentes fractions nominales  $x$  de Zn sont représentés sur la figure IV.17. On observe que la transmittance de ces

couches est sensible à la variation de  $x$ . Dans cette figure, nous pouvons distinguer clairement que tous les spectres se composent en deux domaines de longueur d'onde [30] :

- ✓ Une première région de forte transmission située entre 400 et 1500 nm (domaine visible et infrarouge proche "Vis-NIR"). Cette région est exploitée pour la détermination de l'épaisseur de couches. La valeur trouvée pour le coefficient de transmission, de l'ordre 60 et 80 %, est rapportée par plusieurs auteurs [35,69,150], ce qui confère aux couches minces de NiO et ZnO, le caractère de transparence dans le visible. L'épaisseur de nos échantillons est 0.3  $\mu\text{m}$  et on devrait observer dans cette région des franges d'interférence dues aux réflexions multiples entre les deux interfaces du film, qui seraient d'autant plus serrées que le film est plus épais. L'absence de ces franges d'interférence dans nos échantillons sont observés par plusieurs auteurs [9,14,30,188], que indique que leur épaisseur n'est pas uniforme et que leur surface libre est rugueuse comme on peut le voir sur les images de l'AFM (Figure IV.15). Cette rugosité cause, d'une part, la diffusion de la lumière et, d'autre part, détruit la condition d'interférence des ondes réfléchies [35]. Le facteur de transmission de ZnO ( $x = 1$ ) est élevée tandis que le facteur de transmission pour  $x \neq 1$  est faible entre 400 et 600 nm en raison de la diffusion de la lumière due à la densité de la couche que on peut le voir sur les images MEB (Figures IV.9, IV.10, et IV.11), ceci aussi est cohérent avec les images de l'AFM (Figure IV.15), qui donne la profondeur maximale ( $\delta Z$ ) est minimum correspondant à un maximum de transmittance. Pour NiO pur ( $x = 0$ ) et  $x = 0.75$ , leurs spectres de transmittance sont presque identiques car les valeurs de  $Z$  sont presque les mêmes. Le facteur de transmission est plus élevé pour l'échantillon «  $x = 0.5$  » car il a une épaisseur non uniforme et a une profondeur plus grande.
- ✓ Une seconde région de forte absorption dans le domaine violet et ultra-violet  $\{\lambda < 400 \text{ nm}\}$ . Cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films du NiO et du ZnO due à la transition électronique interbande des films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ . Cette région est exploitée pour la détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ ), du paramètre d'Urbach ( $E_{\text{Urb}}$ ), et le type de transition (directe ou indirecte) selon la méthode détaillée dans le chapitre précédent.

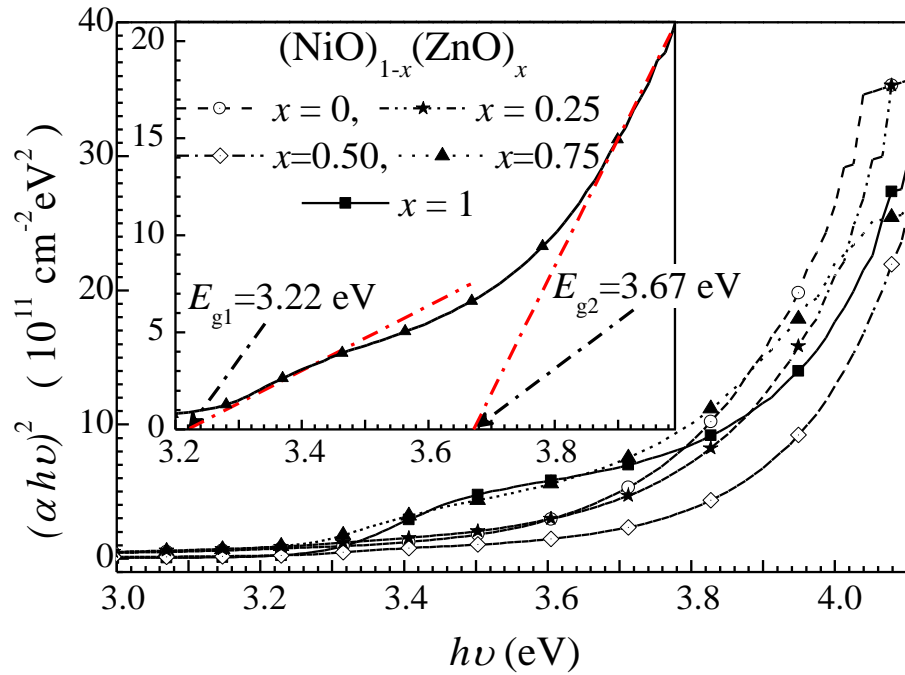


**Figure IV.17 :** Variation de la transmittance optique des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de  $x$  déposées à 400 °C et 0.05 M.

Plusieurs propriétés optiques des matériaux peuvent être trouvées à partir du spectre de transmittance optique comme, l'épaisseur ( $d$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), le gap optique ( $E_g$ ), l'énergie d'Urbach ( $E_{\text{Urb}}$ ), etc.

### III.1.2. Etude de la variation du gap optique

La figure IV.18 montre la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) pour les couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées sur des substrats en verre à 400 °C et 0.05 M pour différentes valeurs de la fraction nominale  $x$  de Zn ( $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ , et 1). Dans cette figure, On a trouvé une partie que varie linéairement avec l'énergie incident pour NiO pur ( $x = 0$ ) et ZnO pur ( $x = 1$ ) et deux parties pour les compositions intermédiaires ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ). On peut déduire les valeurs de la bande interdite ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ) en utilisant la méthode indiquée sur les figures III.17 et IV.18.



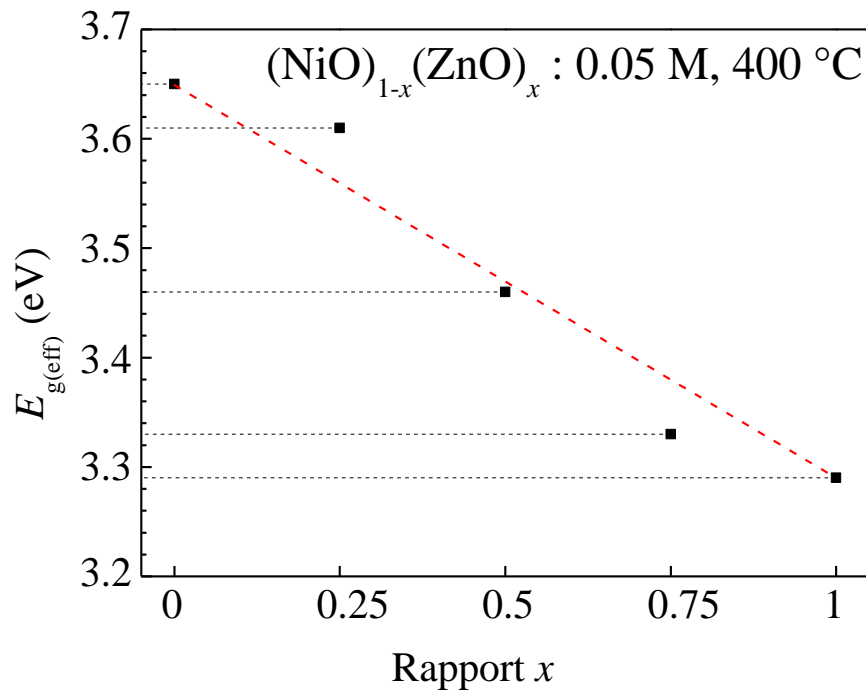
**Figure IV.18 :** La dépendance de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) pour les films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  préparés à 400 °C et 0.05 M.

Les énergies de la bande interdite optique ( $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$ , et  $E_{g(\text{eff})}$ ) des échantillons de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  formés à différentes valeurs de  $x$  sont résumées dans le tableau IV.5. Les valeurs trouvées sont situées entre 3.3 eV pour ZnO pur ( $x = 1$ ) et 3.65 eV pour NiO pur ( $x = 0$ ). Pour ( $0 < x < 1$ ), on peut déduire deux valeurs de gap optique,  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ , qui indiquent la présence de deux phases compatibles avec ZnO et NiO comme suggéré par l'analyse par DRX. Les valeurs de  $E_{g1}$  se situent entre 3.21 eV et 3.29 eV et sont donc en bon accord avec les valeurs de l'écart de bande de l'oxyde de zinc déclarées de 3.1-3.5 eV [1,4,189], Les valeurs de  $E_{g2}$  se trouvent entre 3.65 eV et 3.74 eV et sont en bon accord avec les valeurs de l'écart de bande de l'oxyde de nickel déclarées de 3.15-3.80 eV suivant les conditions d'élaboration [13,190].

**Tableau IV.5 :** Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique des films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés à différentes valeurs de  $x$ .

$x$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$E_{g1}$ (eV)	/	3.21	3.21	3.22	3.29
$E_{g2}$ (eV)	3.65	3.74	3.71	3.67	/
$E_{g(\text{eff})}$ (eV)	3.65	3.61	3.46	3.33	3.29

On observe que la valeur de l'énergie du "gap effectif" ( $E_{g(eff)}$ ) des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  diminue presque linéairement de 3.65 à 3.29 eV lorsque la fraction nominale  $x$  de Zn augmente de 0.00 à 1.00 comme on peut le voir sur la figure IV.19. Ce qui prouve que nous sommes en présence de deux phases mélangées dans des proportions définies [176].



**Figure IV.19 :** Variation de l'énergie effective de la bande interdite des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  en fonction de la fraction nominale  $x$  de Zn.

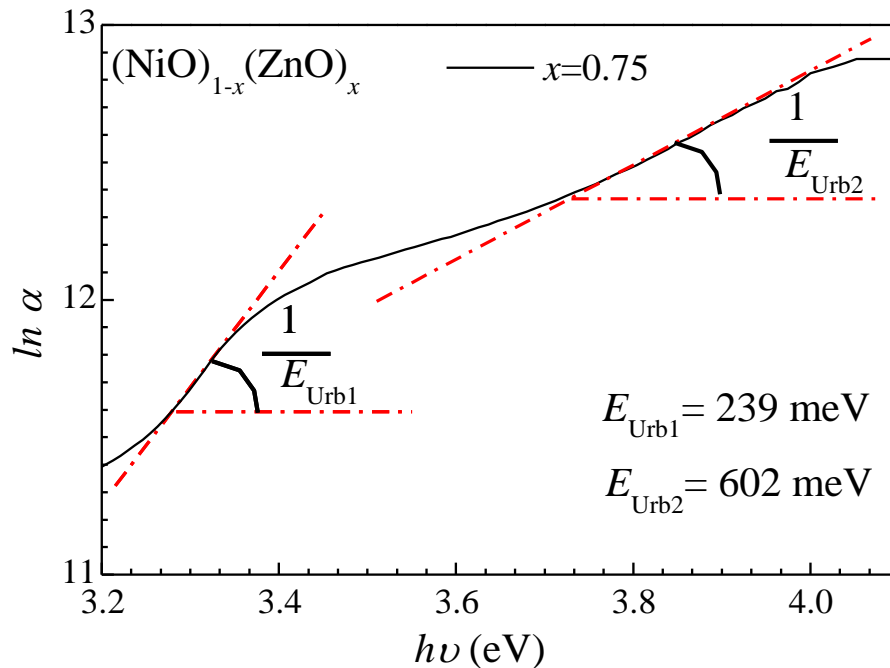
### III.1.3. Etude de la variation de l'énergie d'Urbach

Dans la méthode de dépôt par spray pyrolyse, la croissance du film se fait par décomposition thermique d'un précipité au niveau du substrat résultant de la vaporisation des gouttelettes de l'aérosol. Dans cette situation, le matériau qui se forme renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure.

A partir de l'équation II.19 et en traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ , nous avons mesuré le paramètre d'Urbach ( $E_{Urb}$ ) de chaque dépôt. Le tableau IV.6 montre les valeurs de  $E_{Urb}$  à différentes valeurs de  $x$  dans les films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M. On observe que les valeurs de  $E_{Urb}$  varient en fonction de  $x$  et atteignent un minimum de 140 meV pour ZnO pur ( $x = 1$ ), cette valeur a déjà été trouvée dans un travail précédent dans les mêmes conditions [30]. Les résultats de MEB, EDS et AFM obtenus sur cet échantillon indiquent qu'il a moins de défauts puisqu'il est dense, d'épaisseur uniforme et presque stœchiométrique ( $\text{Zn}/\text{O} \approx 1$ ). Au contraire pour NiO pur ( $x = 0$ ),

l'échantillon déposé est poreux, contient Cl, a une surface rugueuse d'où la grande valeur trouvée pour  $E_{\text{Urb}}$  est 400 meV.

Pour des compositions intermédiaires ( $x = 0.25, 0.50,$  et  $0.75$ ), on trouve qu'il existe deux parties linéaires du spectre de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  (Figure IV.20), on peut déduire les deux valeurs de paramètre d'Urbach de ZnO ( $E_{\text{Urb1}}$ ) et de NiO ( $E_{\text{Urb2}}$ ).



**Figure IV.20 :** Exemple de la dépendance de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour les échantillons qui compose deux phases.

La valeur de  $E_{\text{Urb}}$  de ZnO dans la couche de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  diminue de 847 à 239 meV lorsque la fraction nominale  $x$  de Zn augmente de 0.25 à 0.75, cette diminution de  $E_{\text{Urb}}$  est logique car la décroissance de la concentration de NiO dans l'échantillon entraîne la réduction des nombres de défauts dans ZnO et par conséquent  $E_{\text{Urb}}$  diminue pour ZnO. Pour  $x = 0.5$ , les deux valeurs ( $E_{\text{Urb1}}$  et  $E_{\text{Urb2}}$ ) sont faibles car la concentration atomique de ZnO et de NiO sont plus faibles puisque à partir des courbes de l'EDS (Figure IV.14.b) le pourcentage atomique de Si dans ce cas est plus grand par rapport aux autres échantillons.

**Tableau IV.6 :** Les valeurs de l'énergie d'Urbach des films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés à différentes valeurs de  $x$ .

$x$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$E_{\text{Urb1}}$ (meV)	/	847	250	239	140
$E_{\text{Urb2}}$ (meV)	400	397	361	602	/

### III.1.4. Etude de la variation de l'indice de réfraction

Nous pouvons déterminer directement l'indice de réfraction ( $n$ ) en ajustant une courbe de transmittance calculée, selon un modèle proposé par Swanepoel, au spectre de transmittance mesuré. Cet ajustement permet de déduire un certain nombre de paramètres optiques [171,172] tels que l'épaisseur de la couche, les indices optiques, etc. Le tableau IV.7 montre les valeurs de  $n$  de films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés avec différentes valeurs de  $x$ . On trouve que l'indice de réfraction varie avec le rapport  $x$  et les valeurs trouvées sont plus faibles que celles des matériaux massifs et ceci peut être lié à l'existence de la porosité dans les couches déposées, La valeur plus faible de l'indice pour  $x = 0.5$  reflète bien ce qui a été observé et confirme que cette couche présente une grande non uniformité. La variation de la porosité avec la fraction nominale de Zn correspond parfaitement à notre objectif.

**Tableau IV.7 :** Valeurs de  $n$  de films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés avec différentes valeurs de  $x$ .

$x$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$n$	1.63	1.53	1.40	1.67	1.60

## IV. Caractérisations électriques

Les propriétés électriques des couches minces d'oxydes métalliques, comme NiO et ZnO, sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules photovoltaïques, et les écrans plats.

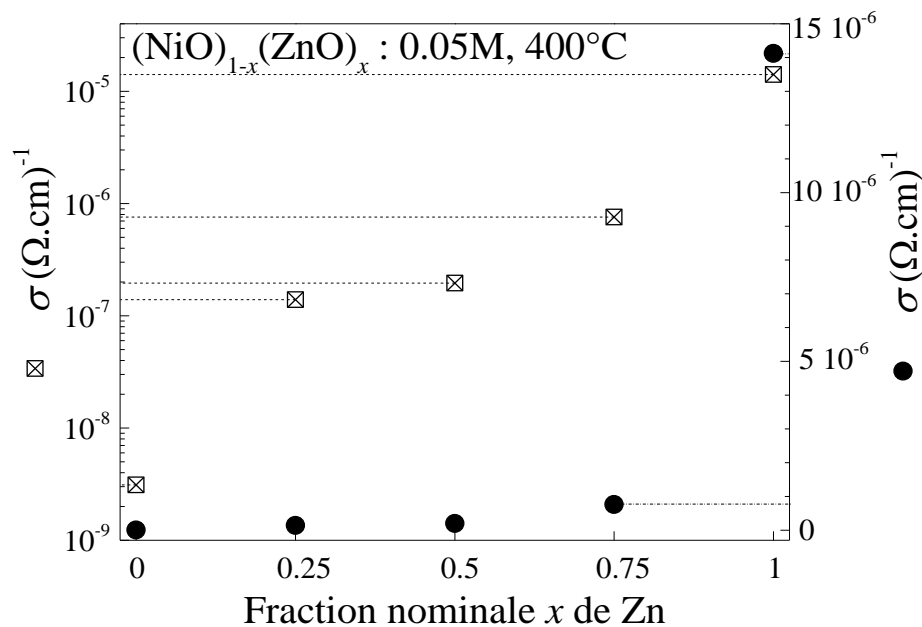
### IV.1. La technique des deux points

#### IV.1.1. Etude de la variation de la conductivité électrique

La conductivité électrique dans l'obscurité des films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  a été mesurée en utilisant la sonde conventionnelle des deux points. Les caractéristiques courant-tension ont montré une relation linéaire indiquant un contact ohmique. La figure IV.21 montre la variation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) des couches minces  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à 400 °C et 0.05 M avec différentes valeurs de  $x$ .

Comme on peut le voir, la conductivité augmente de quatre ordres de grandeur (de  $10^{-9}$  à  $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) avec la fraction nominale  $x$  de Zn. Ce comportement peut être justifié, d'une part, en notant que NiO est un matériau semiconducteur de type p et a une faible conductivité [138,191,192], tandis que ZnO est un semiconducteur de type n et a une forte conductivité

[35,67] en raison de la différence de mobilité des trous et des électrons. D'autre part, il est bien connu que la microstructure des couches joue un rôle important dans les propriétés électriques d'un oxyde semiconducteur puisque la hauteur de barrière de potentiel existant entre les grains dépend essentiellement de la stœchiométrie (EDS et  $E_{\text{Urb}}$ ) et de la morphologie du matériau (MEB et AFM) et des conditions de synthèse et, nous avons trouvé dans les résultats de DRX (§ IV.1) la présence de grains de petite taille, ce qui a pour effet d'augmenter les joints de grains qui réduisent la mobilité des porteurs [193]. La conductivité étant proportionnelle à ce paramètre, ceci explique les faibles valeurs de la conductivité des échantillons pour  $x < 1$ . En effet, pour ZnO pur ( $x = 1$ ), nous avons vu que la qualité des films s'améliore ce qui permet de justifier la valeur maximale de la conductivité.



**Figure IV.21 :** Variation de la conductivité électrique (échelle linéaire et échelle logarithmique) en fonction du rapport  $x$  de films de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés à 400 °C et 0.05 M.

#### IV.1.2. Etude de la variation de l'énergie d'activation

Avec l'augmentation de la température de chauffage (de mesure), on observe que le logarithme de la conductivité électrique ( $\ln(\sigma)$ ) de l'échantillon augmente linéairement avec l'inverse de la température ( $1/T$ ) dans l'intervalle 30°C et 90°C. Ce comportement est caractéristique d'un semi-conducteur [1,49,54]. A partir de cette courbe et en utilisant l'équation III.23, nous avons mesuré l'énergie d'activation de la conductivité électrique ( $E_a$ ) pour chaque dépôt. Cette grandeur ( $E_a$ ) renseigne sur la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction pour le semiconducteur de type n ( $E_a = E_C - E_F$ )

[25,35,194], et par rapport au haut de la bande de valence pour le semiconducteur de type p ( $E_a = E_F - E_V$ ) [105,194]. Pour nos échantillons  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  et à partir de la technique de la pointe chaude "thermopower", nous avons déterminé le type de conductivité qui est p (Pour  $x = 0$  (NiO pur)) et  $x = 0.25$ ) et de type n (Pour  $x = 0.5, 0.75$  et  $1$  (ZnO pur)). Ce résultat montre clairement que l'on peut contrôler le type de conductivité en faisant varier le paramètre  $x$  [101]. Le tableau IV.8 montre les valeurs de  $E_a$  et le type de semiconducteurs de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à  $400^\circ\text{C}$  et  $0.05\text{ M}$  pour différentes valeurs de  $x$ , ce qui est précisément notre objectif. On observe que les valeurs minimales de  $E_a$  trouvées aux films NiO pur ( $x = 0$ ) et ZnO pur ( $x = 1$ ) qui indique que les nombres de porteurs de charge p et n respectivement sont grands par rapport aux compositions intermédiaires des films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  [39]. Plusieurs auteurs ont déposé des couches minces de NiO et de ZnO purs ou dopés et ont rapporté des valeurs proches de nos valeurs ( $0.36\text{-}0.48\text{ eV}$ ) mais qui présentent un comportement inverse de celui de la conductivité, la taille des grains et la mobilité des porteurs des charges [35,101,161].

**Tableau IV.8 :** Valeurs de  $E_a$  et le type de semiconducteurs de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposés avec différentes valeurs de  $x$ .

$x$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$E_a$ (eV)	0.358	0.445	0.430	0.478	0.387
Type de SC	p		n		

## IV.2. Mesures d'effet Hall

L'appareil Van Der Pauw de l'effet Hall a été utilisé pour mesurer plusieurs propriétés électriques à la température ambiante telles que la conductivité électrique  $\sigma$ , le coefficient de Hall  $R_H$  la mobilité  $\mu$  et la concentration des porteurs de charge ( $n_V$  et  $n_S$ ) de nos couches de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  qui ont été déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à  $400^\circ\text{C}$  et  $0.05\text{ M}$ . Le tableau IV.9 montre les valeurs mesurées des paramètres cités ci-dessus pour différentes valeurs de la fraction nominale  $x$  de Zn en fixant tous les autres paramètres de dépôt.

Le signe du coefficient de Hall ( $R_H$ ), mesuré dans un champ magnétique de  $1\text{ Tesla}$ , des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  est en accord avec les résultats que nous avons trouvés précédemment (Tableau IV.8) où les porteurs de charge majoritaires des échantillons avec  $x = 0$  (NiO pur) et  $x = 0.25$  sont les trous, ce qui confirme que ces échantillons sont de type p. Par contre pour les autres échantillons avec  $x = 0.5, 0.75$ , et  $1$  (ZnO pur), les porteurs de charge majoritaires sont les électrons, ce qui confirme que ces échantillons sont de type n. On

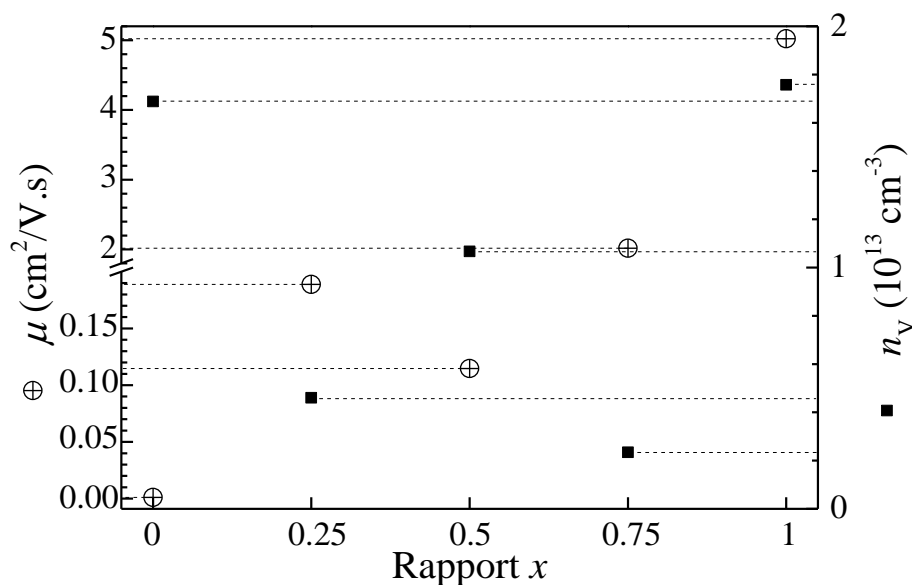
peut donc passer d'une conduction de type p (NiO pur) à une conduction de type n (ZnO pur) en faisant simplement varier le paramètre  $x$ .

Sachant que la mobilité de Hall est principalement influencée par la modification de la texture et de la structure des films et que la concentration des porteurs de charges est principalement influencée par des lacunes d'oxygène [195], nous avons mesuré la mobilité de Hall et la concentration des porteurs de charge (électrons ou trous) pour analyser le mécanisme de conduction [8].

**Tableau IV.9 :** Mesures d'effet Hall de propriétés électriques de couches minces  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  déposées avec différentes valeurs de  $x$ .

$x$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$R_H$ ( $10^6 \text{ cm}^3/\text{C}$ )	0.37	1.36	-0.58	-2.66	-0.36
$n_V$ ( $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ )	1.69	0.46	1.07	0.23	1.76
$n_S$ ( $10^8 \text{ cm}^{-2}$ )	5.18	1.44	3.74	0.79	6.12
$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	0.00115	0.1888	0.11468	2.01813	5.02257

La figure IV.22 montre les variations de la concentration volumique des porteurs de charge ( $n_V$ ) et de la mobilité de Hall ( $\mu$ ) avec le rapport  $x$  de films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ , et  $1$ ), déposés sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $0.05 \text{ M}$ .



**Figure IV.22 :** Variation de  $\mu$  et  $n_V$  en fonction du rapport  $x$ .

Dans le cas des couches de NiO pur ou ZnO pur, les porteurs de charges proviennent des lacunes d'oxygène et des interstitiels de nickel ou zinc, respectivement [33,52]. On constate que la densité de charge " $n_V$ " (ou  $n_S$ ) varie, en fonction de  $x$  entre le premier maximum " $1.69 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ " ( $n_S=5.18 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) pour  $x=0$ , et le deuxième maximum " $1.76 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ " ( $n_S=6.11 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) pour  $x=1$ . D'autre part, la mobilité de Hall augmente avec le rapport  $x$  et cette augmentation est inversement proportionnelle à la porosité. Ceci est dû au fait que la porosité entraîne une augmentation de l'absorption de l'oxygène au niveau de la surface de la couche et aussi que la mobilité des électrons est plus grande que à la mobilité de trous [69,170].

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Plusieurs travaux, dans la littérature, ont porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques de ZnO:Ni et de NiO:Zn par différentes techniques et leurs propriétés ont été étudiées pour diverses applications en industrie de la micro-électronique et l'optoélectronique. Dans ce contexte, le but de notre étude est d'élaborer des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  et d'utiliser les différences entre les structures de NiO et de ZnO pour faire varier certains paramètres tels que, par exemple, l'augmentation de la porosité. Ceci pourrait conduire à un matériau utilisable dans des applications telles que les capteurs de gaz. En outre, NiO est un matériau de type p alors que ZnO est de type n, ce qui implique que le type de conductivité peut être commandé en faisant simplement varier la fraction nominale  $x$  de Zn dans le dépôt des couches minces  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ . La conductivité évoluerait alors en passant du type p pour  $x = 0$  vers le type n pour  $x = 1$ . D'autre part, La méthode de spray pyrolyse a été choisie pour les dépôts à cause de sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre.

Dans cette thèse, nous avons élaboré par la méthode de spray pyrolyse des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ . La fraction nominale  $x$  de Zn définie par :  $x = \text{Zn} / (\text{Ni} + \text{Zn})$  a été variée comme suit :  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ , et 1. Des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , avec une épaisseur d'environ 300 nm, bien adhérentes sur les substrats en verre ont été obtenues à partir de solutions de chlorure de nickel hexahydraté et d'acétate de zinc dihydraté. La concentration molaire de la solution, la distance bec-substrat, la température du substrat, le débit de pulvérisation, et le temps de dépôt ont été maintenus constants durant tout le processus de dépôt à 0.05 M, 30 cm, 400 °C, 9 ml / min, et 5 min, respectivement. Nous avons étudié la variation, en fonction de la fraction nominale  $x$  de Zn, des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de ces couches en effectuant plusieurs caractérisations afin de déterminer leur applicabilité dans des dispositifs optoélectroniques. Les résultats obtenus indiquent que les propriétés de ces films peuvent être contrôlées par le rapport  $x$ .

Les films obtenus sont polycristallins et montrent la présence d'une seule phase de NiO ou ZnO lorsque  $x = 0$  ou 1, respectivement. Pour des compositions intermédiaires ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ), les films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  sont composés de deux phases mélangées dans des proportions définies. Lorsque  $x$  augmente dans  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , la constante de réseau de NiO augmente et la compression des grains de ZnO diminue.

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) indiquent que les films ont une importante rugosité de surface avec l'existence de la porosité. Celle-ci diminue avec le rapport  $x$ .

La transparence des couches obtenues augmente avec le rapport  $x$  et se situe entre 60 et 80 % dans le visible. Les valeurs du gap optique sont situées entre 3.3 eV (pour ZnO pur) et 3.65 eV (pour NiO pur). Pour des compositions intermédiaires, nous avons trouvé deux valeurs de gap optique compatibles avec la présence de deux phases de ZnO et NiO. Le paramètre d'Urbach présente un comportement similaire avec des valeurs situées entre 140 et 847 meV.

La caractérisation électrique des couches minces de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  montre que la conductivité électrique augmente avec le rapport  $x$ , en variant entre  $10^{-9}$  et  $10^{-5} (\Omega.\text{cm})^{-1}$  à la température ambiante. L'augmentation de cette conductivité avec la température de chauffage indique que tous les échantillons déposés sont semiconducteurs. D'autre part, la mobilité de Hall augmente avec le rapport  $x$  et cette augmentation est inversement proportionnelle à la porosité. La conductivité est de type p pour  $x = 0$  (NiO pur) et pour  $x = 0.25$  et devient de type n pour  $x = 0.5, 0.75$  et 1 (ZnO pur). Ce résultat montre clairement que l'on peut contrôler le type de conductivité en faisant simplement varier le paramètre  $x$ . ce qui est précisément notre objectif que nous avons donc atteint.

# Références

**Références**

- [1] L. Herissi, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, N. Attaf, M. S. Aida, J. Bougdira, Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications, *J. New Technol. Mater.* 1(0) (2011) 39–43.
- [2] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [3] N. Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de doctorat, Université Constantine 1(2013).
- [4] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.* 83 (10) (1998) 5447–5451.
- [5] A. Hakim, J. Hossain, K.A. Khan, Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films, *Renew. Energy* 34 (2009) 2625–2629.
- [6] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).
- [7] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).
- [8] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2009).
- [9] S. Thota, L. M. Kukreja, J. Kumar, Ferromagnetic ordering in pulsed laser deposited  $Zn_{1-x}Ni_xO/ZnO$  bilayer thin films, *Thin Solid Films* 517 (2008) 750–754.
- [10] V. Sharma, P. Kumar, J. Shrivastava, A. Solanki, V.R. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, Synthesis and characterization of nanocrystalline  $Zn_{1-x}M_xO$  (M=Ni, Cr) thin films for efficient photoelectrochemical splitting of water under UV irradiation, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 4280–4290.
- [11] M. Mena, Influence du recuit sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de  $(ZnO)_{1-x}(NiO)_x$ , Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2015).
- [12] S. Kemache, Élaboration et caractérisation de couches minces de  $Ni_{1-x}Zn_xO$ , Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [13] Y. R. Park, K. J. Kim, Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and  $Ni_{1-x}Zn_xO$  thin films, *J. Cryst. Growth* 258 (2003) 380–384.
- [14] R. Noonuruk, W. Techitdheera, W. Pecharapa, Characterization and ozone-induced coloration of  $Zn_xNi_{1-x}O$  thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2769–2775.

- [15] C. Scarlat, K.M. Mok, S. Zhou, M. Vinnichenko, M. Lorenz, M. Grundmann, M. Helm, M. Schubert, H. Schmidt, Voigt effect measurement on PLD grown NiO thin films, *Phys. Status Solidi C* 7 (2) (2010) 334–337.
- [16] H. Kamel, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 424–434.
- [17] N. Brilis, C. Foukaraki, E. Bourithis, D. Tsamakias, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, T. Xenidou, A. Boudouvis, Development of NiO-based thin film structures as efficient H<sub>2</sub> gas sensors operating at room temperatures, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8484–8489.
- [18] I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, Characterization of sputtered NiO films using XRD and AFM, *J. Mater. Sci*, 39 (2004) 2609–2612.
- [19] A.M. Reddy, A.S. Reddy, P.S. Reddy, Thickness dependent properties of nickel oxide thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Vac.* 85(10) (2011) 949–954.
- [20] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, W. Wlodarski, Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO<sub>x</sub> doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2775–2780.
- [21] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD, *Superlattices Microstruct.* 44 (2008) 127–135.
- [22] C.A. Canbay, A. Aydogdu, Microstructure, Electrical and Optical Characterization of ZnO-NiO-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Synthesized by Sol-Gel Technique, *Turk. J. Sci. Technol.* 4 (2) (2009) 121–126.
- [23] V. Patil, S. Pawar, M. Chougule, P. Godse, R. Sakhare, S. Sen, P. Joshi, Effect of annealing on structural, morphological, electrical and optical studies of nickel oxide thin films, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 1 (2011) 35–41.
- [24] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518–3520.
- [25] L. Herissi, L. Hadjeris, N. Attaf, M. S. Aida, A. Hafdalh, W. Daranfad, Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices, *Alger. J. Adv. Mater.* 4 (2008) 415–418.
- [26] A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, Y.B. Hahn, Catalyst-free synthesis of ZnO nanowires on Si by oxidation of Zn powders, *J. Cryst. Growth* 277 (2005) 471–478.
- [27] A. Umar, S. Lee, Y.S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, Star-shaped ZnO nanostructures on silicon by cyclic feeding chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth*, 227 (2005) 479–483.

- [28] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *App. Phys. Lett.* 79 (2001) 943–945.
- [29] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *J. Appl. Phys.* 83 (4) (1998) 2104–2111.
- [30] L. Herissi, *Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt*, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).
- [31] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, Comparison of the structural and optical properties of zinc oxide thin films deposited by d.c. and r.f. sputtering and spray pyrolysis, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 293–296.
- [32] J. Garnier, A. Bouteville, J. Hamilton, M.E. Pemble, I.M. Povey, A comparison of different spray chemical vapour deposition methods for the production of undoped ZnO thin films, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1129–1135.
- [33] A. Douayar, *Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V (2013).
- [34] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 424–434.
- [35] L. Hadjeris, L. Herissi, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, J. Bougdira, N. Attaf, M.S. Aida, Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 035006–6.
- [36] E. Çetinörgü, C. Gümüş, and R. Esen, Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films, *Thin Solid Films* 515(4) (2006) 1688–1693.
- [37] J.-H. Lim, K.-K. Kim, D.-K. Hwang, H.-S. Kim, J.-Y. Oh, S.-J. Park, Formation and effect of thermal annealing for low-resistance Ni/Au ohmic contact to phosphorous-doped p-type ZnO, *J. Electrochem. Soc.* 152 (3) (2005) G179–G181.
- [38] J.H. Lee, B.O. Park, Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 242–245.
- [39] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5594–5597.

- [40] P.K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 035102–6.
- [41] A. Elhichou, A. Bougrine, J.L. Bubendorff, J. Ebothe, M. Addou, M. Troyon, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 607–613.
- [42] M. García-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process, *Opt. Mater.* 22 (2003) 345–351.
- [43] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín, The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1942–1949.
- [44] S. Thakur, J. Kumar, J. Sharma, N. Sharma, P. Kumar, Structural and optical study of nickel doped ZnO nanoparticles and thin films for dye sensitized solar cell applications, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 15 (7-8) (2013) 989–994.
- [45] S. Goldsmith, Filtered vacuum arc deposition of undoped and doped ZnO thin films: Electrical, optical, and structural properties, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3993–3999.
- [46] H-L Chen, Y-M Lu, W-S Hwang, Effect of Film Thickness on Structural and Electrical Properties of Sputter-Deposited Nickel Oxide Films, *Mater. Trans.* 46 (4) (2005) 872–879.
- [47] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, *J. Alloy. Compd.* 489 (2010) 667–673.
- [48] A. Richardt et A.-M. Durand, *Le vide*, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [49] M. Guziewicz, J. Grochowski, M. Borysiewicz, E. Kaminska, J.Z. Domagala, W. Rzożkiewicz, B.S. Witkowski, K. Golaszewska, R. Kruszka, M. Ekielski, A. Piotrowska, Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering, *Opt. Appl.* XLI(2) (2011) 231–240.
- [50] S. Abed, *Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth*, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2012).
- [51] R.Al Asmar, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, A. Foucaran, Fabrication and characterization of high quality ZnO thin films by reactive electron beam evaporation technique, *Microelectron. J.* 36 (2005) 694–699.
- [52] A. Madhavi, Ch. Seshendra Reddy, N.V. Ravindra, P. Lokeshand, P. Sreedhara Reddy, Effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical

- properties of electron beam evaporated NiO thin films, *Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.* 1 (2014) 16–20.
- [53] Y. Natsume, H. Sakata, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films* 372 (2000) 30–36.
- [54] L. Hadjeris, L. Herissi, M. Benbouzid, N. Attaf, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, M.S. Aida, J. Bougdira, A. Mahdjoub, Structural, optical and electrical characterization of transparent and semiconducting ZnO thin films grown by spray pyrolysis, *Alger. J. Adv. Mater.* 4 (2008) 9–12.
- [55] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale, Lausanne (2003).
- [56] E. Defaÿ, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  sur silicium pour applications aux microsystemes, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées-lyon (1999).
- [57] M. Jin, J. Feng, Z. De-heng, M. Hong-lei, L. Shu-ying, Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method, *Thin Solid Films* 357 (2) (1999) 98–101.
- [58] G. Gordillo, C. Calderon, Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation, *Sol. Energy Mater. Sol. cells*, 69 (3) (2001) 251–260.
- [59] S. J. Chen, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn, *J. Cryst. Growth* 240 (2002) 467–472.
- [60] J.J. Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4 (1989) 1655–1660.
- [61] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, UMR CNRS (2003).
- [62] V. Srikant, D. R. Clarke, Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate, *J. App. Phys.* 81 (1997) 6357–6364.
- [63] F. Fossard, Spectroscopie infrarouge des fils et boîtes quantiques d'InAs/InAlAs/InP(001), Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud UFR scientifique d'Orsay (2002).
- [64] G. Huertas, Etude nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
- [65] S.H. Jee, H. Park, S.H. Kim, J.W. Lee, Y.S. Yoon, Properties of hetero-structured diode with n-type ZnO and p-type NiO, *J. Korean Phys. Society* 53 (1) (2008) 446–450.

- [66] H. Wang, Y. Zhao, C. Wu, X. Dong, B. Zhang, G. Wu, Y. Ma, G. Du, Ultraviolet electroluminescence from n-ZnO/NiO/p-GaN light-emitting diode fabricated by MOCVD, *J. Lumin.* 158 (2015) 6–10.
- [67] S.Y. Myong, K.S. Lim, Improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H<sub>2</sub> post-treatment, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86 (1) (2005) 105–112.
- [68] E.H. Oubensaid, Elaboration et structuration d'empilements Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co/Ni<sub>80</sub>/Fe<sub>20</sub> par pulvérisation ionique, Thèse de doctorat, Université de Paris XI-Orsay (2006).
- [69] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [70] M.S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol- gel, Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1 (2003).
- [71] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2003).
- [72] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, Investigations on solution derived aluminium doped zinc oxide thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 103 (2003) 16–25.
- [73] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2013).
- [74] C. Gu, J. Li, J. Lian, G. Zheng, Electrochemical synthesis and optical properties of ZnO thin film on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO)-coated glass, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7011–7015.
- [75] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2013).
- [76] H. Moualkia, N. Attaf, L. Hadjeris, L. Herissi, N. Abdelmalek, Investigation on chemical bath deposited CdS thin films, *J. New Technol. Mater.* 1(0) (2011) 47–50.
- [77] H. Moualkia, N. Attaf, L. Hadjeris, L. Herissi, N. Abdelmalek, Preparation and characterization of CdS Thin Films, *First Int. Conf. Renew. Energ. Vehicular Technol.* (2012) 66–73.
- [78] D.D.O. Eya, A.J. Ekpunobi, C.E. Okeke, Structural and Optical Properties and Applications of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique, *J. Sci. Technol.* 6 (1) (2005) 16–22.
- [79] F.I. Ezema, A.B.C Ekwealor, R.U. Osuji, Optical properties of chemical bath deposited nickel oxide (NiO<sub>x</sub>) thin films, *Superf. Vacío* 21(1) (2008) 6–10.

- [80] H. Moualkia, Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium (CdS), Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2010).
- [81] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Transparent conductors - A status review, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1–46.
- [82] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7844–7848.
- [83] C. Gümüő, O.M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (1) (2006) 299–303.
- [84] I.W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden, K. Okuyama, An experimental and modeling investigation of particle production by spraypyrolysis using a laminar flow aerosol reactor, *J. Mater. Res.* 15 (3) (2000) 733–743.
- [85] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde, F.J. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, *IEEE* 2 (1991) 1156–1161.
- [86] N. Abdelmalek, L. Hadjeris, D. Allouane, L. Herissi, S. Rahmane, H. Moualkia, Structural, optical and electrical properties of ZnO:Fe thin films grown by spray pyrolysis, *J. New Technol. Mater.* 4 (2) (2014) 47–50.
- [87] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 84 (4) (1998) 2287–2294.
- [88] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakız, M. Altunbaş, The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, *J. Alloy. Compd.* 466 (2008) 447–450.
- [89] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Optical and electrical characterization, *Mater. Lett.* 57 (2002) 573–579.
- [90] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert, M. Labeau, Études sur la croissance, la structure et la composition de couches minces de ZnO et ZnO dopé à l'indium, obtenues par procédé pyrosol, *Thin Solid Films* 197 (1991) 195–214.
- [91] A. Zaier, F. Oum El az, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar, M.S. Aida, Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12 (2009) 207–211.
- [92] J. Bian, X. Li, L. Chen, Q. Yao, Properties of undoped n-type ZnO film and N–In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 256–259.

- [93] A. Tiburcio-Silver, A. Sanchez-Juarez, A. Avila-Garcia, Properties of gallium-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 55 (1998) 3–10.
- [94] R. Bachelet, Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2006).
- [95] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, S. Tirado-Guerra, Characteristics of transparent and conductive undoped ZnO thin films obtained by chemical spray using zinc pentanedionate, *Thin Solid Films* 411 (2002) 198–202.
- [96] K. H. Yoon, J. Y. Cho, Photoluminescence characteristics of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 39–46.
- [97] A. Saidi, L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen (2010).
- [98] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Clibert, D. Ferrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Sci.* 287 (2000) 1019–1022.
- [99] X.M. Cheng, C.L. Chien, Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO Thin Films, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7876–7878.
- [100] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 79 (7) (2001) 988–990.
- [101] L. Herissi, L. Hadjeris, M.S. Aida, J. Bougdira, Properties of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, In press, Available on line 25 September 2015.
- [102] K. Daoudi, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [103] H.H. Afify, S.H. EL-Hefnawi, A.Y. Eliwa, M.M. Abdel-Naby, N.M. Ahmed, Realization and Characterization of ZnO/n-Si Solar Cells by Spray Pyrolysis, *Egypt. J. Solids* 28 (2) (2005) 243–254.
- [104] S. Sammar, Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2011).
- [105] A. Denis, Elaboration, cristallogenèse et caractérisations Physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne III<sub>A</sub> et en particulier de gan, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2003).
- [106] C. Klingshirn, ZnO : Material, Physics and Applications, *Chem. Phys. Chem.* 8 (6) (2007) 782–803.
- [107] B. Sapoal, C. Hermann, Physique des semi-conducteurs, École Polytechnique, Ellipses (1990).

- [108] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 15019–15027.
- [109] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An *ab initio* approach, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 094306–14.
- [110] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de doctorat, Université d'IbnTofail-Maroc (2007).
- [111] J.M. Carlsson, A first-principles study of interface systems: Electronic properties of metal quantum wells and varistor materials, Thèse de doctorat, University de Chalmers-Sweden (2002).
- [112] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3959–3964.
- [113] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) L71-L72.
- [114] C. Badre, Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: Influence de la fonctionnalisation et de la structure Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2007).
- [115] T. P. Rao, M. C.S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis, *Phys. B* 405 (2010) 2226–2231.
- [116] N. Chahmat, Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2014).
- [117] H.Q. Chiang, Development of oxide semiconductors: materials, devices, and integration, Thèse de doctorat, Oregon State University (2007).
- [118] C. H. Lee, L. Y. Lin, Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 92 (1996) 163–166.
- [119] T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look, ZnO diode fabricated by excimer-laser doping, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3257–3258.
- [120] J. Hu, R.G. Gordon, Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells, *Sol. Cells* 30 (1991) 437–450.
- [121] W. Hirschwald, P. Bonasewicz, L. Ernst, M. Grade, D. Hofmann, S. Krebs, R. Littbarski, G. Neumann, M. Grunze, D. Kolb, H.J. Schulz, Zinc oxide: Properties and behaviour of the bulk, the solid (vacuum and solid) gas interface, *Curr. Top. Mater. Sci.* 7 (1981) 143–482.

- [122] M.A. Lucio-López, A. Maldonado, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, M. de la L. Olvera, Thickness dependence of ZnO: In thin films doped with different indium compounds and deposited by chemical spray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2362–2376.
- [123] S. Awamat, Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustibles type SOFC et aux barrières thermiques, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2008).
- [124] J.D. Desai, S.-K. Min, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Spray pyrolytic synthesis of large area NiO<sub>x</sub> thin films from aqueous nickel acetate solutions, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1781–1786.
- [125] S. Perusin, Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique-Toulouse (2004).
- [126] Y.Z. Zheng, M.L. Zhang, Preparation and electrochemical properties of nickel oxide by molten-salt synthesis, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3967–3969.
- [127] Q. Li, L.S. Wang, B.Y. Hu, C. Yang, L. Zhou, L. Zhang, Preparation and characterization of NiO nanoparticles through calcination of malate gel, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1615–1618.
- [128] Q.Y. Li, R.N. Wang, Z.R. Nie, Z.H. Wang, Q. Wei, Preparation and characterization of nanostructured Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO thin films by a simple solution growth process, *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2008) 254–258.
- [129] S.H. Lin, F.R. Chen, J.J. Kai, Electrochromic properties of nano-structured nickel oxide thin film prepared by spray pyrolysis method, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2017–2022.
- [130] A. Surca, B. Orel, B. Pihlar, Characterization of redox states of Ni(La)-hydroxide films prepared via the sol-gel route by ex-situ IR spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 38–49.
- [131] D.G. Hwang, S.S. Lee, C.M. Park, Effect of roughness slope on exchange biasing in NiO spin valves, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2162–2164.
- [132] K.S. Ahn, Y.C. Nah, Y.E. Sung, The effect of RF power on the electrochromic response time of sputter-deposited Ni oxide films, *Jpn J. Appl. Phys.* 41 (2) (2002) L533–L535.
- [133] C.M. Lampert, C.G. Granqvist, Large-area chromogenics: materials and devices for transmittance control, *SPIE Ins. Adv. Technol. IS* 4 (1990).
- [134] A. Bouzoubaa, Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2008).

- [135] S. Le Pévédic, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni (111), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2007).
- [136] C. Minot, Water molecule dissociation at ice/MgO(1 0 0) interface, *Surf. Sci.*, 562 (2004) 237–246.
- [137] M.M. Rahman, S.-L. Chou, C. Zhong, J.-Z. Wang, D. Wexler, H.-K. Liu, Spray pyrolyzed NiO–C nanocomposite as an anode material for the lithium-ion battery with enhanced capacity retention, *Solid State Ion.* 180 (2010) 1646–1651.
- [138] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Characterization of sputtered NiO thin films, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 138–142.
- [139] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernède, Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5814–5821.
- [140] W. Nolting, L. Haunert, G. Borstel, Temperature-dependent electronic structure and magnetic behavior of Mott insulators, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4426–4445.
- [141] O. Bengone, M. Alouani, P. Bl. Ochl, J. Hugel, Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO, *Phys. Review B* 62 (2000) 16392–16401.
- [142] B. Chavillon, Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2011).
- [143] S. Capdeville, Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres, Thèse de doctorat, Université Toulouse III (2005).
- [144] M. Valetas, Couches minces magnétiques pour applications hyperfréquences : étude des Samarium-Cobalt et des Néodyme-Fer-Bore par pulvérisation radiofréquence magnétron, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003).
- [145] J. Y. Lee, Y. S. Choi, W. H. Choi, H. W. Yeom, Y. K. Yoon, J. H. Kim and S. Im, Characterization of films and interfaces in n-ZnO/p-Si photodiodes, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 112–116.
- [146] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H.W. Schock, Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells, *Thin Solid Films* 351 (1999) 247–253.
- [147] S. Yasutaka, Current Status of Piezoelectric Substrate and Propagation Characteristics for SAW Devices, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 2183–2187.
- [148] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochromic properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 418–419.

- [149] E. Lindahl, J. Lu, M. Ottosson, J.-O. Carlsson, Epitaxial NiO (10 0) and NiO (111) films grown by atomic layer deposition, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 4082–4088.
- [150] R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4499–4502.
- [151] H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, M. Obava, Preparation and characteristics of nickel oxide thin film by controlled growth with sequential surface chemical reactions, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 1081–1083.
- [152] I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, Sensing characteristics of NiO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor, *Thin Solid Films* 418 (2002) 9–15.
- [153] S. Ilcana, Y. Caglara, M. Caglara, F. Yakuphanoglu, Electrical conductivity, optical and structural properties of indium-doped ZnO nanofiber thin film deposited by spray pyrolysis method, *Phys. E* 35 (2006) 131–138.
- [154] J.L. van Heerden, R. Swanepoel, XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72–77.
- [155] C.H. Kwon, H.K. Hong, D.H. Yun, K. Lee, S.T. Kim, Y.H. Roh, B.H. Lee, Thick film zinc-oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems, *Sensors Actuators B: Chem.* 25 (1995) 610–613.
- [156] F. Sehlan, A. Ramírez, E. Torres, A. Zehe, Analyse des surfaces des couches épitaxiales isolantes de CaF<sub>2</sub> sur des substrats de (111) Si, *Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón.* 5 (1) (2007) 913–920.
- [157] C. Nouveau, Etude de revêtements durs (CR<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) Obtenus par méthodes P.V.D.: Réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage du bois, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers-Centre de Cluny (2001).
- [158] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, A. Amara, M. Guerioune, J.C. Bernède, H. Bendjffal, Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP), *Superlattices Microstruct.* 52 (2012) 594–604.
- [159] S.S. Shinde, P.S. Shinde, C.H. Bhosale and K.Y. Rajpure, Optoelectronic properties of sprayed transparent and conducting indium doped zinc oxide thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 105109-6.
- [160] S. Prabakar, M. Dhanam, CdS thin films from two different chemical baths-structural and optical analysis, *J. Cryst. Growth* 285 (2005) 41–48.
- [161] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis *Thin Solid Films* 426 (2003) 68–77.
- [162] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 256 (6) (2009) 1807–1811.

- [163] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 351–358.
- [164] G. Fang, D. Li, B.L. Yao, Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Vac.* 68 (2003) 363–372.
- [165] T.P. Rao, M.C. Santhosh Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni, M. Ashok, Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis, *J. Alloy. Compd.* 485 (2009) 413–417.
- [166] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Mater. Sci. Eng. B103* (2003) 9–15.
- [167] M. D. Towler, N. L. Allan, N. M. Harrison, V. R. Saunders, W. C. Mackrodt, E. Aprà, Ab initio study of MnO and NiO, *Phys. Rev. B* 50 (8) (1994) 5041–5054.
- [168] G. J. Hanna, S. T. Teklemichael, M. D. McCluskey, L. Bergman, J. Huso, Equations of state for ZnO and MgZnO by high pressure x-ray diffraction, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 073511–5.
- [169] S. Benkara, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda (2014).
- [170] K. Bouzid, Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla (2012).
- [171] R Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214–1222.
- [172] E.R. Shaaban, I.S. Yahia, and E.G. El-Metwally, Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films, *Acta Phys. Polonica A*, 121 (2012) 628–635.
- [173] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 438–445.
- [174] J. Tauc, A. Menthe, States in the gap, *J. Non-Cryst. Solids* 8 (10) (1972) 569–585.
- [175] G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (6) (2004) 1009–1013.
- [176] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 2021–2027.

- [177] F. Khenatcha, Étude des couches minces du trioxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  élaborées par la technique de pulvérisation chimique, Mémoire de magister, Université Es-Sénia-Oran (2011).
- [178] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, A. Sanchez-Juarez, M.S. Aida, F. Chami, F. Yakuphanoglu, The effect of indium doping on structural, electrical conductivity, photoconductivity and density of states properties of ZnO films, *J. Alloy. Compd.* 490 (2010) 62–67.
- [179] 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, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 43–47.
- [180] M.R. Johan, M.S.M. Suan, N.L. Hawari, H.A. Ching, Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6094–6104.
- [181] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Properties of fluorine-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 301–311.
- [182] S. Guillermo, A. Morales-Acevedo, Structural and optical properties of  $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$  thin films obtained by spray pyrolysis, *Superf. Vacío* 9 (1999) 300–302.
- [183] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999) 45–55.
- [184] G. Santana, A.M. Acevedo, O. Vigil, F. Cruz, G.C. Puente, L. Vaillant, Structural and optical properties of  $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$  thin films obtained by spray pyrolysis, *Superf. Vacío* 9 (1999) 300–302.
- [185] F. Fiévet, P. Germi, F. de Bergevin, M. Figlarz, Lattice Parameter, Microstrains and Non-Stoichiometry in NiO. Comparison between Mosaic Microcrystals and Quasi-Perfect Single Microcrystals, *J. Appl. Cryst.* 12 (1979) 387–394.
- [186] N.B. Hasan, M.J. Mohammed, Structural and morphological studies of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{CuO})_x$  thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique, *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 58 (2015) 102–112.
- [187] M.R. Islam, J. Podder, Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor, *Cryst. Res. Technol.* 44 (3) (2009) 286–292.
- [188] S.S. Shinde, Prakash S. Patil, R.S. Gaikwad, R.S. Mane, B.N. Pawar, K.Y. Rajpure, Influences in high quality zinc oxide films and their photoelectrochemical performance, *J. Alloy. Compd.* 503 (2010) 416–421.

- [189] S.S. Lin, J.-L. Huang, Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 222–227.
- [190] V. Gowthami, M. Meenakshi, P. Perumal, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, Optical dispersion characterization of NiO thin films prepared by nebulized spray technique, *Int. J. ChemTech Res.* 6 (2014) 5196–5202.
- [191] Y.-M. Lee, C.-H. Lai, Preparation and characterization of solid n-TiO<sub>2</sub>/p-NiO heterojunction electrodes for all-solid-state dye-sensitized solar cells, *Solid-State Electron.* 53 (2009) 1116–1125.
- [192] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 50 (2005) 52–105.
- [193] J.-H. Lee, B.-O. Park, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94–99.
- [194] M. Debliquy, Capteurs de gaz à semi-conducteurs, *Techniques de l'Ingénieur R2* (385) 1–16.
- [195] J.-H. Lee, S.-Y. Lee, B.-O. Park, Fabrication and characteristics of transparent conducting In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Sci. Eng. B* 127 (2006) 267–271.

# Annexe

## **ANNEXE**

### **I. Liste de publications**

1. **L.Herissi**, L.Hadjeris, N.Attaf, M.S. Aida, A. Hafdalh and W. Daranfad, « Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices », Algerian Journal Of Advanced Materials 4 (2008) 415–418.
2. L. Hadjeris, **L. Herissi**, M. Benbouzid, N. Attaf, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, M.S. Aida, J. Bougdira, A. Mahdjoub, « Structural, Optical and Electrical Characterization of Transparent and Semiconducting ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis », Algerian Journal Of Advanced Materials 4 (2008 )9–12.
3. L. Hadjeris, **L. Herissi**, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, J. Bougdira, N. Attaf, M.S. Aida, « Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis », Semicond. Sci. Technol. 24 (3) (2009) 035006–6.
4. **L. Herissi**, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, A. Hafdallah, N Attaf M.S. Aida, « Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications », Journal of New Technology and Materials (JNTM), Vol. 01, N°00 (2011)
5. **L. Herissi**, L. Hadjeris, M.S. Aida, J. Bougdira, « Properties of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films deposited by spray pyrolysis », Thin Solid Films, In press, Available on line 25 September 2015.

### **II. Liste de communications**

1. **L. Herissi**, L. Hadjeris, M.S. Aida et W. Daranfad, JIPMA'07, 27-29 Novembre. 2007, Annaba.
2. **L. Herissi**, L. Hadjeris, N. Attaf, M.S. Aida, A. Hafdallah et W. Daranfad, COME'07, 1-2 Décembre 2007, Skikda.
3. **L. Herissi**, A. Hafdallah, L. Hadjeris et M.S. Aida, CIPA'07, 2-4 Déc. 2007, Oran.
4. **L. Herissi**, L. Hadjeris, N. Attaf, M.S. Aida et A. Hafdallah, CIME'08, 18-19 Février 2008, Sétif.
5. **L.Herissi**, L. Hadjeris, M.S. Aida, F. Serradj et A. Hafdallah, JM'EMP 06, 15-16 Avril 2008, Bordj El-Bahri-Alger.
6. **L.Herissi**, L.Hadjeris, N.Attaf, M.S.Aida and A.Hafdallah, ICTFPM08, 19-22 May 2008, Alger.
7. **L. Herissi**, L. Hadjeris, N Attaf, M. S. Aida, A. Hafdallah et W. Daranfad, ICO'08, November 8-10 2008, Setif.
8. **L. Herissi**, L. Hadjeris, N Attaf, M. S. Aida A. Mahdjoub and A. Hafdallah, SLP 2010, 28 mars - 2 avril, Oran.

9. **L. Herissi**, L. Hadjeris, A. Hafdallah, N Attaf et M. S. Aida, LCATM, 19-20 Octobre 2010 – Oum El Bouaghi.
10. **L. Herissi**, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, A. Hafdallah, N Attaf, M. S. Aida and J. Bougdira, NMCA'2011, May 23<sup>rd</sup> - 25<sup>th</sup> 2011 - Oum El Bouaghi.
11. **L. Herissi**, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, A. Mahdjoub et J. Bougdira, CICMA 2014, 03 et 04 Mars 2014 - Khenchela.
12. **L. Herissi**, L. Hadjeris, S. Kemache, M.S. Aida, N. Abdelmalek, et J. Bougdira, NMCA'2014, May 25<sup>th</sup>-26<sup>th</sup> 2014, Oum El Bouaghi.

# Les articles

## Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices

L. Herissi<sup>(1)\*</sup>, L. Hadjeris<sup>(1)</sup>, N Attaf<sup>(2)</sup>, M. S. Aida<sup>(2)</sup>, A. Hafdalh<sup>(2)</sup> and W. Daranfad<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> LMSSEF, Centre Universitaire Larbi ben M'Hidi, 04000-Oum El Bouaghi, Algérie,

email : [hlabidi12@gmail.com](mailto:hlabidi12@gmail.com)

<sup>(2)</sup> LCMI, Faculté des Sciences, Université Mentouri, 25000-Constantine, Algérie.

....

**Résumé :** Notre objectif est la réalisation et l'étude de couches minces de ZnO destinées à être utilisées comme fenêtres conductrices dans les cellules solaires. Pour aboutir à cette fin, des couches minces ont été élaborées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre et en silicium chauffés à des températures situées entre 200 et 500°C. Des solutions d'acétate de zinc avec différentes molarités (0.025M, 0.05M et 0.1M) ont été utilisées comme précurseurs. Nous avons effectué une étude des propriétés optiques, structurales et électriques de ces couches. Les résultats obtenus montrent que les échantillons déposés sont polycristallins avec une structure hexagonale würtzite et une orientation préférentielle (002). La transparence des films atteint 85% dans le visible. L'énergie du gap optique mesurée est d'environ 3.3 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction varient peu avec les conditions de dépôt et restent situées entre 1.8 et 2.0. Les valeurs obtenues pour la conductivité à température ambiante varient entre  $10^{-5}$  et  $10^2$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>. La nature semiconductrice du matériau a été déterminée par les mesures de l'énergie d'activation  $E_a$ .

**Mots-clés :** ZnO, Couches minces, Spray pyrolyse, Gap optique, Indice de réfraction, Conductivité électrique.

### 1. Introduction :

L'oxyde de zinc, est un matériau semi-conducteur qui a un grand gap direct de 3.37 eV et qui présente des propriétés physiques très intéressantes [1]. Sa transparence et sa conductibilité électrique font de lui un candidat potentiel dans diverses applications optoélectroniques commerciales telles que les cellules solaires, les écrans plats, etc. La stabilité de sa phase hexagonale et sa grande constante piézoélectrique permettent de l'utiliser comme transducteur [2]. La possibilité de contrôler la taille des pores dans sa microstructure fait de lui un détecteur de gaz très sensible. On peut aussi l'utiliser comme bouclier électromagnétique transparent [3], etc. D'autre part, la technique de spray pyrolyse est une pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau qui tire ses avantages de sa simplicité et de la facilité de sa mise en œuvre qui est à la fois très peu coûteuse et flexible [4]. L'utilisation, pour le dépôt de couches minces de ZnO, de produits chimiques à bas prix dans les conditions atmosphériques est très attrayante du point de vue économique. Contrairement aux autres techniques de dépôt, on peut produire, par ce procédé, des couches de grandes surfaces sans avoir recours au vide et, de plus, le processus d'élaboration peut être contrôlé pas par pas [5]. Notre objectif dans le présent travail était la réalisation et l'étude de couches minces de ZnO destinées à être utilisées comme fenêtres conductrices dans les cellules solaires. Des mesures de transmittance dans le domaine UV-Vis-NIR, d'ellipsométrie, DRX et électriques ont été effectuées. Les propriétés électroniques déduites de ces mesures sont présentées

et leurs corrélations avec les propriétés optiques des couches minces sont discutées.

### 2. Méthode expérimentale :

Les films d'oxyde de zinc ont été déposés sur des substrats en verre et en silicium par la technique de spray pyrolyse. Le schéma du montage utilisé pour la réalisation des échantillons est représenté sur la figure 1. On utilise des solutions d'acétate de zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ) de différentes molarités situées entre 0.025 et 0.4 M. Les précurseurs de départ ont été dissous dans de l'eau distillée. La distance entre le bec et le substrat a été fixée à 25 cm et la température a été variée entre 200 et 500°C. Les spectres de

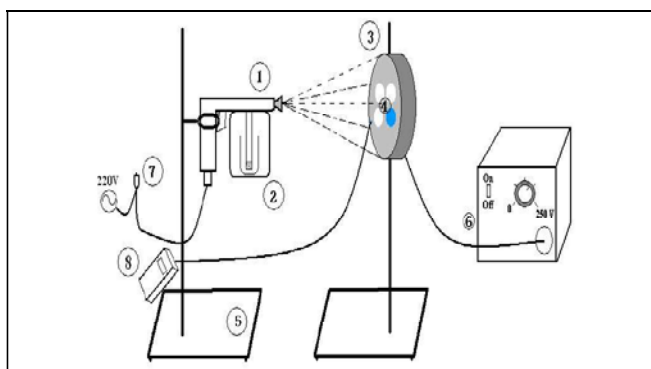


Fig. 1 Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse :

1. Pistolet électrique. 2. Enceinte en verre.
3. Porte-substrats sur résistance de chauffage.
4. Substrats. 5. Supports de la résistance et du pistolet.
6. Alimentation électrique.
7. Interrupteur. 8. Thermocouple digital

transmittance optique ont été obtenus en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis-NIR de Shimadzu. A partir de ces spectres nous avons déduit la valeur du gap optique. On a utilisé la formule de Tauc ;

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Nous avons tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ . La valeur du gap est trouvée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe sur l'axe  $h\nu$ .

La diffraction des rayons x a été utilisée pour les caractérisations structurales. Les mesures électriques ont été obtenues par la méthode des deux pointes. Elles ont été effectuées dans l'obscurité en utilisant la configuration coplanaire avec deux électrodes en or déposées par pulvérisation D.C.

### 3. Résultats et discussion

La figure 2 représente la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat pour différentes concentrations de la solution. On a trouvé que la vitesse varie entre 3 et 50 Å/S.

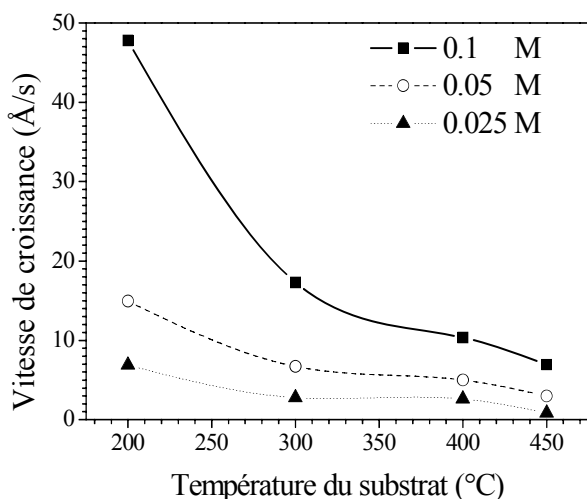


Fig. 2 Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat pour différentes concentrations de la solution.

L'interprétation de la décroissance de la vitesse de croissance avec la température de dépôt est une conséquence de l'augmentation de la réaction chimique et l'amélioration de la structure des couches déposées à température élevée entraînant une réduction de leur épaisseur. L'augmentation avec la molarité est évidente puisque avec une concentration plus grande ; il y a plus de matière qui se dépose.

La figure 3 représente les variations en fonction de la longueur d'onde de la transmittance optique de couches minces de ZnO déposées à partir de solutions d'acétate de zinc sur des substrats en verre (a) portés à une molarité de 0.1 M et différentes températures de

dépôt et (b) de température 450°C et différentes concentration concentrations de la solution.

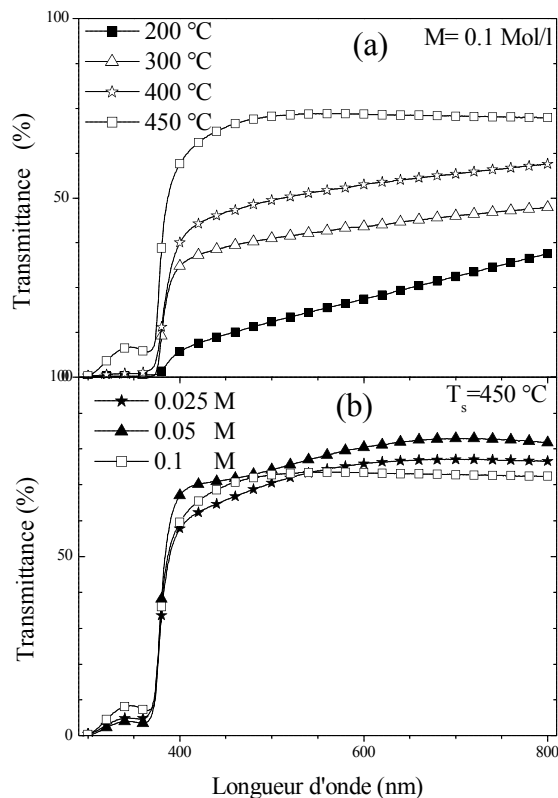


Fig. 3 Variations de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour : différentes températures de dépôt et une molarité 0.1 M (a), et différentes molarités à 450°C (b).

On observe que les propriétés de ces couches varient à la fois avec la molarité de la solution et la température. En effet, la transmittance croît avec la température et varie peu avec la molarité à 450°C. Ceci peut être interprété en termes d'amélioration de la structure de la couche entraînant une réduction de l'épaisseur de celle-ci lorsque la température augmente, ce qui lui donne une transparence plus grande. Ce phénomène est lié au fait qu'à haute température, il y a suffisamment d'énergie thermique pour former un maximum d'oxyde de zinc (ZnO).

Les variations de l'énergie du gap optique  $E_g$  sont représentées sur la figure 4.  $E_g$  augmente de 3.26 eV à 3.28 eV lorsque la température du substrat varie de 200°C à 450°C. Ceci peut être expliqué en termes de défauts et d'impuretés provenant d'atomes interstitiels de zinc qui disparaissent lorsque la température s'élève. Pour une grande molarité, 0.1 M, le matériau se dépose rapidement. L'oxyde de zinc n'a pas le temps pour se former, ce qui explique l'écart par rapport à la variation normale.

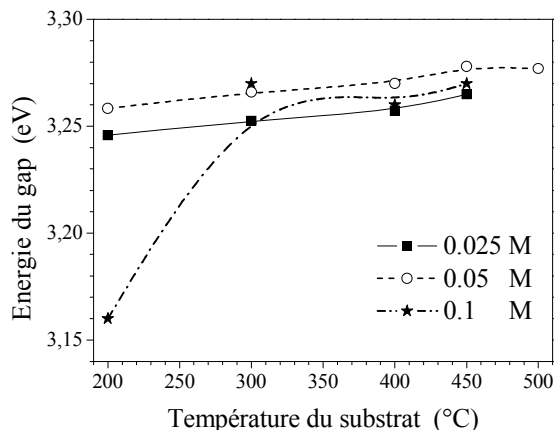


Fig. 4: Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat pour différentes concentrations de la solution.

L'indice de réfraction a été calculé pour des échantillons d'oxyde de zinc élaborés avec différentes conditions de dépôt sur les substrats en silicium. La figure 5 montre les variations de l'indice en fonction de la température du substrat pour différentes valeurs de la concentration de la solution.

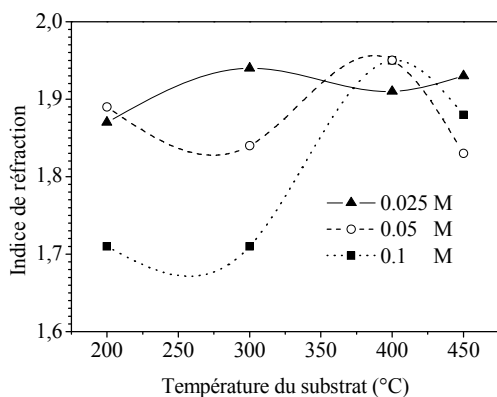


Fig. 5 Variations de l'indice de réfraction en fonction la température du substrat au cours du dépôt pour différentes concentrations de la solution.

On trouve que l'indice de réfraction varie peu avec la température de dépôt dans le domaine exploré. En revanche, à 300°C, l'indice de réfraction diminue lorsque la concentration augmente. Comme nous l'avons constaté, l'augmentation de l'épaisseur de la couche avec la molarité se fait au détriment de la densité, par conséquent, la variation observée pour l'indice est tout à fait logique. A basse température, le film réalisé avec une molarité de 0.1 M est plus poreux que les deux autres, ce qui donne des valeurs de l'indice de réfraction plus faibles.

La figure 5, montre les spectres de diffraction de rayons x obtenus dans les couches minces de ZnO déposées à différente température du substrat et 0.05 M sa concentration. Les pics trouvés indiquent que tous

les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale Würtzite. Les spectres montrent un maximum d'intensité pour les pics [100], [002] et [101], par contre le pic [002] plus intense apparaît dans tous les spectres indiquant que la croissance avec l'axe c perpendiculaire au substrat est favorisée.

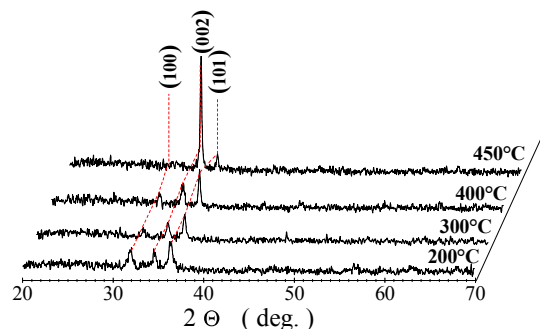


Fig. 5 Evolution des spectres de diffraction des rayons x à des différentes températures de dépôt pour 0.05M d'acétate de zinc.

Nous pouvons observer, à partir de la figure 6, que l'évaluation de la taille des grains varie entre 27 et 78 nm lorsque la température de dépôt varie entre 200 et 450°C.

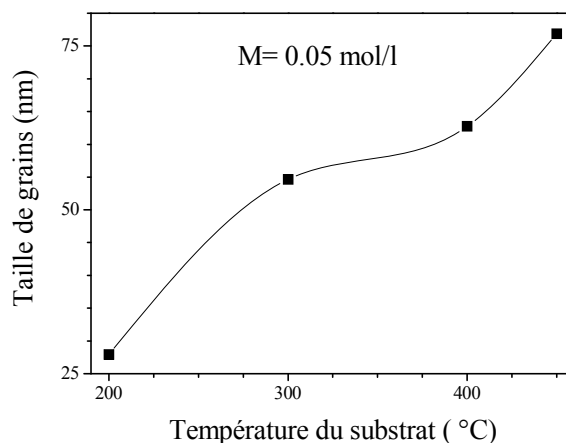


Fig. 6 Variation de la taille de grains avec la variation de températures du substrat

L'évolution avec la température est due au fait que l'augmentation de la température de déposition ou de traitement est toujours accompagnée d'une augmentation de la taille des grains quelle que soit la technique d'élaboration utilisée.

La nature semiconductrice d'un matériau est déterminée par les mesures de l'énergie d'activation  $E_a$  [6]. En effet, dans le cas d'un semiconducteur, on peut exprimer les variations de la conductivité en fonction de la température sous la forme :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

Ce comportement est clairement exprimé dans la figure 7 (a), représentant les variations du logarithme de la conductivité électrique des couches minces de ZnO en fonction de l'inverse de la température de chauffage, qui montre que la conductivité augmente avec la température de chauffage du matériau. Sur la figure 7 (b) on voit que l'énergie d'activation, mesurée à température ambiante, diminue lorsque la conductivité augmente. Ce résultat est en accord avec la relation précédente. Les échantillons formés à température élevée contiennent plus de lacunes, ce qui explique l'augmentation de la conductivité.

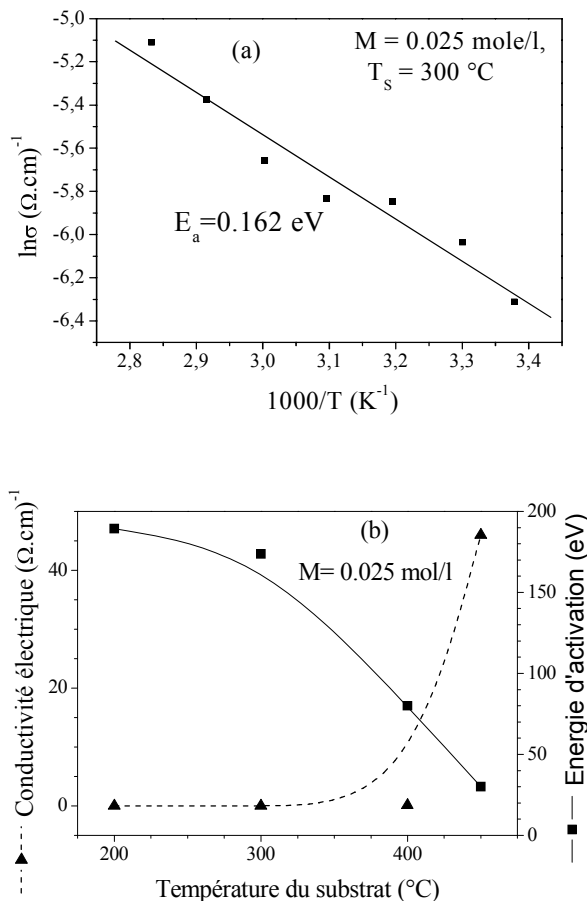


Fig. 7 Variations du logarithme de la conductivité électrique des couches minces de ZnO en fonction de l'inverse de la température de chauffage (a) et variations de la conductivité et de l'énergie d'activation, mesurée à température ambiante, en fonction de la température de dépôt (b).

#### 4. CONCLUSION

Les couches minces de ZnO ont été déposées par la méthode de spray pyrolyse avec différentes conditions de dépôt. Les effets de la température du substrat au cours du dépôt et de la concentration de la solution sur

les propriétés optiques et électriques des films ont été étudiés. L'analyse des spectres optiques montre qu'il est possible d'obtenir des couches minces de ZnO transparentes dans la région du visible. Les propriétés optiques des échantillons dépendent des conditions de dépôt. L'énergie du gap optique mesurée est d'environ 3.3 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction, déterminées par ellipsométrie, varient peu avec la température, diminuent avec la molarité et restent situées entre 1.7 et 2.0. Les diagrammes de DRX indiquent que les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale würtzite et une orientation préférentielle (002). La taille estimée des grains varie entre 27 et 78 nm lorsque la température de dépôt varie entre 200 et 450 $^\circ\text{C}$ . Les valeurs obtenues pour la conductivité à température ambiante varient entre  $10^{-5}$  et  $10^2$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) pour une molarité de 0.025 M. La nature semiconductrice du matériau a été déterminée par les mesures de l'énergie d'activation  $E_a$ . La conductivité augmente avec la température de chauffage du matériau et l'énergie d'activation, mesurée à température ambiante, diminue lorsque la conductivité augmente.

#### 5. Références

- [1] Studenikin, S.A., Golego, N, and Cocivera, M., 1998, Optical and electrical properties of undoped zno films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *Journal of Applied Physics*, 83 (4), 2104-2111.
- [2] El Hichou, A., Bougrine, A., Bubendorff, J. L., Ebothe, J., Addou, M. and Troyon, M., 2002, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films, *Semicond Sci. Technol*, 17, 607 – 613.
- [3] Studenikin, S. A., Golego, N., Cocivera, M., 1998, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *Journal of Applied Physics*, 84(4), 2287-2294.
- [4] Paraguay D, F. and Miki-Yoshida M. 1999, Doping effects on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, *Superficies y Vacío*, 9, 245-247.
- [5] ROY, S. and BASU, S., 2002, Improved zinc oxide film for gas sensor applications, *Bull. Mater. Sci.*, 25 (6), 513–515.
- [6] Ling, Li, Gregor Meller, Hans Kosina, 2007, Influence of traps on charge transport in organic semiconductors, *Solid-State Electronics*, 51, 445–448.

## Structural, Optical and Electrical Characterization of Transparent and Semiconducting ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis

L. Hadjeris<sup>(1)\*</sup>, L. Herissi<sup>(1)</sup>, M. Benbouzid<sup>(1)</sup>, N. Attaf<sup>(2)</sup>, M.B. Assouar<sup>(3)</sup>, T. Easwarakhanthan<sup>(3)</sup>, M.S. Aida<sup>(2)</sup>, J. Bougdira<sup>(3)</sup> and A. Mahdjoub<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> LMSSEF, Université Larbi ben M'Hidi, 04200-Oum El Bouaghi, Algérie, hadjeris\_lazhar@yahoo.fr

<sup>(2)</sup> LCMI, Université Mentouri, 25000-Constantine, Algérie

<sup>(3)</sup> LPMIA, UMR 7040 CNRS, Université Henri Poincaré Nancy1, B.P. 239, 54506- Vandœuvre les-Nancy, France

**Abstract:** ZnO thin films were prepared using the simple, flexible and cost-effective spray pyrolysis technique under various experimental conditions. Their structural, optical and electrical properties were investigated by X-ray diffraction, UV-VIS transmittance spectrophotometry and voltage-current-temperature measurements. The obtained films are polycrystalline in nature with hexagonal wurtzite type structure. At high deposition temperature, the films have a preferential growth in the (002) direction. Transmittance spectra showed that the ZnO films prepared above 400°C are transparent (65-80%) in the visible region with a band-gap energy of about 3.3 eV. At room temperature, the electrical conductivity increased up to  $10^2$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>-1</sup> and the low activation energy (< 0.35 eV) confirmed that ZnO is natively an n-type semiconductor. At high temperature, smaller Urbach energy (80 meV) indicated that the sprayed ZnO films have much less impurities, defects and disorder owing to an almost complete chemical decomposition of the solvent droplets in air. For cheaper opto-electronic and piezoelectric applications the desired optical and electrical film properties may be obtained by optimizing the principal experimental conditions, such as substrate temperature and precursor molarity.

### 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO), with its large direct band gap of 3.4 eV, is a potential contender for transparent front face electrodes on solar cells and flat panel displays owing to its electrical conductivity along with its high transparency [1]. Its hexagonal phase stability and high piezoelectric constant make it a suitable material for transducers [2]. Spray pyrolysis deposition (SPD), used here to prepare ZnO films, consists of spraying a Zn-containing precursor solution onto a heated substrate. SPD has the advantages of set-up easiness, cost-effective, and flexibility over the plasma film deposition methods [3]. Large surface ZnO films can thus be deposited under atmospheric conditions on substrates from low-priced chemicals, while monitoring the preparation process step by step [4]. However, the physical and chemical properties of the films thus prepared depend on the process parameters such as the substrate temperature, the precursor concentration of the starting solution, the gas pressure, the solution flow rate, the deposition time and the substrate-nozzle distance [5].

The aim of this work is to study the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by SPD under various experimental conditions in order to obtain optimum deposition parameters yielding ZnO films with the desired physical properties for particular applications. X-ray diffraction (XRD), UV-Visible transmittance spectroscopy and electrical measurements were used to evaluate these properties.

### 2. Experimental Details

The zinc oxide films were deposited by spraying a solution of zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dissolved in doubly distilled water onto silicon and glass substrates. The substrate temperature was varied between 200 and 500°C and measured via a Chromel–Alumel thermocouple. Precursor solution concentrations of 0.025M, 0.05M and 0.1M were used. The distance between the substrates and the spray gun nozzle was varied between 20 and 30 cm. The structural properties of the films were studied by X-ray diffraction, using  $\text{Cu-K}_\alpha$  radiation of wavelength  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . The size  $D$  of

the crystallites was calculated from the Scherer's formula [6]. The thickness and the refractive index were determined from ellipsometric measurements performed on ZnO films deposited onto the Si substrates. The surface roughness was determined by profilometry, while the transmittance of the layers deposited on glass was measured in the UV-Visible region using the Shimadzu 3101PC double beam spectrophotometer. The gap energy  $E_g$  of the ZnO films, deposited on glass substrates, was determined from their transmittance  $T(h\nu)$  [7]. The absorption coefficient  $\alpha(h\nu)$ , in the spectral region of the light's absorption, was deduced from the Beer-Lambert law [8]. The Urbach tail was determined by the variation of  $\log(\alpha)$  with the incidental energy  $h\nu$ . The electrical properties of the layers were determined using the  $I(V)$  characteristics measured at different temperatures by the two points technique for a coplanar structure with two gold electrodes deposited by pulverization.

### 3. Results and Discussions

Fig. 1 shows X-ray diffractograms of ZnO thin films deposited on glass at various substrate temperatures and a concentration of 0.05M. The films obtained are polycrystalline, made of only one hexagonal phase of wurtzite type. They show a maximum intensity for the peaks (100), (002) and (101). The (002) peak appears in all the diffractograms and its intensity increases with the temperature. The domination of this peak, at 450°C, indicates that the growth with the  $c$  axis perpendicular to the substrate is favored. This type of growth is especially important for piezoelectric applications. Krunk et al. have related this preferred orientation in sprayed films to

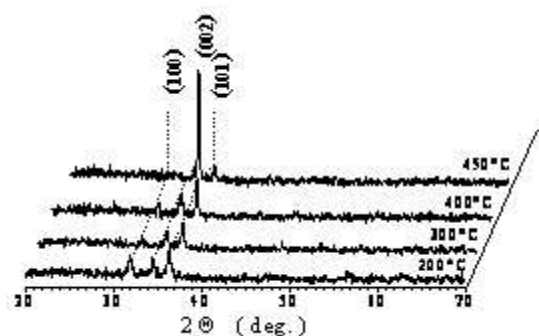


Fig. 1: XRD patterns of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis with substrate temperature for a molarity of 0.05M.

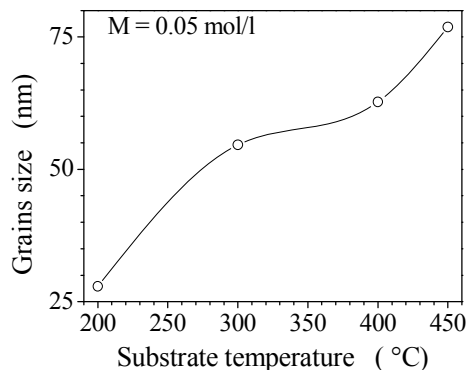


Fig. 2: Variation of the grains size with the substrate temperature.

the higher chemical purity of the layers grown at high substrate temperature. It was shown that the chemical purity of the films is controlled by the level of thermal decomposition of metalorganic complex compounds formed in the starting solutions [10-11]. The grains size,  $D$ , was estimated by applying the Scherer's formula [6] to the (002) peak. The variations with temperature are represented in figure 2. The size of the grains increases from 27 to 85 nm when the temperature of growth varies from 200 to 450°C. This evolution is normal because the increase in the temperature of deposition or treatment is always accompanied by an increase in the size of the grains whatever the technique of development used [12]. The transmittance spectra  $T(\lambda)$  of ZnO films deposited on glass are shown in figure 3. Transmittance depends strongly on the temperature. As mentioned above, at low temperature, the reaction of decomposition of the droplets remains incomplete and the impurities are self incorporated in the material. Consequently, the mass

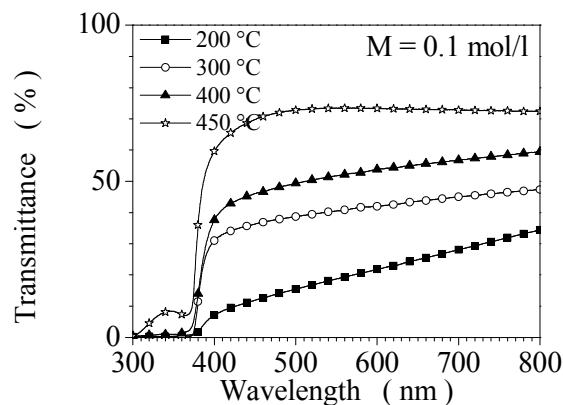


Fig. 3: Variation of the optical transmittance with wavelength for different substrate temperatures.

deposited will be more important and, moreover, absorption will be stronger, which explains the low coefficient of transmission and its dependence on the wavelength in the visible region. On the other hand, at 450°C, the transmittance is raised and depends slightly on the molarity. This indicates a complete thermal decomposition of the droplets involving the formation of a material close to the stoichiometry, which leads to layers of lower thicknesses. This is in good agreement with the results of Zaouk et al. who showed that at higher temperatures, there is enough energy available for the thermal decomposition. The solvent evaporates before the droplets can reach the substrate and only the solid precursor reaches the substrate where thermal decomposition occurs [11]. Consequently, the grown material is dense and the obtained films are relatively thin. Moreover the flat nature of the spectrum in the visible region indicates that the material does not absorb in this region, which minimizes the thickness effect and thus the dependence on the molarity. The values found for the coefficient of transmission are about 60 to 85%, which gives the thin ZnO films the character of transparency in the visible region and makes this material a potential contender for optoelectronic applications.

The electrical properties of the ZnO thin layers are of a considerable interest, in particular in the photovoltaic applications. Fig. 4 represents the variation of the electric conductivity  $\sigma$  of the ZnO thin films with the heating temperature. It is expressed as a linear decrease of  $\log(\sigma)$  with the reverse of the temperature. This behaviour is characteristic of a semiconductor. Fig. 5 shows the variations of  $\sigma$  with the deposition temperature  $T_s$  for various concentrations. At low deposition temperatures the conductivity remains low. This can be correlated to the structure of the films. Indeed, the microstructure of the films is very important to the electric properties of a semiconducting oxide. XRD results indicate the presence, at low temperature, of grains of small sizes. As the grain boundaries reduce the mobility of the carriers and the conductivity is proportional to this parameter, this explains the low values of the conductivity of the prepared samples at low temperature. However, by increasing the temperature of the substrate beyond 400°C, the quality of the films

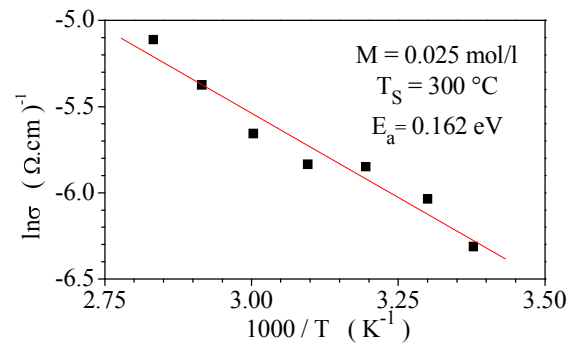


Fig. 4: Variations of the electrical conductivity of the ZnO thin layers with the measurement temperature.

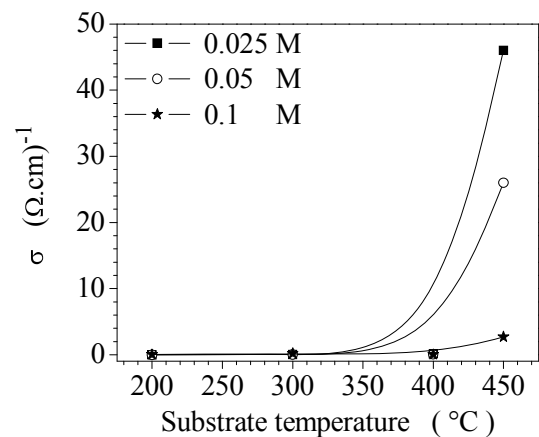


Fig. 5 Variations of the electrical conductivity with the temperature of deposition for various concentrations.

improves and the grains sizes increase, this justifies the increase in conductivity. This is confirmed by the measurements represented in figure 6 which show indirectly that at high temperature, when the substrate is far away from the spraying nozzle, the crystallites size increases.

The activation energy informs about the position of the Fermi level  $E_F$  relatively to the bottom of the conduction band  $E_C$ . It is deduced from the measurement of conductivity  $\sigma$  at various temperatures by using equation (1),  $k_B$  being the Boltzmann constant:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), E_a = E_C - E_F \quad (1)$$

The maximum value of the activation energy found with our samples is about 0.35 eV. This value is lower than the half of the found energy gap which is about 3.3 eV. This indicates that the films are n-type semiconductors.

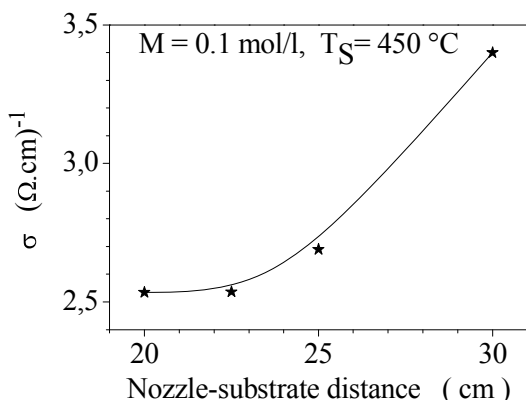


Fig. 6: Variations of the electric conductivity with the nozzle-substrate distance.

This is in agreement with the literature since it is generally known that the ZnO thin layers are natively n-type.

#### 4. Conclusion

In this work, ZnO thin films were prepared using the simple, flexible and cost-effective spray pyrolysis technique under various experimental conditions. Thus, a range of substrates (glass and silicon), several temperatures of deposition (from 200 to 500°C), various concentrations of a zinc acetate solution (0.025M, 0.05M and 0.1M) and spraying nozzle-substrate distances varying from 20 to 30 cm were used. The deposits were carried out in air. The structural, optical and electrical properties of the obtained films were investigated by X-ray diffraction, UV-VIS transmittance spectrophotometry and voltage-current-temperature measurements. The films are polycrystalline in nature with hexagonal wurtzite type structure and, at high deposition temperature, the preferential direction of growth is (002). Transmittance spectra showed that the ZnO films prepared above 400°C are transparent in the visible region (65-80%) with a band-gap energy of about 3.3 eV. At room temperature, the electrical conductivity increased up to  $10^2$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> and the low activation energy ( $< 0.35$  eV) confirmed that ZnO is natively an n-type semiconductor. At high temperature, smaller Urbach energy (80 meV) indicated that the sprayed ZnO films have much less impurities, defects and disorder owing to an almost complete chemical decomposition of

the solvent droplets in air. Desired optical and electrical film properties, for particular applications, may be obtained by optimizing the principal experimental conditions, such as substrate temperature and precursor molarity. This makes ZnO thin films a serious contender for cheaper opto-electronic and piezoelectric applications.

#### 5. References

- [1] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *Journal of Applied Physics* Vol. 83 (4), pp. 2104-2111. February 15, 1998.
- [2] A. Elhichou, A. Bougrine, J.L. Bubendorff, J. Ebothe, M. Addou, and M. Troyon, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 607 – 613.
- [3] F. Paraguay D., M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, and W. Estrada L., *Superficies y Vacío* 9, 245-247, Diciembre 1999.
- [4] S. Roy and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 513–515.
- [5] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helala, S. Bartha, D. Beila, T. HoÈ chea, H.H. Afify, S.E. Demian, *Materials Science in Semiconductor Processing* 2 (1999) 45-55.
- [6] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado, *Thin Solid Films* 426 (2003) 68-77.
- [7] L. Herissi, *Thèse de Magister*, Centre Universitaire d'Oum El Bouaghi, 09 mars 2008.
- [8] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* (2003) 438-445.
- [9] M. Krunk, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 270 (1995) 33.
- [10] M. Krunk, E. Mellikov, E. Sork, *Thin Solid Films* 145 (1986) 105.
- [11] D. Zaouk, Y. Zaatari, R. Asmar, J. Jabbour, *Microelectronics Journal* 37 (2006) 1276–1279.
- [12] A. Moustaghfir, *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, D.U. 1540 (2004).

# Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis

Lazhar Hadjeris<sup>1</sup>, Labidi Herissi<sup>1</sup>, M Badreddine Assouar<sup>2</sup>, Thomas Easwarakhanthan<sup>2</sup>, Jamal Bougdira<sup>2</sup>, Nadhir Attaf<sup>3</sup> and M Salah Aida<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LMSSEF, Centre Universitaire Larbi ben M'Hidi, 04000-Oum El Bouaghi, Algeria

<sup>2</sup> LPMIA, UMR 7040 CNRS, Université Henri Poincaré Nancy 1, BP 239, 54506 Vandœuvre lès-Nancy, France

<sup>3</sup> LCMI, Faculté des Sciences, Université Mentouri, 25000-Constantine, Algeria

E-mail: [Badreddine.Assouar@lpmi.uhp-nancy.fr](mailto:Badreddine.Assouar@lpmi.uhp-nancy.fr)

Received 21 July 2008, in final form 28 December 2008

Published 5 February 2009

Online at [stacks.iop.org/SST/24/035006](http://stacks.iop.org/SST/24/035006)

## Abstract

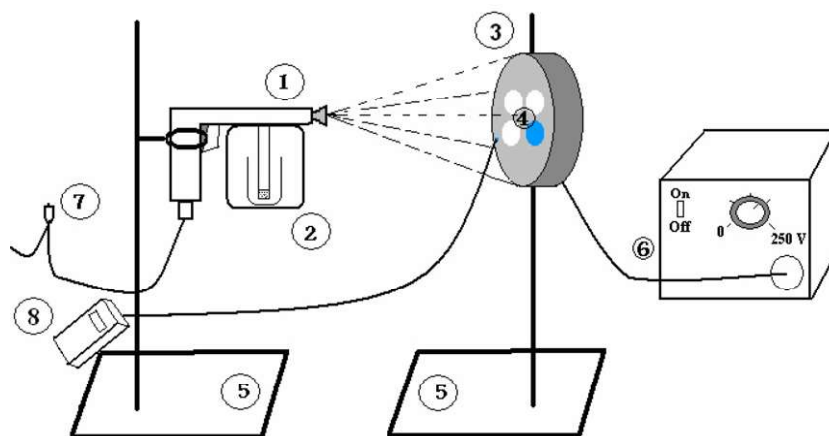
ZnO films were prepared using the simple, flexible and cost-effective spray pyrolysis technique at different substrate temperatures and precursor molarity values. The films' structural, optical and electrical properties were investigated by x-ray diffraction, UV–VIS transmittance spectroscopy, profilometry and voltage–current–temperature (VIT) measurements. The films prepared at substrate temperatures above 400 °C appear better crystallized with (002) preferred orientation and exhibit higher visible transmittance (65–80%), higher electrical n-type semiconductor conductivity (10–50 ( $\Omega\text{ cm}$ )<sup>-1</sup>), lower activation energy (<0.35 eV) and smaller Urbach energy (80 meV). These results indicate that such sprayed ZnO films are chemically purer and have many fewer defects and less disorder owing to an almost complete chemical decomposition of the precursor droplets. ZnO films having desired optical and electrical properties for cheaper large-area solar cells may thus be tailored through the substrate temperature and the precursor molarity.

## 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) films have good electro-optical properties suitable for opto-electronic applications. They are potential candidates for transparent front face electrodes on solar cells and on flat panel displays [1]. These films having large excitonic binding energy can be used in efficient laser devices for stimulated exciton emission at room temperature [2]. Thin ZnO films are also widely used for exciting bulk and surface acoustic waves [3]. Their high electromechanical coupling, hexagonal phase stability and high piezoelectric constant make them useful in transducers [4]. Also, very sensitive gas detectors can be built out of them by controlling the pore size in their microstructure [5].

The ZnO films studied here were prepared using spray pyrolysis deposition (SPD), a slow thin film deposition technique widely used in preparing ZnO films. The SPD has also other advantages such as case of vacuum-less setup, cost-effectiveness and flexibility over the conventional plasma film deposition methods. Large-area ZnO films can be readily

sprayed under atmospheric conditions on substrates from cheaper chemicals. This is of great interest in developing low-priced, large-area ZnO-based solar cells without a high vacuum system [6]. However, this targeted application requires sprayed ZnO films having low resistivity in order to reduce solar cell series resistance and also high transparency to the exploitable solar spectrum. Lower resistivity ZnO films may be prepared by doping them with donor and acceptor elements, thus making the films respectively n- and p-type materials that constitute the solar cells. Although n-type ZnO films are readily obtained, their p-type counterparts do not have sufficient hole concentration and mobility due to doping element dimension mismatch to the host atoms [7], and also lack reproducibility [8, 9]. However, somewhat non-stoichiometric undoped ZnO thin films usually show lower resistivity due to defects such as oxygen vacancy and excess, and zinc interstitial atoms [10]. In particular, solar cell applications require low film resistivity and high film transparency. Low-resistivity ZnO films can be obtained by controlling these native defects for both types. Also, one can



**Figure 1.** Experimental layout used for SPD of thin ZnO films: 1, Electric gun; 2, glass container; 3, substrate holder mounted on a heater; 4, substrate; 5, supports for the heater and the gun; 6, power supply; 7, switch; 8, digital chromel–alumel thermocouple.

make use of the slowly depositing property of SPD to tailor film structural, optical, electrical and electronic properties to those desired through modifying the film microstructure by varying the process parameters. Several process parameters can be varied for this purpose: substrate temperature, precursor concentration, gas pressure, solution flow rate, deposition time and substrate–nozzle distance [11].

We studied in this work the structural, optical and electrical properties of the ZnO films sprayed at different substrate temperatures and precursor molarity values. We sought optimum deposition conditions yielding ZnO films with desired physical properties, specifically good crystalline quality microstructure, low resistivity and high transparency. These properties were examined using x-ray diffraction (XRD), UV–VIS transmittance spectroscopy, profilometry and voltage–current–temperature (VIT) measurement. The property evolutions with experimental parameters are presented and discussed in relation to the correlations found.

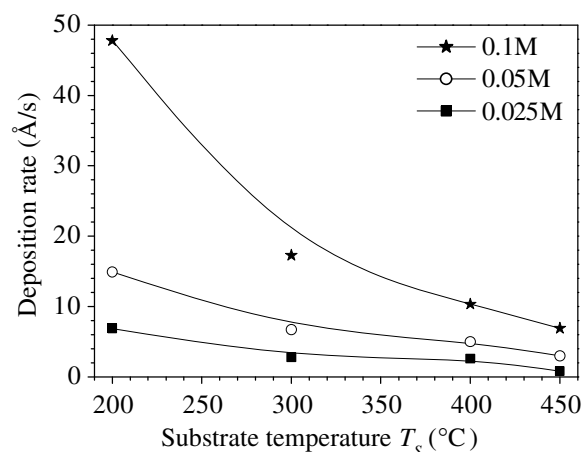
## 2. Experimental details

### 2.1. Sample preparation

Figure 1 shows the SPD experimental setup used here to deposit ZnO films onto Si and glass substrates by spraying zinc acetate (ZA) dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) solution dissolved in doubly distilled water. The distance between the substrates and the spray gun nozzle was fixed at 25 cm. The samples were deposited keeping the substrate temperature  $T_s$  almost constant between 200 and 450 °C, and with the precursor solution concentrations  $M$  of 0.025, 0.05 and 0.1 mol l<sup>-1</sup>. The substrate cooling was prevented by spraying a solution jet of 1 s pulses with each new pulse delayed by 10 s from the previous one. The film forms as the solution's atomized aerosol droplets vaporize on the heated substrate. This procedure has led to highly adherent ZnO films [9].

### 2.2. Sample characterization

The film structural properties were studied by x-ray diffraction using the Cu K $\alpha$  radiation wavelength of 1.5405 Å. The

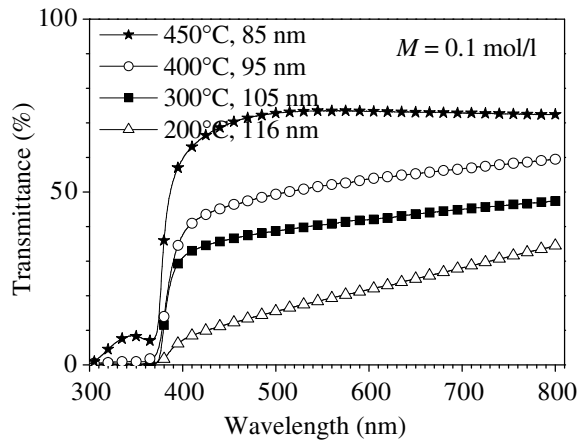


**Figure 2.** Film deposition rate with  $T_s$  for different molarities.

crystallite size  $D$  was calculated from Scherrer's formula [12]. The UV–VIS transmittance  $T(\lambda)$  of the films on glass substrates was measured using a double-beam spectrophotometer (Shimadzu 3101PC). Removal of the peculiar uncoated-glass substrate absorption from the sample experimental spectra allowed the film transmittance to be directly studied. The film electrical properties were measured from its VIT characteristics obtained using the two-point probe technique for a coplanar structure. Two gold electrodes were formed on the ZnO samples by pulverization for this purpose. The film thicknesses were deduced from the Dektak 3st profilometer stylus displacement.

## 3. Results and discussion

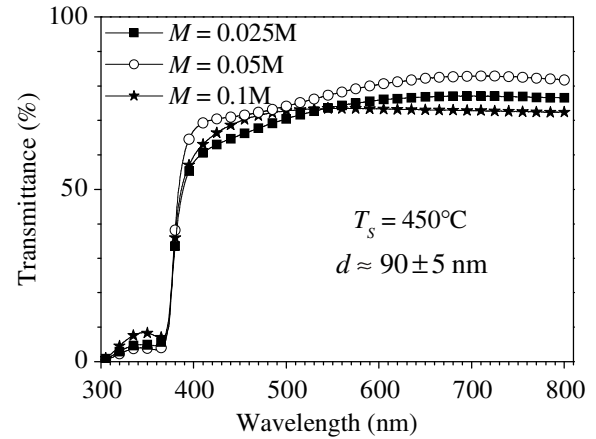
Figure 2 shows clearly that a lower substrate temperature  $T_s$  (<300 °C) leads to higher film deposition rates. At these temperatures, the solid-phase precursor, namely the basic zinc acetate  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  (BZA), is produced by zinc acetate sublimation and is precipitated with adsorption on to the substrate [13, 14]. A film consists of two layers which are subsequently formed on the substrate: an underneath interface



**Figure 3.** Transmittance spectra of the film prepared at a molarity  $M = 0.1$  M.

layer of pyrolyzed ZnO due to sufficiently heated substrate and an upper surface layer of unpyrolyzed BZA precipitate due to insufficient thermal energy reaching it. In addition, higher solution molarities should raise the unpyrolyzed BZA amount that further thickens the film. These low-temperature films should also incur crystallographic defects and disorder induced by the intermediate involatile carbonate and hydrocarbon groups created by the incomplete ZA pyrolysis. At higher  $T_S$ , however, a complete basic ZA pyrolysis occurs with a drastic reduction of residual involatile carbon groups. Thinner but nearly stoichiometric near crystal-quality ZnO films are formed with the removal of the secondary volatile products such as acetic acid and carbon dioxide [15]. However, the films may still have defects such as oxygen vacancies and zinc interstitials [10].

The temperature-dependent film growth can also be understood looking at the temperature-dependent film transmittance spectra  $T(\lambda)$  in figure 3. The visible wavelength transmittances of the films grown at low substrate temperatures are much smaller than that of the film grown at 450 °C. The low-temperature ZnO films may absorb strongly the visible light through intermediate gap states created by the film defects such as oxygen vacancies and interstitial zinc atoms. These films' lower transmittances may be further attributed to the light scattering on some larger particles of the underneath solid-phase precipitate incompletely pyrolyzed as discussed above. The light scattering on the rough interface between the thin underneath ZnO layer and the upper solid-phase precipitate and on the possibly rough surface of the latter cannot be neglected either. The transmittance flatness of the high-temperature film ( $T_S = 450$  °C) ascertains its lower visible light absorption and its weaker light scattering. Reduced light scattering in the high-temperature film has also been attributed to the grain densification subsequent to grain growth and reduced grain boundaries [16, 17]. Moreover, the sharp increase in its transmittance between UV and visible wavelengths supports some fine ZnO material crystallization at higher  $T_S$ . These observations led us to conclude that this film has many fewer defects and intermediate products, and consequently has better crystal quality. On an application note,



**Figure 4.** Transmittance spectra of the film prepared at  $T_S = 450$  °C with molarity.

the film transmittance value up to 85% (figures 3 and 4) makes it appropriate for opto-electronic devices, in particular solar cell applications.

Again, the slight visible transmittance variation with molarity (figure 4) confirms the complete precursor chemical decomposition at higher  $T_S$ . This film can therefore be expected to be composed mostly of stoichiometric ZnO. Ayouchi *et al* [18] and Zaouk *et al* [19] also obtained thinner and denser films at higher  $T_S$  and concluded that the chemical reaction in the precursor droplets occurs before they reach the substrate, to which only the solid-phase precursors migrate.

The film absorption coefficient  $\alpha(\lambda)$  is deduced from  $T(\lambda)$  through the Beer–Lambert law [20]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{100}{T(\lambda)} \right] \quad (1)$$

where  $d$  is the film thickness. Tauc's theory for the direct allowed transitions such as those occurring in the direct gap of ZnO approximates  $\alpha(\lambda)$  near the band edge to

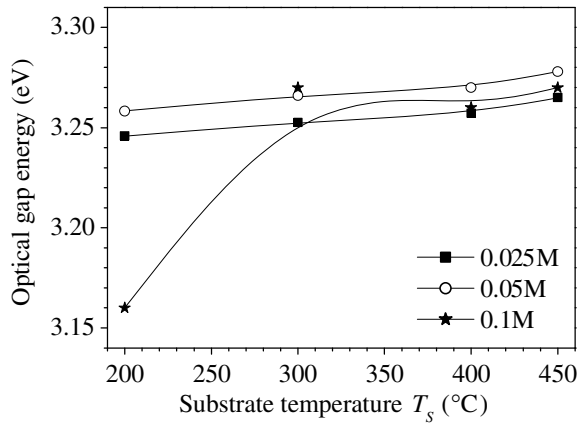
$$\alpha \cdot hv = A \sqrt{hv - E_g} \quad (2)$$

where  $A$  is a constant and  $hv$  is the incident photon energy. The film optical energy gap  $E_g$  can now be estimated by extrapolating to the  $hv$ -axis, the linear part of the  $(\alpha hv)^2$  curve. The absorption below  $E_g$  is described by

$$\alpha(hv) = \alpha_0 \exp \left( \frac{hv}{E_{Urb}} \right) \quad \text{for } hv < E_g \quad (3)$$

where the Urbach energy parameter  $E_{Urb}$  is deduced from the plot of  $\log(\alpha)$  with  $hv$ . The Urbach absorption tail models the material band gap edge absorption due to states created by defects and disorder in materials.

Accordingly, the ZnO films here have  $E_g$  values around 3.26 eV, in agreement with those found by Srikant *et al* [21] and Lin *et al* [22]. However, this value is less than that of the bulk ZnO films (3.37 eV). The ZnO film thicknesses here are within 100 nm and the grain size as discussed below is between 320 nm and 80 nm. However, the smaller band gap value obtained here than that of bulk ZnO excludes any nano-size effects by quantum confinement that can modify the film optical properties because of the

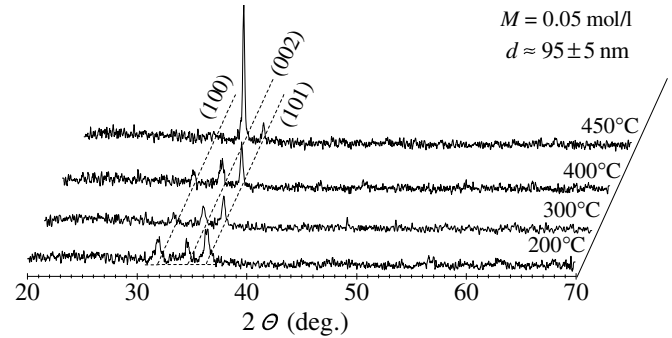


**Figure 5.** Film optical gap with  $T_S$  for different molarities.

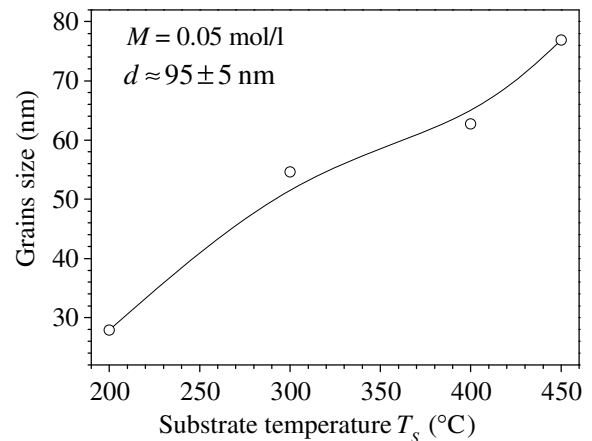
decrease of the mean free path of electrons in a nano-structured film. The quantum confinement of carriers leads to the increase of the material optical band gap and the consequent decrease of its optical absorption. The nano-size effects, if occurring, may have been masked by the effects of film surface roughness, film thickness non-uniformity and other defect-related effects. Photoluminescence studies may elucidate the quantum confinement effects. As mentioned earlier defects in the sprayed films must have essentially reduced  $E_g$  by creating intermediate gap and tail states. In particular, the increasing trend in  $E_g$  with  $T_S$  (figure 5) indicates the improvement in the film crystal quality, as also evidenced below from the film XRD spectra. The film prepared with  $M = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$  at  $T_S = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  has a much lower  $E_g$  value also brought out by an appreciable amount of non-pyrolized solid-phase precursor and other involatile carbonate and hydrocarbon groups accumulated in this film under these experimental conditions.

We see also in figure 3 that the film UV–VIS transmittance edge shifts toward lower wavelength (higher energy) with the increase in the film's substrate temperature. This shift is also closely related to the slight increase in the film optical band gap  $E_g$  with the substrate temperature. As discussed before, the films formed at higher substrate temperatures are chemically purer and have better crystal quality accompanied with fewer surface scattering centers trapping free carriers [23] from defects. These properties should have enhanced the carrier mobility and have hence increased the free carrier concentration. This increase can be further evidenced from the significant improvement in the conductivity of the films formed with their substrates kept at higher temperature (figure 11). The bottom energy levels of the conduction band may be expected to be filled, hence increasing slightly  $E_g$ . Further energy gap broadening of heavily doped ZnO films (not the case here) occurs owing to this Burstein–Moss [24] effect, where the Fermi level finds itself inside the conduction band [10].

The Urbach energy  $E_{\text{Urb}}$  decreases from 240 to 80 meV as  $T_S$  is raised from 200 to 450  $^\circ\text{C}$ , indicating again the declining film structural disorder and defects with  $T_S$ . This supports the earlier observations on the film quality improvement at higher



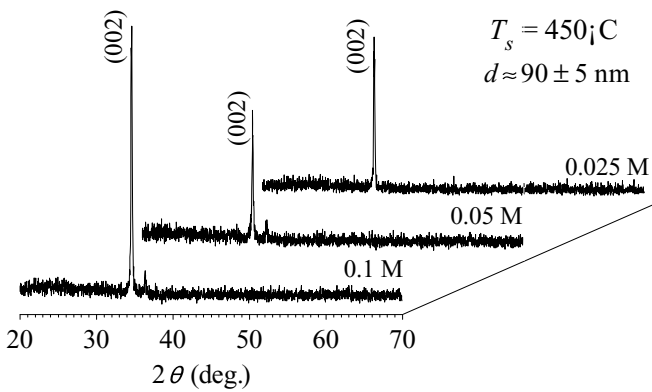
**Figure 6.** XRD pattern of the ZnO films prepared at different  $T_S$ .



**Figure 7.** Grain size with  $T_S$ .

$T_S$ . The  $E_{\text{Urb}}$  values here are in the range of the reported values in [25–27].

The film structural properties inferred above from the temperature-dependent growth and transmittance can also be observed from the temperature-dependent XRD spectra. The film XRD patterns (figure 6) show (100), (002) and (101) peaks of the ZnO hexagonal wurtzite phase constituted during pyrolysis. The films are therefore of polycrystalline nature with no apparent preferred orientation at lower  $T_S$ . However, the film prepared at  $T_S = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  exhibits a strong (002) peak, pointing thus to a higher degree of preferred orientation along the  $c$ -axis perpendicular to the substrate. The (002) preferential crystalline orientation along the  $c$ -axis perpendicular to the substrate surface is commonly observed in ZnO thin films regardless of the film deposition technique. This particular orientation follows the grain evolutionary selection model proposed by Van der Drift [28, 29] and usually correlates with the energies gained by the incident species on the substrate under appropriate experimental conditions. Regular alternating layers of zinc and oxygen atoms linked along the  $c$ -axis as pseudodiatom molecules thus constitute the ZnO film's stable hexagonal, closely packed wurtzite crystal structure [30]. However, non-optimal experimental conditions, defects and other chemical impurities may hinder the (002)-oriented growth as is the case in the low-temperature films where the incomplete ZA pyrolysis to ZnO may not have favored this growth.



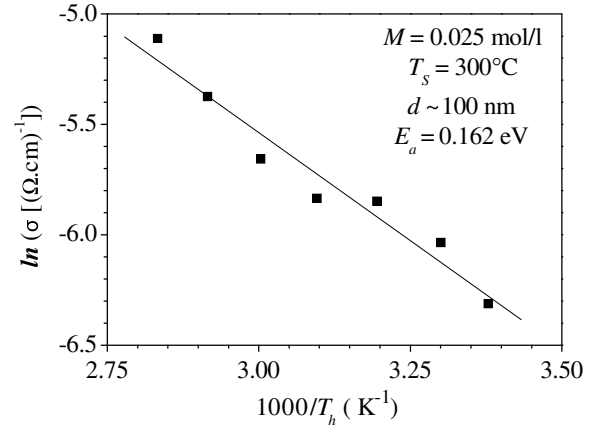
**Figure 8.** XRD patterns of the ZnO films prepared with different molarities.

The crystallization with increasing temperature enlarges the grain from 27 to 80 nm (figure 7) as evaluated by applying Scherrer's formula to the (002) peak. The grain size broadening with  $T_S$  thus correlates with the increase in  $E_g$ , as also reported in [31–33]. Further, the XRD  $2\theta$  scattering angle at (002) peak increases slightly from  $34.33^\circ$  to  $34.36^\circ$  as the substrate temperature is varied from  $200^\circ\text{C}$  to  $450^\circ\text{C}$ . These values are shifted down from the corresponding ZnO bulk  $2\theta$  value of  $32.41^\circ$  for (002)-oriented plane reflection. Such shift suggests that some strain and stress are induced in the film due to the film–substrate lattice mismatch [34, 35]. It appears that the stress is relieved as  $c$ -axis-oriented crystal-quality films are produced toward higher temperatures. However, further studies are required in order to conclude on the stress-related effects in sprayed ZnO films.

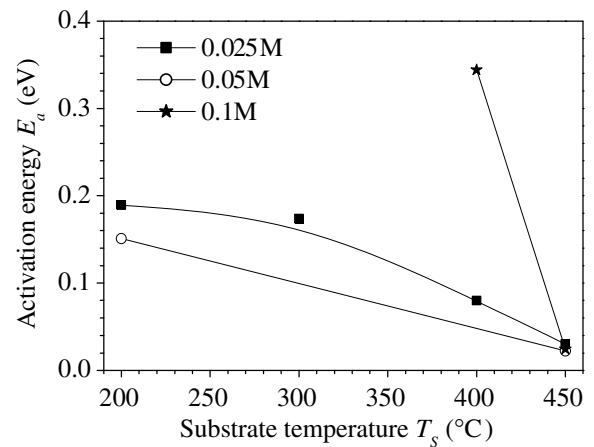
The above observations led us to conclude that the substrate temperatures around  $450^\circ\text{C}$  are optimal temperatures where crystal-quality ZnO films can be prepared by SPD. The ZA pyrolysis to ZnO onto the substrate may be considered complete at these temperatures that also provide sufficient diffusion energy to atoms to fill up the internal defects of deficiencies. Consequently, denser and  $c$ -axis-oriented larger grained films are formed [36]. Far below the optimum temperatures, the pyrolysis is incomplete and, as discussed above, the films contain the solid-phase precursor along with the ZnO material. Beyond the optimum temperature values, the film (002) peak intensity diminishes as reported by several authors, possibly due to a rapid re-evaporation process [36–38]. Also, the precursor probably decomposes before reaching the substrate [39].

The (002) peak also shows up independently of the molarity values (figure 8) for films formed at  $T_S = 450^\circ\text{C}$ , suggesting again that at around this high substrate temperature the precursor complete pyrolysis or the precursor droplet chemical reactions occur as the solid precursors reach the substrate. Krunks *et al* [40, 41] related this preferred orientation in sprayed films to chemically purer films grown at high  $T_S$ . These (002)-oriented ZnO films are well adapted to piezoelectric applications.

The ZnO films here show typical semiconductor behavior according to their electrical conductivity  $\sigma$  that increases with



**Figure 9.** ZnO film electrical conductivity  $\sigma$  with the heating temperature  $T_h$ .



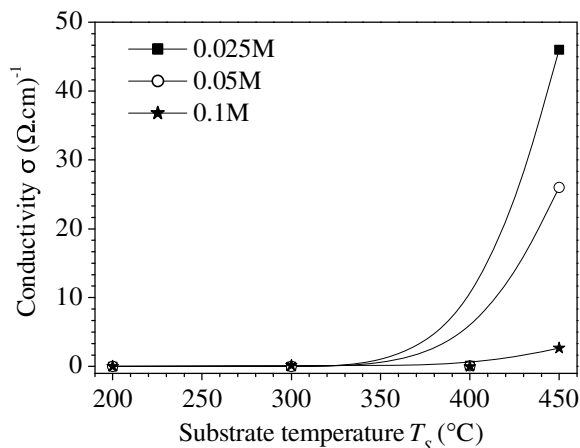
**Figure 10.** Activation energy  $E_a$  with  $T_S$  for different molarities.

the sample heating temperature  $T_h$  with more carriers being generated as discussed above. For example, the Arrhenius plot of a representative sample is given in figure 9. The activation energy  $E_a$ , defining the Fermi level  $E_F$  with respect to the conduction band bottom  $E_C$ , is deduced from this plot:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T_h}\right), \quad E_a = E_C - E_F \quad (4)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant.

The maximum value found for  $E_a$  here is around 0.35 eV (figure 10). This value is nearer to the conduction band than to the mid-gap. The films here are therefore of n-type semiconductors, in good agreement with the literature results [42, 43] on such films. Much lower  $E_a$  values (figure 10) are obtained for films prepared at higher  $T_S$  somewhat independent of the molarity values. These larger grain crystallized films, as observed before from XRD, have better electrical conductivity (figure 11) due to enhanced carrier mobility. At lower  $T_S$  however, the carrier mobility and hence the electrical conductivity are largely reduced in thus-prepared randomly oriented smaller grained ZnO films with incompletely pyrolyzed precursor and other by-products. The carrier mobility herein may be constrained by smaller grain boundaries and carrier scattering at film defects [30].



**Figure 11.** Film electrical conductivity with  $T_s$  for different molarities.

Conclusively then, suitable electrical properties may therefore be tailored for photovoltaic applications from sprayed large-area ZnO films by controlling their microstructure through experimental conditions such as the temperature and the molarity.

#### 4. Conclusion

The structural, optical and electrical properties of sprayed ZnO thin films appreciably change with the film depositing substrate temperature and the spraying solvent molarity, as found in this work. In particular, the films prepared at substrate temperatures above 400 °C appear better crystallized and exhibit higher visible transmittance, higher electrical n-type semiconductor conductivity, lower activation energy and smaller Urbach energy. These results indicate that such sprayed ZnO films have many fewer defects and less disorder owing to an almost complete chemical decomposition of the precursor droplets in air or on the substrate. Desired film optical and electrical properties may be tailored to a larger extent through the substrate temperature while some finer tuning may be carried out using appropriate precursor molarity values.

This simple spraying deposition technique can thus yield visible transparent, conducting and oriented ZnO films, making them a serious candidate for cheaper opto-electronic devices, in particular for solar cell applications.

#### References

- [1] Studenikin S A, Golego N and Cocivera M 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2104
- [2] Ataev B M, Lundin W V, Mamedov V V, Bagamadova I A M and Zavarin E E 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L211
- [3] Link M, Schreiter M, Weber J, Gabl R, Pitzer D, Primig R, Wersing W, Assouar M B and Elmazria O 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 218
- [4] Elhichou A, Bougrine A, Bubendorff J L, Ebothe J, Addou M and Troyon M 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 607
- [5] Studenikin S A, Golego N and Cocivera M 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2287
- [6] Afify H H, El-Hefnawi S H, Eliwa A Y, Abdel-naby M M and Ahmed N M 2005 *Egypt. J. Solids* **28** 243
- [7] Look D C and Claflin B 2004 *Phys. Status Solidi b* **241** 624
- [8] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S-J and Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [9] Patil P S 1999 *Mater. Chem. Phys.* **59** 185
- [10] Wenas W W, Yamada A, Takahashi K, Yoshino M and Konagai M 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 7119
- [11] Lokhande B J and Uplane M D 2000 *Appl. Surf. Sci.* **167** 243
- [12] Ayouchi R, Leinen D, Martin F, Gabas M, Dalchiele E and Ramos-Barrado J R 2003 *Thin Solid Films* **426** 68
- [13] Paraguay-Delgado F, Estrada-Lopez W, Acosta D R N, Miki-Yoshida M and Andrade E 1999 *Thin Solid Films* **350** 192
- [14] Joseph B, Gopchnadran K G, Manoj P K, Koshy P and Vaidyan V K 1999 *Bull. Mater. Sci.* **22** 921
- [15] Mar G L, Timbrell P Y and Lamb R N 1995 *Chem. Mater.* **7** 1890
- [16] Li H, Wang J, Liu H, Yang C, Xu H, Li X and Cui H 2004 *Vacuum* **77** 57
- [17] Kuo S-Y, Chen W-C and Cheng C-P 2006 *Superlattices* **39** 162
- [18] Ayouchi R, Martin F, Leinen D and Ramos-Barrado J R 2003 *J. Cryst. Growth* **247** 497
- [19] Zaouk D, Zaatari Y, Asmar R and Jabbour J 2006 *Microelectron. J.* **37** 1276
- [20] Roy S and Basu S 2002 *Bull. Mater. Sci.* **25** 513
- [21] Srikant V and Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447
- [22] Lin S S and Huang J-L 2004 *Surf. Coat. Technol.* **185** 222
- [23] Jain A, Sagar P and Mehira R M 2007 *Mater. Sci.—Poland* **25** 233
- [24] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [25] Srikant V and Clarke D R 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6357
- [26] Mosbah A, Abed S, Bouhssira N, Aida M S and Tomasella E 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **129** 144
- [27] Natsume Y and Sakata H 2001 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **12** 87
- [28] van der Drift A 1967 *Philips Res. Rep.* **22** 267
- [29] Knuyt G, Quaeysaegens C, Haen J D and Stals L M 1996 *Phys. Status Solidi b* **195** 179
- [30] Paul A and Acharya H N 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 1716
- [31] Moustaghfir A 2004 *Thèse de doctorat* Université Blaise Pascal, DU 1540
- [32] Mohammad M T, Hashim A A and Al-Maamory M H 2006 *Mater. Chem. Phys.* **99** 382
- [33] Rath O P and William D F 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 11
- [34] -Chu S Y, Water W and Liaw J-T 2003 *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 1593
- [35] Wang Q P, Zhang D H, Ma H L, Zhang X H and Zhang X J 2003 *Appl. Surf. Sci.* **220** 12
- [36] Lee Y, Kim H and Roh Y 2001 *Japan. J. Appl. Phys.* **40** 2423
- [37] van Heerden J L and Swanepoel R 1997 *Thin Solid Films* **299** 72
- [38] Riad A S, Mahmoud S A and Ibrahim A A 2001 *Physica B* **296** 319
- [39] Perednis D and Gauckler L J 2005 *J. Electroceramics* **14** 103
- [40] Krunk M and Mellikov E 1995 *Thin Solid Films* **270** 33
- [41] Krunk M, Mellikov E and Sork E 1986 *Thin Solid Films* **145** 105
- [42] Look D C and Hemsley J W 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2552
- [43] Look D C, Renlund G M, Burgener R H II and Szelove J R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5269

# Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications

L. Herissi<sup>(1)</sup>, L. Hadjeris<sup>(1)</sup>, H. Moualkia<sup>(1)</sup>, N. Abdelmalek<sup>(1)</sup>, N Attaf<sup>(2)</sup>, M. S. Aida<sup>(2)</sup> and J. Bougdira<sup>(3)</sup>

<sup>1</sup> LMSSEF, Université d'Oum El Bouaghi, 04000, Algérie

<sup>2</sup> LCMI, Université Mentouri, Constantine, 25000, Algérie

<sup>3</sup> Institute Jean Lamour UMR 7198, Department CP2S University of Nancy

Corresponding author: Tel: +213773595986 Fax: +21332412419 Email: hlabidi12@gmail.com

Received: 23 May 2011, accepted: 30 September 2011

## Abstract :

The objective of this study is the realization of zinc oxide (ZnO) thin films intended for optoelectronic applications. For this purpose, thin films were prepared by spray pyrolysis technique from zinc acetate solutions of different molarities (0.025 M, 0.05 M and 0.1 M) used as precursors on Si and glass substrates heated between 200 and 500 °C. The nozzle to substrate distance was varied between 20 and 30 cm. Structural, optical and electrical properties of the films have been studied. The results indicated that the films deposited were transparent in the visible region, well adherent to the substrates and presented surface roughness. All samples were polycrystalline in nature, having hexagonal würtzite type crystal structure. A (002) preferred orientation was observed at 450°C and a 0.025M molarity. The optical energy gap measured was about 3.3 eV. The refractive index values presented small variations with the deposition conditions and were located between 1.8 and 2.0. The electrical properties showed that the samples are natively n-type semiconductor and the electrical conductivity at room temperature varied between  $10^5$  and  $10^8$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>.

**Keywords :** thin films, semiconductor, band-gap, refractive index, electrical conductivity, optoelectronic.

## 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO), a II-VI type semiconductor with a large direct band gap of 3.4 eV, belongs to the family of transparent conducting oxides (TCO). It is a potential candidate for transparent front face electrodes on solar cells and flat panel displays owing to its electrical conductivity along with its high transparency [1-4]. Spray pyrolysis deposition (SPD), used here to prepare ZnO films, consists of spraying a Zn-containing precursor solution onto a heated substrate. The film forms as the solution's atomized aerosol droplets vaporize on the heated substrate leaving behind a dry precipitate for thermal decomposition. SPD has the advantages of set-up easiness vacuum-less, cost-effective, and flexibility over the plasma film deposition methods [5]. Large surface ZnO films can thus be deposited under atmospheric conditions on substrates from low-priced chemicals, while monitoring the preparation process step by step [6]. However, the physical and chemical properties of the films thus prepared depend on the process parameters such as the substrate temperature, the precursor concentration of the starting solution, the gas pressure, the solution flow rate, the deposition time and the nozzle-substrate distance [7-8]. The aim of this work is to study the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by SPD under different substrate temperatures, precursor molarity values and spraying gun nozzle-substrate distances in order to optimize the deposition conditions yielding ZnO films with desired physical properties for particular applications. X-ray diffraction (XRD), transmittance measurements under UV-Visible, ellipsometry and electrical measurements were used to evaluate these properties. The evolution of the properties of the sprayed ZnO films is discussed and correlated to the deposition conditions.

## 2. Experimental Details

### A. Sample preparation

The zinc oxide films were deposited by spraying a solution of zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dissolved in doubly distilled water onto silicon and glass substrates. The substrate temperature was varied between 200 and 500°C and measured via a Chromel-Alumel thermocouple. Precursor concentrations of 0.025M, 0.05M and 0.1M were used. The distance between the substrates and the spray gun nozzle was varied between 20 and 30 cm.

### B. Sample Characterization

The structural properties of films were studied by X-ray diffraction, using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation of wavelength  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . The size  $D$  of the crystallites was calculated from the Scherer's formula [9]. The thickness and the index of refraction were determined from ellipsometric measurements performed on ZnO films deposited onto Si substrates. The transmittance of the layers deposited on glass was measured in the UV-Visible region using a double beam spectrophotometer (Shimadzu 3101PC). The gap energy  $E_g$  of the ZnO films deposited on glass substrates was determined from their transmittance  $T(\lambda)$ . The absorption coefficient  $\alpha(\lambda)$ , in the spectral region of absorption of the light, was deduced from the Beer-Lambert law [10]. According to the Tauc's theory for the direct allowed transitions such as those occurring in the direct gap of ZnO,  $\alpha(h\nu)$  close to the band edge is :

$$\alpha \cdot h\nu = A \sqrt{h\nu - E_g}$$

where  $A$  is a constant of proportionality and  $h\nu$  is the energy of the incidental light photons.  $E_g$  can be estimated by extrapolating to the  $h\nu$ -axis the linear part of the  $(\alpha h\nu)^2$ -

curve. The limit of absorption below  $E_g$  can be described, empirically, by :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{Urb}}\right), h\nu < E_g$$

The  $E_{Urb}$  parameter was determined by the variation of  $\log(\alpha)$  with  $h\nu$ . The electrical properties of the layers were determined using the  $I(V)$  characteristics measured by the two points technique for a coplanar structure with two gold electrodes deposited by pulverization.

**3. Results and Discussion**

*A. Structural Characterization*

X-ray diffractograms of ZnO thin films deposited on glass at various substrate temperatures and a concentration of 0.05M are represented on figure 1. The films are polycrystalline, made of only one hexagonal phase of würtzite type. They show a maximum intensity for the peaks (100), (002) and (101). The (002) peak appears in all the diffractograms and its intensity increases with the temperature.

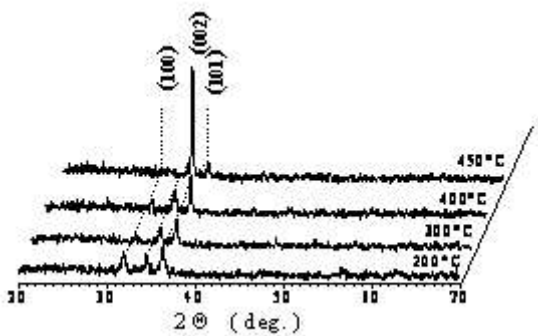


Fig. 1 XRD patterns of ZnO thin films with a molarity of 0.05M deposited by spray pyrolysis for various substrate temperatures.

The domination of this peak, at 450°C, indicates that the growth with the  $c$  axis perpendicular to the substrate is favored. This type of growth is especially important for piezoelectric applications. The orientations (100) and (101), corresponding to  $anc$  axis parallel to the surface, have as a basic plan formed of a mixture of zinc and oxygen atoms of equal numbers, which facilitate the arrangements between these atoms, and consequently requires less energy, and this explains their appearance at low temperature. The preferential orientation (002) is observed at 450°C. This result is critical for piezoelectric applications [11]. Krums et al. have related this preferred orientation in sprayed films to the higher chemical purity of the layers grown at high substrate temperature. It was shown that the chemical purity of the films is controlled by the level of thermal decomposition of metalorganic complex compounds formed in the starting solutions [11-13]. The variations of estimated grains size  $D$  with temperature are represented on figure 2. The size of the grains increases from 27 to 80 nm when the temperature of growth varies from 200 to 450°C. This evolution is normal because the increase in the temperature of deposition or treatment is always accompanied by an increase in the size of the grains whatever the technique of development used [14]. The samples deposited at high temperature grow more slowly, which is equivalent to an annealing of the layer in formation, involving an increase in the size of the grains.

The results obtained here agree well with the works of Chopra and Roth et al. [15-17] that showed that the grains size increase with the films thickness.

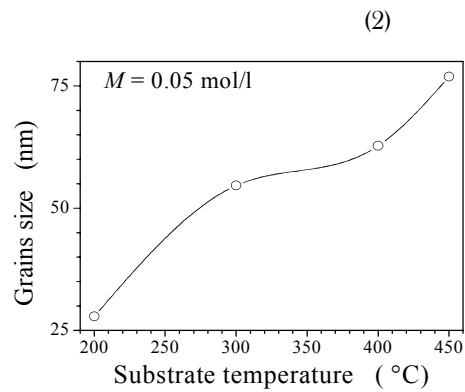


Fig. 2 Variation of the estimated grains size with the substrate temperature.

*B. Optical Characterization*

The transmittance spectra  $T(\lambda)$  of ZnO films deposited on glass are shown on figures 3 and 4. Transmittance strongly depends on the temperature. As mentioned above, at low temperature, the reaction of decomposition of the droplets remains incomplete and the impurities are self incorporated in the material. Consequently, the mass deposited will be more important and, moreover, absorption will be stronger, which explains the low coefficient of transmission and its dependence on the wavelength in the visible region. On the other hand, at 450°C,

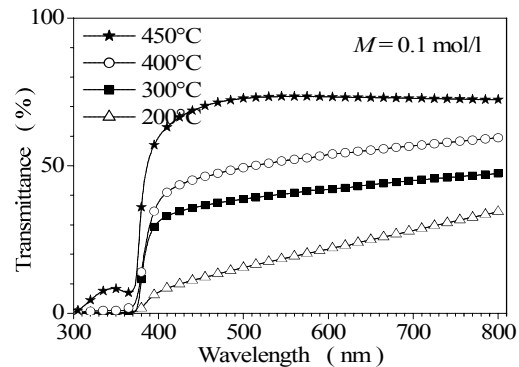


Fig. 3 Variation of the optical transmittance with the wavelength for different temperatures of deposition at 0.1M.

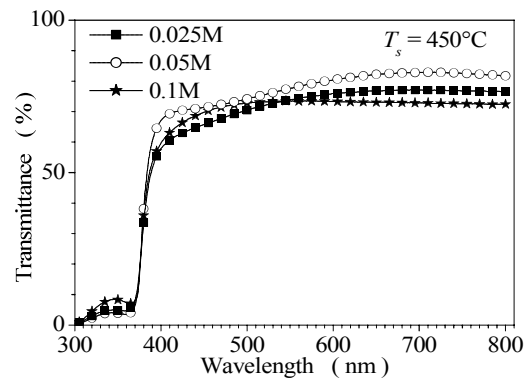


Fig. 4 Variation of the optical transmittance with the wavelength for different molarities at 450°C.

The transmittance is raised and depends slightly on the molarity. This indicates a complete thermal decomposition of the droplets involving the formation of a material close to the stoichiometry, which leads to layers of lower thicknesses. This is in good agreement with the results of Zaouk et al. who showed that at higher temperatures, there is enough energy available for the thermal decomposition, solvent evaporates before the droplets reach the substrate and only the solid precursor reaches the substrate where thermal decomposition occurs [11]. Consequently, the grown material is dense and the obtained films are relatively thin. Moreover the flat nature of the spectrum in the visible indicates that the material does not absorb in this region, which minimizes the thickness effect and thus the dependence on the molarity. That is also a consequence of the disappearance of the impurities following volatilization, at high temperature, of the secondary reaction products. The values found for the coefficient of transmission are about 70 to 85%, which gives the thin ZnO films the character of transparency in the visible region and makes this material a potential candidate for optoelectronic applications.

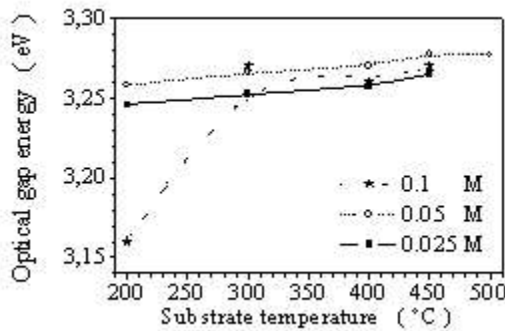


Fig. 5 Variation of the optical gap energy with the temperature of deposition for different molarities .

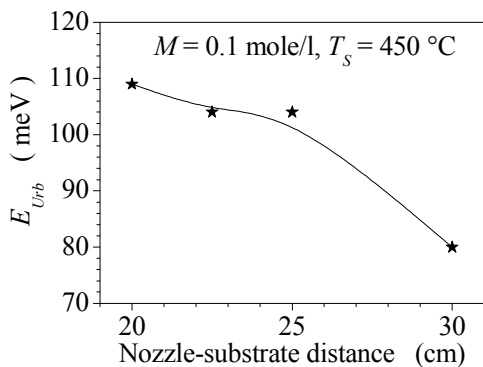


Fig. 6 Variation of the Urbach parameter with the nozzle-substrate distance.

The fundamental absorption region, due to the electronic inter-band transitions in ZnO films, is located in UV. According to (1), the value of the energy of the gap,  $E_g$ , is estimated by extrapolating to the  $h\nu$ -axis the linear part of the  $(\alpha h\nu)^2$ -curve. In figure 5, it can be seen that there is an influence of the conditions of deposition on the gap. In particular, this latter grows with the temperature. The energy of the forbidden band of our layers is approximately 3.3 eV which is lower than the value 3.37 eV of massive

ZnO. Our results are in agreement with the work of Srikantand Lin et al. [18,19]. The increase in  $E_g$  can be correlated to the size of the grains which increases with temperature [14], this makes the value of  $E_g$  tend towards that of the massive ZnO. This point of view is similar to the observation of Ayouchi et al. [20], who had, on the contrary, obtained values of  $E_g$  higher than those of stoichiometric massive ZnO and thus observed a decrease of  $E_g$  with the temperature. This phenomenon was attributed to the reduced grains size in the thin layers of ZnO prepared by this technique and to the oxygen deficiency confirmed by XPS studies [20]. The low value obtained for the optical gap, for the film prepared with a molarity 0.1M at 200°C, is probably due to the incorporation of impurities and to structural defects which can be correlated with measurements of the refractive index. The low value obtained under these conditions indicates that the film is more porous than the others. From the variations of the refractive index with the deposition temperature, for various molarities, values situated between 1.7 and 2.0 are deduced, in agreement with the literature. The reduction of the refractive index with the raise of the concentration, observed, is compatible with the fact that the layer thickness increases with the molarity to the detriment of the density and, consequently, the drop of the index can be correlated to porosity.

It is possible to estimate the disorder existing in the layers by studying the variations of the absorption coefficient [20]. According to (2), the band tail width,  $E_{Urb}$ , is determined by the variations of  $\log(\alpha)$  with  $h\nu$ . The values found for the Urbach energy are comparable with those found by other authors [21]. The decrease in  $E_{Urb}$ , by increasing the deposition temperature or, as can be seen in figure 6, the nozzle-substrate distance, indicates that, under these conditions, the structural disorder and the defects decrease. Indeed, increasing the distance between the substrate and the spraying nozzle makes the layer to be formed at a longer time and, when the temperature is raised enough, that is equivalent to annealing the layer being formed.

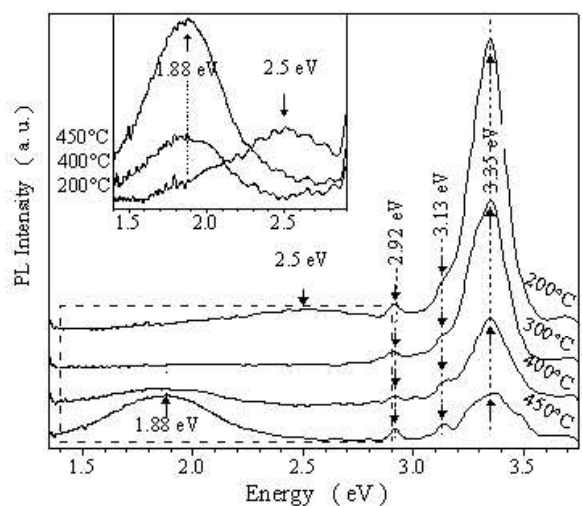


Fig.7. Photoluminescence spectra, at room temperature, of ZnO thin films deposited on Si substrates at different temperatures with a concentration of 0.025M. The inset is a magnification of low energy region (1.4-2.9 eV)

The photoluminescence (PL) was detected in all our ZnO samples and the shape of the spectra depends on the conditions of deposition (Fig. 7). In the ZnO film deposited at 200°C, a green luminescence band appears at about 2.5 eV (clearly seen in the inset of figure 7). It may be attributed to oxygen vacancies [22,23] due to an incomplete reaction when the film is deposited at low temperature. The green-yellow emission bands are usually assigned to one of the donor and acceptor mid-band-gap defect states such as oxygen vacancies, zinc interstitials, zinc vacancies, or antisite defects [24]. In the PL spectra of the samples deposited at 400 and 450°C the green luminescence band quenches and a red luminescence band appears at about 1.88 eV. The band is broad with a FWHM of about 0.5 eV. Its shape is Gaussian and the peak intensity increases with temperature. Even though the origin of red emission bands in ZnO remains an open question, this may be a result of an increase in the concentration of defects caused by oxygen interstitials [25-27]. Another peak seen for all films is located at 3.35 eV. Its intensity decreases with the deposition temperature. The bandgap of ZnO at room temperature found being about 3.3 eV, this suggests that this emission peak is excitonic in nature [28, 29].

with the reverse of the temperature. The behaviour is characteristic of a semiconductor. Fig. 9 shows the variations of  $\sigma$  with the deposition temperature  $T_s$  for various concentrations. At low deposition temperatures the conductivity remains low. This can be correlated to the structure of the films. Indeed, XRD results indicated the presence, at low temperature, of grains of small size. As the grain boundaries reduce the mobility of the carriers and since the conductivity is proportional to this parameter, this explains the low values of the conductivity of the prepared samples at low temperature. However, by increasing the temperature of the substrate beyond 400°C, the quality of films improves and the increase in grains size justifies the raise of the conductivity.

The activation energy informs about the position of the Fermi level  $E_f$  relatively to the bottom of the conduction band  $E_c$ . It is deduced from the measurement of conductivity  $\sigma$  at various temperatures by using (3),  $k_B$  being the Boltzmann constant :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), E_a = E_c - E_f$$

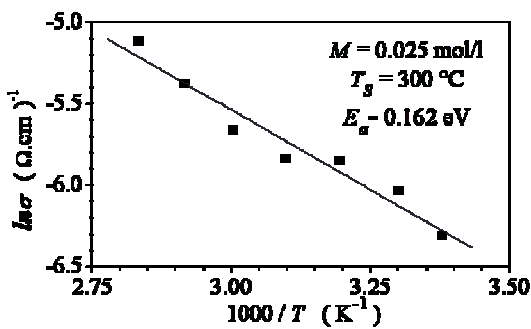


Fig. 8 Variation of the electrical conductivity of the ZnO thin layers with the heating temperature.

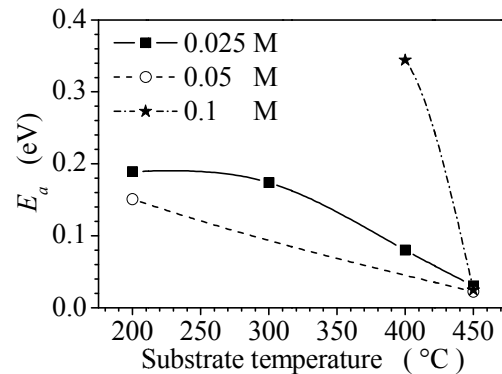


Fig. 10 Variation of the activation energy with the deposition temperature for different molarities.

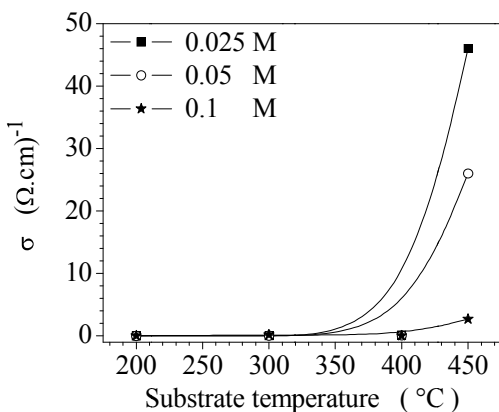


Fig. 9 Variations of the electrical conductivity with the temperature of deposition for various concentrations.

C. Electrical Characterization

The electrical properties of the ZnO thin layers are of a considerable interest, in particular in the photovoltaic applications. Fig. 8 represents the variation of the electric conductivity  $\sigma$  of the ZnO thin films with the heating temperature. It is expressed as a linear decrease of  $\log(\sigma)$

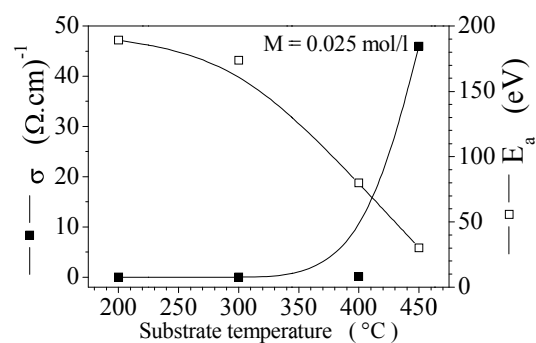


Fig. 11 Variation of the electric conductivity and the activation energy with the deposition temperature.

Fig. 10 shows variations of  $E_a$  with the deposition temperature for different concentrations of the starting solution. The maximum value of the activation energy found with our samples is about 0.35 eV. This value is lower than the half of the found energy gap which is about 3.3 eV. This indicates that the films are n-type semiconductors. This is in agreement with the literature since it is generally known that the ZnO thin layers are

natively n-type. In Fig. 11, it is shown that at given measurement temperature the conductivity increases when the activation energy decreases. This is in agreement with (3) and confirms, again, the semiconducting behavior of the deposited layers.

#### 4. Conclusion

In this work, ZnO thin films were prepared by the spray pyrolysis technique under various experimental conditions. Thus, various substrates (glass and silicon), several temperatures of deposition (from 200 to 500°C), various concentrations of a zinc acetate solution (0.025M, 0.05M and 0.1M) and spraying gun nozzle-substrate distances varying from 20 to 30 cm were used. The deposits were carried out in air. Several series of samples were prepared and their structural, optical and electrical properties studied. The analysis of the results showed that the deposited films characteristics depend on the experimental conditions. The correlation with the properties of the layers made it possible to optimize the parameters of deposition that lead to semiconducting ZnO thin layers having a great transparency. This makes ZnO thin films a serious candidate in optoelectronic applications. The highly orientated films obtained at a temperature of 450°C and a molarity of 0.025M show that **this** simple technique can be effective in piezoelectric applications for the manufacture of cheap ultrasonic oscillators and transducers devices.

#### References

- [1] S.A. Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera, *Journal of Applied Physics* Vol. 83 (4), (1998), 2104-2111.
- [2] B.M. Ataev, W.V. Lundin, V.V. Mamedov, A.M. Bagamadova and E.E. Zavarin, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 211-214.
- [3] A. Elhichou, A. Bougrine, J.L. Bubendorff, J. Ebothe, M. Addou, and M. Troyon *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 607 - 613.
- [4] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, 84(4), (1998), 2287.
- [5] F. Paraguay D and M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, and W. Estrada L., *Superficies y Vacío* 9, (1999) 245-247. Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío.
- [6] S. Roy and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25 (6) (2002), 513-515.
- [7] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helala, S. Bartha, D. Beila, T. HoËchea, H.H. Alify, S.E. Demian, *Materials Science in Semiconductor Processing* 2 (1999), 45-55.
- [8] B.J. Lokhande, M.D. Uplane, *Applied Surface Science* 167 (2000) 243-246.
- [9] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *Thin Solid Films* 426 (2003) 68-77.
- [10] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.
- [11] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar, J. Jabbour, *Microelectronics Journal* 37 (2006) 1276-1279.
- [12] M. Krunks, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 270 (1995) 33-36.
- [13] M. Krunks, E. Mellikov, E. Sork, *Thin Solid Films* 145 (1986) 105-109.
- [14] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, D.U. 1540 (2004).
- [15] M.T. Mohammad, A.A. Hashim and M.H. Al-Maamory, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 382-387.
- [16] K.L. Chopra, S. Major and D.K Panday, *Thin Solid Films*, 102 (1983)1-46.
- [17] O.P. Rath, D.F. William, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 11.
- [18] V.Srikant and D.R.Clarke, *Journal of Applied Physics*, 83 (10), (1998), 5447- 5451.
- [19] S.S. Lin, J.-L. Huang, *Surf. Coat.Technol.*, 185 (2004) 222.
- [20] Ayouchi R., Martin F., Leinen D., Ramos-Barrado J.R., *Journal of Crystal Growth*, 247 (3) (2003), 497-504.
- [21] V. Srikant et D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 81 (1997) 6357.
- [22] R.B. Lauer, *J. Phys. Chem. Solids* 34, (1973) 249-253.
- [23] Y.G. Wang, S.P. Lau, X.H. Zhang, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, H.H. Hng, *Chemical Physics Letters* 375 (2003), 113-118.
- [24] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301, 2005.
- [25] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors" (Dover, New York, 1971).
- [26] Yu.M. Gerbshtein and Ya.M. Zelikin, *Opt. Spectrosc.* 28, 521, 1970.
- [27] W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.* 115, 538 1968.
- [28] M. Suscavage, M. Harris, D. Bliss, P. Yip, S.-Q. Wang, D. Schwall, L. Bouthillette, J. Bailey, M. Callahan, D. C. Look, D. C. Reynolds, R. L. Jones, and C. W. Litton, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G3.40 (1999).
- [29] Ya. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev and D. M. Bagnall, *Applied Physics Letters*, 83 (23) (2003).



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

## Properties of $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ thin films deposited by spray pyrolysis

L. Herissi <sup>a,\*</sup>, L. Hadjeris <sup>a</sup>, M.S. Aida <sup>b</sup>, J. Bougdira <sup>c</sup>

<sup>a</sup> LMSSEF, Oum El Bouaghi University, 04000, Algeria

<sup>b</sup> LCMI, Constantine 1 University, 25000, Algeria

<sup>c</sup> IJL UMR 7198, CNRS, Université de Lorraine, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 March 2015

Received in revised form 17 September 2015

Accepted 17 September 2015

Available online xxx

#### Keywords:

Metal oxides

Thin films

Spray pyrolysis

Lattice constants

Electrical conductivity

Band gap

### ABSTRACT

The main goal of the present work is the study of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  metal oxide thin films to determine their applicability in optoelectronic devices. For this purpose, well adherent films with  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$  and  $1$ , were deposited by spray pyrolysis technique on glass substrates heated at  $400^\circ\text{C}$ . Nickel chloride hexahydrate and zinc acetate dihydrate were used as precursors. Structural, electrical, optical and morphological properties of films have been studied. The obtained results indicate the formation of NiO and ZnO phases mixed in defined proportions for intermediate compositions and the lattice constant of NiO increases with the nominal fraction  $x$  of Zn. The dark electrical conductivity at room temperature varied between  $10^{-9}$  and  $10^{-5} \Omega \text{cm}^{-1}$ . A transmittance in the visible region situated between 50% and 80% was observed. The band-gap changes of the samples are situated between 3.21 eV and 3.74 eV.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The deposition of thin films from solutions such as spray pyrolysis methods, catches the attention of researchers because these methods have several advantages namely: low-cost setup, ability to deposit large area layers, vacuum-less equipments, cost effectiveness, and flexibility over the conventional plasma film deposition methods [1]. This technique is used to deposit several metal oxide films including nickel oxide (NiO) and zinc oxide (ZnO) [1,2].

NiO has been under extensive investigations for decades due to its interesting electronic structure, strongly affected by Ni 3d electrons which are localized in space but spread out over a wide energy range because of strong Coulomb repulsion between them [3–5]. In spite of its partially filled 3d orbitals, NiO has a low electrical conductivity of p-type with a band-gap energy reported to be in the ultraviolet range ( $>3.5$  eV) and has the NaCl crystal structure [5–7].

Recently, deposition of NiO thin films has attracted much attention due to their interesting electrical, magnetic and optical properties leading to a large number of technological applications such as: transparent conducting films, chemical sensors, magnetoresistance sensors, and electrodes in electrochromic smart windows [8–11].

ZnO films have good electro-optical properties suitable for optoelectronic applications. They are potential candidates for transparent front face electrodes and windows on solar cells and on flat panel displays [12]. Their high electromechanical coupling, hexagonal phase stability,

and high piezoelectric constant make them useful in transducers [13]. Also, very sensitive ZnO gas detectors can be achieved by controlling the pore size in films microstructure [14].

Transition metals have many attracting properties and their alloys lead to new interesting features [15–17] which may improve optoelectronic properties. In this context, several authors [5,18–20] have prepared Zn:NiO and Ni:ZnO thin films by sol–gel method, pulsed laser deposition and spray pyrolysis, where their structural, optical, magnetic and electrical properties were characterized. The purpose of this study is to use the fact that the difference between NiO and ZnO structures may increase the porosity making their mixture useful for several applications such as gas sensor [21,22]. Also, NiO is a p-type material while ZnO is an n-type, thereafter, the conductivity type can be controlled by simply varying the nominal fraction  $x$  of Zn by depositing  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films. The conductivity evolves then from p-type with  $x = 0$  towards n-type for  $x = 1$ . The aim of the present work is the preparation by spray pyrolysis technique of NiO, ZnO, and  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  alloys thin films and the study of the influence of the  $x$  values on their structural, electrical, optical and morphological properties.

### 2. Experimental procedure

$(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films were deposited by pneumatic spray pyrolysis technique from nickel chloride hexahydrate and zinc acetate dihydrate dissolved in doubly distilled water. Different values of the nominal fraction of Zn defined by  $x = \text{Zn} / (\text{Ni} + \text{Zn})$  were used (with  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$  and  $1$ ) and controlled through the variation of

\* Corresponding author.

E-mail address: [hlabidi12@gmail.com](mailto:hlabidi12@gmail.com) (L. Herissi).

the solution concentration of precursor source of zinc and nickel separately. The experimental set up was previously described [23]. The layers have been deposited onto chemically cleaned microscopy glass substrates. Solution concentration, nozzle-substrate distance, substrate temperature, and spraying flow rate were kept constant during the whole deposition process at 0.05 mol/l, 30 cm, 400 °C and 9 ml/min, respectively. An estimated deposition time leading to a film thickness of about 0.3 μm was retained. The overall reaction process can be expressed as heat decomposition of nickel chloride hexahydrate or zinc acetate dihydrate to clusters of NiO or ZnO, respectively, in the presence of water and air oxygen [1,2,23].

Well adherent and transparent  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films were obtained. The film thickness was measured with a surface profilometer (Dektak 3st). The film structure was investigated by X-ray diffraction (XRD) using Philips X'Pert system and the Bragg–Bretano configuration ( $\theta$ – $2\theta$ ) operated at 40 kV, 40 mA with a filtered  $\text{Cu}:K_{\alpha}$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) at room temperature. The scanning angle  $2\theta$  is ranged from 20° to 80°. The electrical conductivity of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films was measured using two-point probe, at room temperature, assuming homogenous conduction throughout the film depth. For this purpose two gold electrode stripes spaced by a gap of 1 cm were deposited on the film. The current–voltage characteristics were measured using a Keithley 616 digital electrometer and a stabilized direct current (DC) power supply. The film optical transmittance was recorded in the wavelength range from 300 to 1500 nm using an UV–Vis–NIR double beam spectrophotometer (SHIMADZU UV 3101 PC). Surface roughness of the films was observed by profilometry and atomic force microscopy (A100-AFM).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural properties

The recorded XRD patterns of pure NiO ( $x = 0$ ) and pure ZnO ( $x = 1$ ) films, prepared with two substrate temperatures 400 and 450 °C, are reported in Fig. 1. As can be seen, the structure of ZnO thin film is not altered by the substrate temperature. On the contrary, the NiO film structure is degraded with increasing substrate temperature, according to the noticeable decrease in intensity of the peak located at 37.18° assigned to (111) plane. This decrease in the peak intensity with increasing substrate temperature of NiO films was observed by Kamal et al. It is related to the film thickness reduction caused by the reverse reaction which leads to the formation of amorphous nickel hydroxide at

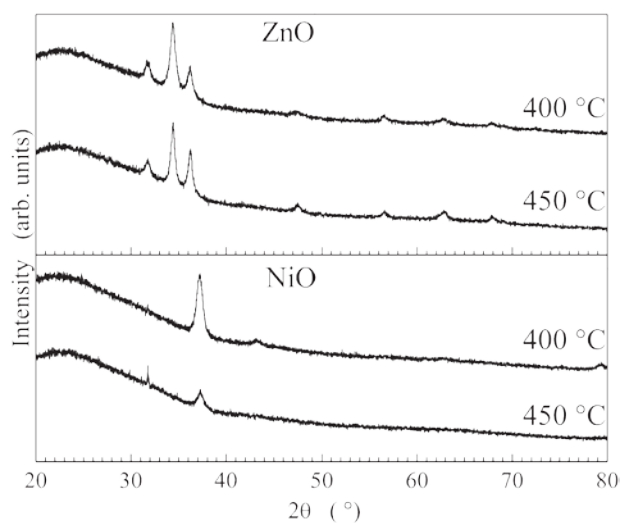


Fig. 1. XRD diffractograms of ZnO and NiO samples prepared at different substrate temperatures.

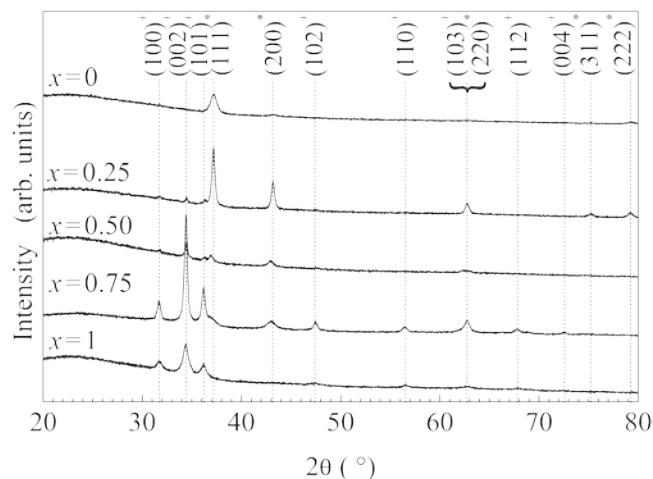


Fig. 2. XRD patterns of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films as deposited on the amorphous substrates at 400 °C and 0.05 M for different  $x$  values.  $(hkl)^+$  for NiO and  $(hkl)^+$  for ZnO.

higher temperature [2]. According to this, we have fixed substrate temperature equal to 400 °C in the following.

Fig. 2 shows the XRD pattern of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films deposited by spray pyrolysis at 400 °C on glass substrates for different  $x$  values. The diffraction patterns indicate that the deposits are polycrystalline. At  $x = 0$ , only the NiO peaks of cubic phase are observed (ASTM 04-0835) and at  $x = 1$ , only the ZnO peaks of hexagonal phase (ASTM 36-1451) are present [24,25]. For intermediate compositions ( $x = 0.25, 0.50$ , and  $0.75$ ) the presence of both NiO and ZnO peaks indicates the formation of NiO and ZnO phases mixed in defined proportions, the relative intensity of the NiO peaks decreasing when the nominal fraction of Zn is increased. This observation is similar to the results obtained by other authors [26–28].

Fig. 3 shows the evolution of average grain size versus the ratio  $x$  in  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  deposited at 400 °C and 0.05 M. We can note that the ZnO grains are larger than NiO ones. This behavior may be due to the difference in energy formation of ZnO and NiO. The formation enthalpy of ZnO ( $\Delta H_f = -350.9 \text{ kJ/mol}$ ) being less than that of NiO ( $\Delta H_f = -239.9 \text{ kJ/mol}$ ), the NiO formation is less favorable than the ZnO formation [29]. In addition to that, the ZnO and NiO crystallite size in mixture compound decreases when the nominal fraction of Zn increases in the precursor solution. This suggests that the growth of ZnO crystallites is easier in NiO matrix than in ZnO one. This is more consistent with the higher value of bulk modulus of NiO than that of ZnO. This parameter can be determined if we examine the relation

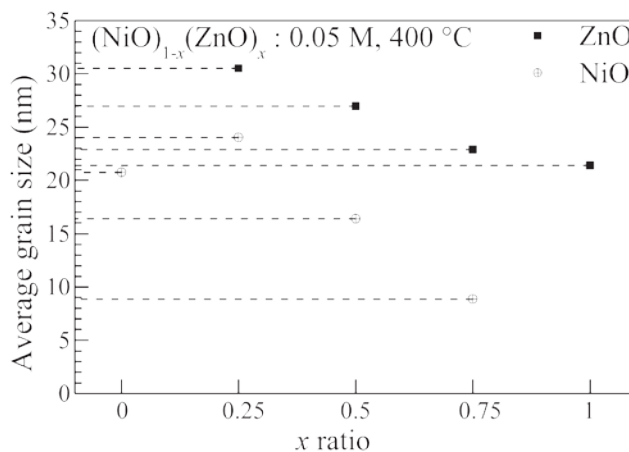


Fig. 3. Evolution of average grain size versus the ratio  $x$  in  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films deposited at 400 °C and 0.05 M.

(1), where the bulk modulus  $B(T, P)$  depends both on the crystal structure and the elastic constants [9,12,19]:

$$B(T, P) \equiv -V_0 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \begin{cases} \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33} - c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}} & (hcp) \\ \frac{(c_{11} + 2c_{12})}{3} & (fcc) \end{cases} \quad (1)$$

We can deduce the following bulk modulus values by using the elastic constants values ( $c_{11} = 209.7, c_{12} = 121.1, c_{13} = 105.1, c_{33} = 210.9, c_{44} = 43$  GPa for ZnO [30], and  $c_{11} = 450, c_{12} = 163, c_{44} = 163$  GPa for NiO [31]):

$$\begin{cases} B_{ZnO} = 143 \text{ GPa} \\ B_{NiO} = 258 \text{ GPa} \end{cases} \quad (2)$$

One can see from Fig. 3 that the NiO grain size decreases when the nominal fraction of Zn increases. The effect of the compression being the volume reduction and because  $B_{NiO}$  is greater than  $B_{ZnO}$ , this means that it is more difficult to compress NiO than ZnO. This situation is more favorable to the growth of ZnO grains at the expense of NiO grains which are fragmented and have small-size.

The lattice constants ( $a$  and  $c$ ) for both ZnO and NiO phases were calculated using Eq. (3) in the case of the hexagonal structure [32], and Eq. (4) for the cubic structure [33]:

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

The interplanar spacing “ $d_{hkl}$ ” was determined by the Bragg’s law [34,35]:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (5)$$

$a_{ZnO}$  and  $c_{ZnO}$  values were deduced from (100) and (002) reflection peaks, respectively, while average  $a_{NiO}$  value was evaluated from (111) and (200) peaks using Eq. (6).

$$\begin{cases} a_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{100}} \\ c_{ZnO} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \\ a_{NiO} = \frac{\lambda(\sqrt{3} \sin \theta_{111} + 2 \sin \theta_{200})}{8\sqrt{3} \sin \theta_{111} \cdot \sin \theta_{200}} \end{cases} \quad (6)$$

Fig. 4 shows the evolution of the lattice constants in  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  films deposited at 400 °C and 0.05 M for different  $x$  values. The variation in  $a_{NiO}$  is situated between 4.18 Å and 4.22 Å ( $\Delta a_{NiO} \approx 0.04$  Å) which is greater than the variation in  $a_{ZnO}$  and  $c_{ZnO}$ . This can be related to the difference of 0.05 Å in ionic radius of Ni and Zn ( $r_{Ni}^{2+} = 0.69$  Å and  $r_{Zn}^{2+} = 0.74$  Å). The larger variation of the lattice constants in NiO and the reduction of NiO crystallite size by comparison with ZnO is in good agreement with Fiévet et al. [36] who found that the lattice constant increased when the crystallites became small and also with Park et al. who found that the lattice constant  $a_{NiO}$  in  $Ni_{1-x}Zn_xO$  increased linearly with the nominal fraction of Zn [5].

### 3.2. Electrical conductivity

The dark electrical conductivity of the  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  films was measured using the conventional two-point probe. The current–voltage characteristics revealed a linear relation indicating an ohmicity of the electrical contacts. Fig. 5 shows the variation of the electrical conductivity ( $\sigma$ ) of

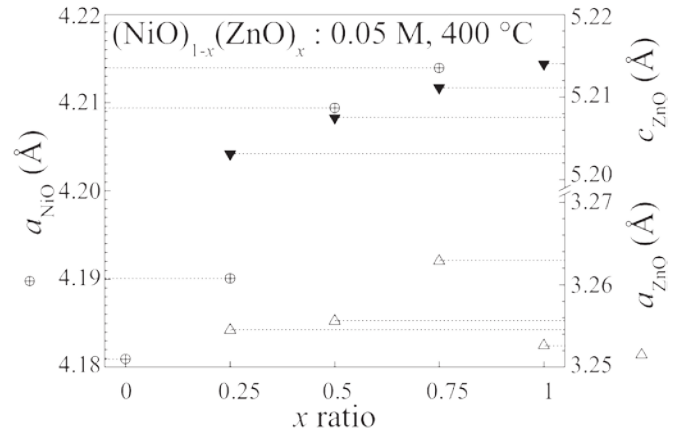


Fig. 4. Evolution of lattice constants versus the ratio  $x$  in  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  films deposited at 400 °C and 0.05 M.

$(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  samples formed at different  $x$  values. As can be seen, the conductivity increases noticeably by three orders of decades ( $10^{-9}$ – $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) with increasing the nominal fraction of Zn. On the one hand, we note that NiO is a p-type material and has a low conductivity [5–7,18,37], while ZnO is a n-type and has a high conductivity [23,38] due to the difference in hole and electron mobilities. Thereafter, the conductivity type of the deposited  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  films can be controlled by simply varying the nominal fraction  $x$ . The conductivity evolves then from p-type with  $x = 0$  towards n-type for  $x = 1$ .

On the other hand, as mentioned in §3.1, the presence of small crystallites, when  $x \neq 1$ , increases the grain boundaries which leads to a decrease in mobility and the degradation of the conductivity [39].

### 3.3. Optical and morphological properties

Spectral transmittance of  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  films deposited by spray pyrolysis technique onto glass substrates at 400 °C and 0.05 M are shown in Fig. 6. The front edges of the curves represent the intrinsic absorption. The obtained films exhibit high transparency in the visible–NIR spectral region. The transmittance of ZnO ( $x = 1$ ) is high while the transmittance for  $x \neq 1$  is low between 400 and 600 nm due to the light scattering caused by the surface roughness [40]. This is consistent with AFM images, presented in Fig. 7, of the different samples of  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  which show that the maximum depth ( $\delta Z = 194$  nm) is minimum for  $x = 1$  (ZnO) corresponding to the maximum of transmittance. For  $x = 0$  (NiO) and  $x = 0.75$ , the values of  $Z$  are almost the same ( $\delta Z = 280$  nm and  $\delta Z = 303$  nm, respectively) so the

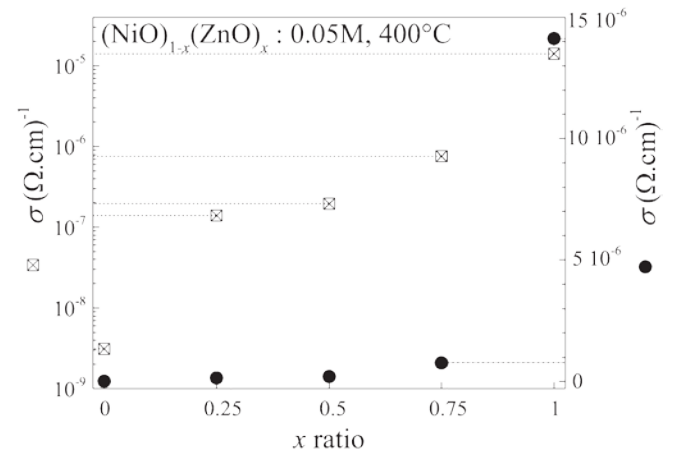


Fig. 5. Variation of electrical conductivity (linear and logarithmic scales) versus the ratio  $x$  in  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  films deposited at 400 °C and 0.05 M.

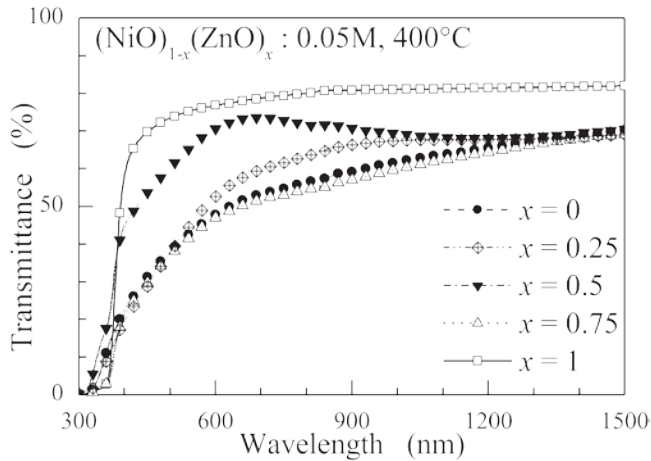


Fig. 6. Spectral variation of transmittance for  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films prepared at 400 °C and 0.05 M for different  $x$  values.

transmittance spectra are almost identical. For  $x = 0.5$ , the sample has a non-uniform thickness leading to a maximum depth ( $\delta Z = 602 \text{ nm}$ ) giving a higher transmittance and an XRD pattern with low intensity peaks (Fig. 2).

From these spectra we deduced the values of the optical energy gaps using Tauc's formula for direct band semiconductors [41]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (7)$$

where  $A$  is a constant depending on the electron–hole mobility [28,42, 43]. From  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  plot (Fig. 8),  $E_g$  is obtained when  $\alpha h\nu = 0$ .  $a$  is the absorption coefficient deduced from the measured transmittance  $T(\lambda)$  using Beer–Lambert law [23]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (8)$$

where  $d$  is the film thickness.

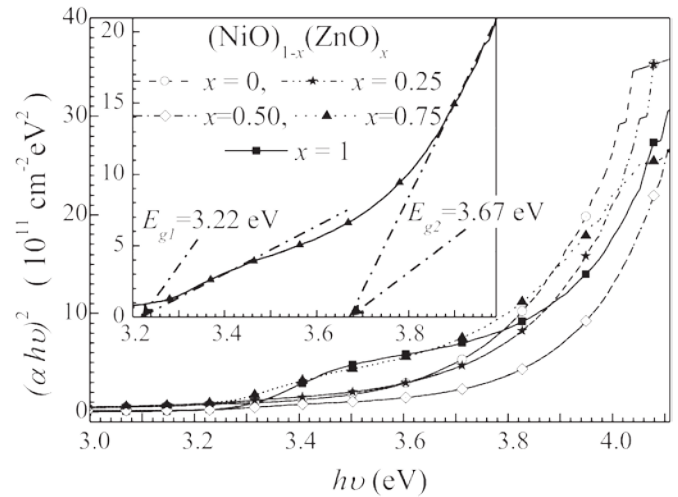


Fig. 8. The dependence of  $(\alpha h\nu)^2$  on the incident photon energy ( $h\nu$ ) for  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films prepared at 400 °C and 0.05 M.

The optical band gap energies of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  samples formed at different  $x$  values are summarized in Table 1. The values found are located between 3.3 eV for ZnO ( $x = 1$ ) and 3.7 eV for NiO ( $x = 0$ ). For  $(0 < x < 1)$ , there are two gap values, indicating the presence of two phases of ZnO and NiO as suggested by XRD analysis.

#### 4. Conclusions

Well adherent  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films have been prepared by pneumatic spray pyrolysis technique on glass substrates from zinc acetate and nickel chloride solutions at 0.05 mol/l and 400 °C. The obtained results indicate that the films have surface roughness and their properties can be controlled through the nominal fraction of Zn. The XRD patterns indicate that the films are polycrystalline and show the presence of only one phase of NiO or ZnO when  $x = 0$  or 1, respectively. For intermediate compositions ( $x = 0.25, 0.50$  and  $0.75$ ), the  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films are composed of two phases mixed in defined proportions. The optical

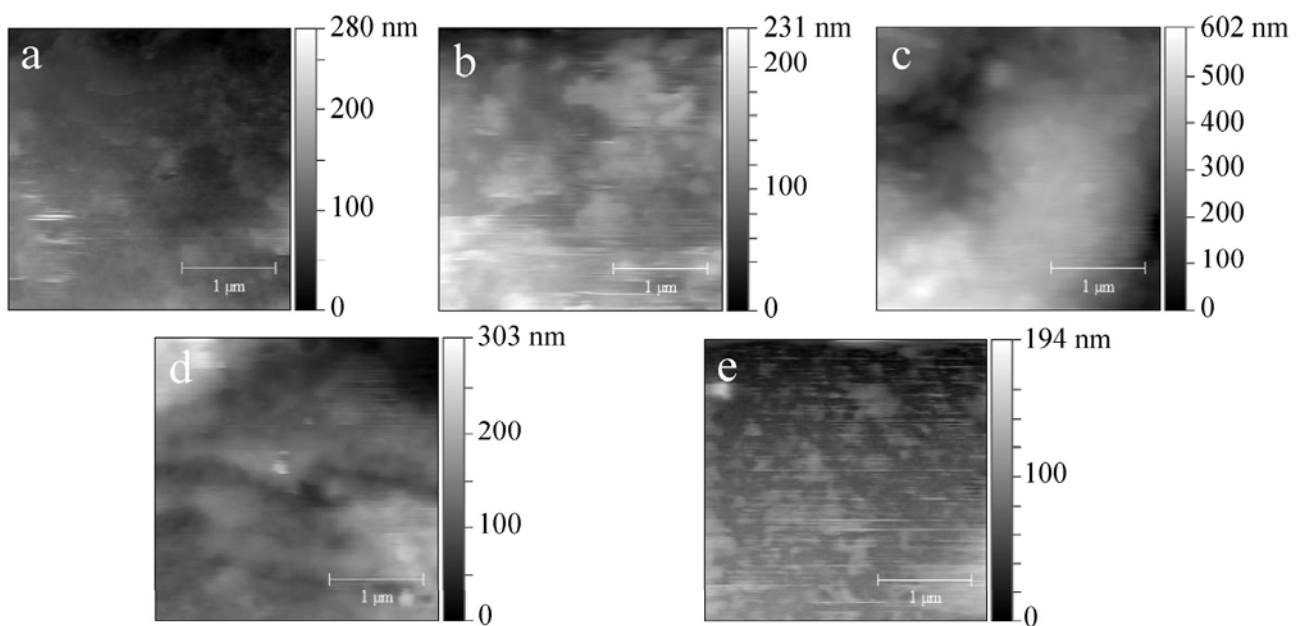


Fig. 7. AFM 2D images of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films with different  $x$  values (a:  $x = 0$ , b:  $x = 0.25$ , c:  $x = 0.50$ , d:  $x = 0.75$ , and e:  $x = 1$ ).

**Table 1**  
Optical band gap energies of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  samples formed at different  $x$  values.

$x$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$E_{g1}$ (eV)	/	3.21	3.21	3.22	3.29
$E_{g2}$ (eV)	3.65	3.74	3.71	3.67	/

transmittance and electrical conductivity increase with the nominal fraction of Zn.

### Acknowledgments

The authors would like to thank the members of LCAM-OEB laboratory for their help in achieving the AFM images.

### References

- [1] L. Hadjeris, L. Herissi, M. Benbouzid, N. Attaf, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, M.S. Aida, J. Bougdira, A. Mahdjoub, Structural, optical and electrical characterization of transparent and semiconducting ZnO thin films grown by spray pyrolysis, *Alger. J. Adv. Mater.* 4 (2008) 9–12.
- [2] H. Kamal, E.K. Elmaghaby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 424–434.
- [3] W. Nolting, L. Haurert, G. Borstel, Temperature-dependent electronic structure and magnetic behavior of Mott insulators, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4426–4445.
- [4] O. Bengone, M. Alouani, P.B. Ochl, J. Hugel, Implementation of the projector augmented-wave LDA + U method: application to the electronic structure of NiO, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 16392–16401.
- [5] Y.R. Park, K.J. Kim, Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  thin films, *J. Cryst. Growth* 258 (2003) 380–384.
- [6] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Characterization of sputtered NiO thin films, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 138–142.
- [7] Y.-M. Lee, C.-H. Lai, Preparation and characterization of solid n-TiO<sub>2</sub>/p-NiO heterojunction electrodes for all-solid-state dye-sensitized solar cells, *Solid State Electron.* 53 (2009) 1116–1125.
- [8] A. Surca, B. Orel, B. Pihlar, Characterization of redox states of Ni(La)-hydroxide films prepared via the sol-gel route by ex-situ IR spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 38–49.
- [9] D.G. Hwang, S.S. Lee, C.M. Park, Effect of roughness slope on exchange biasing in NiO spin valves, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2162–2164.
- [10] K.S. Ahn, Y.C. Nah, Y.E. Sung, The effect of RF power on the electrochromic response time of sputter-deposited Ni oxide films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2) (2002) L533–L535.
- [11] C.M. Lampert, C.G. Granqvist, Large-area chromogenics: materials and devices for transmittance control, *SPIE Ins. Adv. Technol.*, IS 4, 1990.
- [12] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *J. Appl. Phys.* 83 (4) (1998) 2104–2111.
- [13] A. Elhichou, A. Bougrine, J.L. Bubendorff, J. Ebothe, M. Addou, M. Troyon, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 607–613.
- [14] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 84 (4) (1998) 2287–2294.
- [15] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science* 287 (2000) 1019–1022.
- [16] X.M. Cheng, C.L. Chien, Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7876–7878.
- [17] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 79 (7) (2001) 988–990.
- [18] R. Noonuruk, W. Techitdheera, W. Pecharapa, Characterization and ozone-induced coloration of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2769–2775.
- [19] S. Thota, L.M. Kukreja, J. Kumar, Ferromagnetic ordering in pulsed laser deposited  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}/\text{ZnO}$  bilayer thin films, *Thin Solid Films* 517 (2008) 750–754.
- [20] V. Sharma, P. Kumar, J. Shrivastava, A. Solanki, V.R. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cr}$ ) thin films for efficient photoelectrochemical splitting of water under UV irradiation, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 4280–4290.
- [21] C.A. Canbay, A. Aydogdu, Microstructure, electrical and optical characterization of ZnO-NiO-SiO<sub>2</sub> nanocomposite synthesized by sol-gel technique, *Turk. J. Sci. Technol.* 4 (2) (2009) 121–126.
- [22] C.H. Kwon, H.K. Hong, D.H. Yun, K. Lee, S.T. Kim, Y.H. Roh, B.H. Lee, Thick film zinc-oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems, *Sensors Actuators B Chem.* 25 (1995) 610–613.
- [23] L. Hadjeris, L. Herissi, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, J. Bougdira, N. Attaf, M.S. Aida, Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 035006–6.
- [24] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernède, Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5814–5821.
- [25] M. Garcia-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process, *Opt. Mater.* 22 (2003) 345–351.
- [26] G. Santana, A.M. Acevedo, O. Vigil, F. Cruz, G.C. Puente, L. Vaillant, Structural and optical properties of  $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$  thin films obtained by spray pyrolysis, *Superf. Vacío* 9 (1999) 300–302.
- [27] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999) 45–55.
- [28] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín, The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1942–1949.
- [29] J.-H. Lim, K.-K. Kim, D.-K. Hwang, H.-S. Kim, J.-Y. Oh, S.-J. Park, Formation and effect of thermal annealing for low-resistance Ni/Au ohmic contact to phosphorous-doped p-type ZnO, *J. Electrochem. Soc.* 152 (3) (2005) G179–G181.
- [30] G.J. Hanna, S.T. Teklemichael, M.D. McCluskey, L. Bergman, J. Huso, Equations of state for ZnO and MgZnO by high pressure x-ray diffraction, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 073511–073515.
- [31] M.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt, E. Aprà, Ab initio study of MnO and NiO, *Phys. Rev. B* 50 (8) (1994) 5041–5054.
- [32] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 256–6 (2009) 1807–1811.
- [33] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, Some physical properties of copper oxide films: the effect of substrate temperature, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 351–358.
- [34] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, A. Amara, M. Guerioune, J.C. Bernède, H. Bendjfal, Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP), *Superlattices Microstruct.* 52 (2012) 594–604.
- [35] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Effect of film thickness on structural and electrical properties of sputter-deposited nickel oxide films, *Mater. Trans.* 46 (4) (2005) 872–879.
- [36] F. Fiévet, P. Germi, F. de Bergevin, M. Figlarz, Lattice parameter, microstrains and non-stoichiometry in NiO. Comparison between mosaic microcrystals and quasi-perfect single microcrystals, *J. Appl. Crystallogr.* 12 (1979) 387–394.
- [37] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 50 (2005) 52–105.
- [38] S.Y. Myong, K.S. Lim, Improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H<sub>2</sub> post-treatment, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86 (1) (2005) 105–112.
- [39] J.-H. Lee, B.-O. Park, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94–99.
- [40] S.S. Shinde, P.S. Patil, R.S. Gaikwad, R.S. Mane, B.N. Pawar, K.Y. Rajpure, Influences in high quality zinc oxide films and their photoelectrochemical performance, *J. Alloys Compd.* 503 (2010) 416–421.
- [41] J. Tauc, A. Menthe, States in the gap, *J. Non-Cryst. Solids* 8 (10) (1972) 569–585.
- [42] G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Transparent and conductive ZnO: Al thin films prepared by sol-gel dip-coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (6) (2004) 1009–1013.
- [43] P.K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 035102–035106.

## تحضير وتشخيص شرائح رقيقة من أكاسيد المعادن مخصصة للتطبيقات الالكتروضوئية

### ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تحضير بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري شرائح رقيقة من أكاسيد المعادن  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  ثم دراسة تأثير قيم  $x$  على خصائصها البنيوية، المرفولوجية، الضوئية و الكهربائية لتحديد إمكانية تطبيقها في الأجهزة الالكتروضوئية. لهذا الغرض، حُضرت هذه الشرائح على ركائز من الزجاج و السيليسيوم بإختلاف قيم  $x$  (0، 0.25، 0.50، 0.75 و 1). استعملنا كلوريد النيكل هيكسا هيدرات و خلاصات الزنك ثنائي الهيدرات مذابان في ماء مقطر مرتين كمصدر لتحضير هذه الشرائح. التركيز المولي للمحلول، المسافة بين مصدر خروج المحلول و الركيزة، درجة حرارة الركيزة، معدل التدفق للمحلول و زمن الترسيب بقيت ثابتة خلال عملية الترسيب عند 0.05 مول/لتر، 30 سم، 400 درجة مئوية، 9 مل/دقيقة، و 5 دقائق، على الترتيب. النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن هذه الأفلام ملتصقة جيدا مع الركيزة، لها سطح خشن و يمكن التحكم في خصائصها عن طريق تغيير قيمة  $x$ .

الأفلام  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  تتكون من طورين بنيويين مختلطين معا من أكسيد النيكل و أكسيد الزنك بنسب معينة مع ملاحظة تزايد ثابت الشبكة لأكسيد النيكل مع زيادة قيمة التركيز الذري للزنك ( $x$ ). الفرق بين بنية أكسيد النيكل و أكسيد الزنك يزيد من المسامية في الفيلم و هكذا تكون مفيدة في بعض التطبيقات مثل أجهزة الاستشعار للغاز.

نسبة الشفافية للضوء المرئي تزيد مع زيادة نسبة  $x$  وتكون بين 60% و 80%. العصابة الممنوعة تقع بين 3.3 إلكترون فولت (لأكسيد الزنك النقي) و 3.65 إلكترون فولت (لأكسيد النيكل النقي)، أما بالنسبة للمركبات الوسطية، وجدنا عصابتين ممنوعتين وهذا يؤكد وجود طورين مختلفين (أكسيد الزنك و أكسيد النيكل).

الناقلية الكهربائية تتزايد مع زيادة قيمة  $x$  و تتغير ما بين  $10^{-9}$  و  $10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  في درجة حرارة الغرفة. الزيادة في الناقلية الكهربائية مع درجة الحرارة أثناء القياس بينت أن جميع الشرائح المحضرة هي أنصاف النواقل. تظهر النتائج أيضا أنه يمكن التحكم ببساطة في نوعية الناقلية ( $p$  أو  $n$ ) عن طريق تغيير قيم  $x$ . وهذا هو هدفنا بالضبط.

**كلمات دالة:** شرائح رقيقة من أكاسيد المعادن، الرش بالانحلال الحراري، ثابت الشبكة، المسامية،

الخصائص الضوئية، الناقلية الكهربائية.

# Elaboration and characterization of metal oxide thin films intended for optoelectronic applications

## Abstract :

The aim of the present work is the preparation by spray pyrolysis technique of metal oxides  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films and then the study of the influence of  $x$  values on their structural, morphological, optical and electrical properties to determine their applicability in optoelectronic devices. For this purpose, The films were deposited on glass and silicon substrates with  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1$ . Nickel chloride hexahydrate and zinc acetate dihydrate were used as precursors dissolved in doubly distilled water. Molar solution concentration, nozzle-substrate distance, substrate temperature, spraying flow rate, and deposition time were kept constant during the whole deposition process at  $0.05 \text{ mol/l}$ ,  $30 \text{ cm}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $9 \text{ ml/min}$ , and  $5 \text{ min}$ , respectively. The results obtained show that these films are well adherent, their surface roughness and their properties can be controlled by  $x$  ratio.

$(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  films are composed of two phases of NiO and ZnO mixed in defined proportions and the lattice constant of NiO increases with the nominal fraction  $x$  of Zn. The difference between NiO and ZnO structures enhances the porosity in the film which can be useful in applications such as gas sensor.

The obtained films transparency increases with the  $x$  ratio and is situated between  $60$  and  $80\%$  in the visible region. The optical gap values are located between  $3.3 \text{ eV}$  (for pure ZnO) and  $3.65 \text{ eV}$  (for pure NiO). For intermediate compositions, we found two optical gap values consistent with the existence of both ZnO and NiO phases.

The electrical conductivity increases with the  $x$  ratio and varies between  $10^{-9}$  and  $10^{-5} (\Omega.\text{cm})^{-1}$  at the ambient temperature. Its increase with measurement temperature indicates that all samples deposited samples are semiconductors. The results show also that we can control the conductivity type (p or n) by simply varying the parameter  $x$ . which is precisely our objective.

**Keywords :** Metal oxide thin films; Spray Pyrolysis; Lattice constants; Porosity; Optical properties; Electrical conductivity.

# **Élaboration et caractérisations de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques**

## **Résumé :**

Le but de ce travail est la préparation par la technique de spray pyrolyse de couches minces d'oxydes métalliques de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  puis l'étude de l'influence des valeurs de  $x$  sur leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques, et électriques afin de déterminer leur applicabilité dans des dispositifs optoélectroniques. A cet effet, les films ont été déposés sur des substrats en verre et en silicium avec  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$ . Le chlorure de nickel hexahydraté et l'acétate de zinc dihydraté ont été utilisés comme précurseurs dissouts dans l'eau bidistillée. La concentration molaire de la solution, la distance bec-substrat, la température du substrat, le débit de pulvérisation et le temps de dépôt ont été maintenus constants durant tout le processus de dépôt à  $0.05 \text{ M}$ ,  $30 \text{ cm}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $9 \text{ ml / min}$ , et  $5 \text{ min}$ , respectivement. Les résultats obtenus montrent que ces films sont bien adhérents, leur rugosité de surface et leurs propriétés peuvent être contrôlées par le rapport  $x$ .

Les films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  sont composés de deux phases NiO et ZnO mélangées dans des proportions définies et la constante de réseau de NiO augmente avec fraction nominale  $x$  de Zn. La différence entre les structures de NiO et de ZnO augmente la porosité dans le film et peut être utile dans des applications telles que les capteurs de gaz.

La transparence des couches obtenues augmente avec le rapport  $x$  et se situe entre  $60$  et  $80 \%$  dans le visible. Les valeurs du gap optique sont situées entre  $3.3 \text{ eV}$  (pour ZnO pur) et  $3.65 \text{ eV}$  (pour NiO pur). Pour des compositions intermédiaires, nous avons trouvé deux valeurs de gap optique compatibles avec l'existence des deux phases ZnO et NiO.

La conductivité électrique augmente avec le rapport  $x$  et varie entre  $10^{-9}$  et  $10^{-5} (\Omega.\text{cm})^{-1}$  à la température ambiante. Son augmentation avec la température de chauffage indique que tous les échantillons déposés sont semiconducteurs. Les résultats montrent aussi qu'on peut contrôler le type de conductivité (p ou n) en faisant simplement varier le paramètre  $x$ . ce qui est précisément notre objectif.

**Mots-clés :** Couches minces d'oxydes métalliques; Spray pyrolyse; Constante de réseau; Porosité; Propriétés optiques; Conductivité électrique.