



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Kasdi Merbah - OUARGLA



Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de Physique

Thèse
Présentée pour obtenir le Diplôme de
Doctorat de Sciences en Physique
Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Présentée par :

GHARBI Brahim

THEME

**Elaboration et caractérisation de films minces d'oxydes
transparents conducteurs (TCO)**

Soutenue publiquement le : Jeudi 29/09/2022

Devant le jury composé de :

Mr. BOUKRAA Aomar	Professeur	Président	Univ. Ouargla
Mr. GHERIANI Rachid	Professeur	Directeur de la thèse	Univ. Ouargla
Mr. TAABOUCHE Adel	MCA	Co-Encadreur	Univ. Ouargla
Mr. LAKEL Saïd	Professeur	Examineur	Univ. Biskra
Mr. DAOUDI Bahmed	Professeur	Examineur	Univ. Ghardaïa
Mr. MAHBOUB M. Sadok	Professeur	Examineur	Univ. Eloued
Mr. BENTOUILA Omar	MCA	Invité	Univ. Ouargla

Année Universitaire : 2021-2022

Dédicaces

*A ma mère, pour tous ses sacrifices, son amour, sa
tendresse et son soutien tout au long de mes
études,*

A mon père, que Dieu lui fasse miséricorde

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements
permanents, et leur soutien moral,*

*A mes chers frères pour leur appui et leur
encouragement,*

*A toute ma famille pour son soutien tout au long
de mon parcours universitaire,*

*Que ce travail soit l'accomplissement de leurs
vœux tant allégués et le fruit de leur-soutien
infaillible,*

*A tous mes professeurs qui m'ont inculqué de
nobles valeurs,*

*Merci à tous mes amis et proches
d'être toujours là pour moi.*

Gharbi Brahim

Remerciements

Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser cette thèse au sein du Laboratoire *LRPPS (Laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces)*. Cette thèse m'a permis de collaborer avec plusieurs collègues qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans les meilleures conditions et pour lesquels j'exprime mes remerciements les plus sincères.

En premier lieu, je remercie mon **Dieu**, pour sa clémence et sa miséricorde, de m'avoir donné la force, le courage, la volonté et la patience pour pouvoir réaliser ce travail.

Je tiens d'abord à remercier le directeur de cette thèse **Monsieur GHERIANI Rachid**, Professeur à l'Université Kasdi Merbah de Ouargla qui m'a fait l'honneur d'avoir encadré et accompagné ce travail avec une grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables. Sa présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.

J'adresse mes sincères remerciements à **Monsieur TAABOUCHE Adel**, Maître de conférences classe (A) à l'Université de Ouargla et chercheur au sein du Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 pour avoir suivi de près mon travail de thèse avec sérénité, rigueur scientifique et ses précieux conseils, ainsi que pour l'élaboration de quelques échantillons et les caractérisations physiques réalisées au niveau du Laboratoire LCMI. Je le remercie également pour la confiance et la compréhension qu'il a toujours manifestées à mon égard. Si ce travail est mené à terme, c'est grâce à son aide et soutien. Qu'il soit assuré de ma profonde estime et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également à **Monsieur BOUKRAA Aomar**, Professeur à l'Université Kasdi Merbah de Ouargla d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Aux membres examinateurs : **Monsieur LAKEL Saïd** ; Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, **Monsieur DAOUDI Bahmed** ; Professeur à l'Université de Ghardaïa, **Monsieur MAHBOUB Mohamed Sadok**, Professeur à l'université **Hamma Lakhder - El-Oued**; **Monsieur BENTOUILA Omar** ; Maître de conférences classe (A) à l'Université Kasdi Merbah – Ouargla d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Je remercie en particulier ma collègue **Mademoiselle BRELLA Maroua** pour sa générosité et sa gentillesse et pour sa contribution à l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements vont aussi au Directeur et aux chercheurs du **Laboratoire Couche Minces et Interfaces (LCMI)** de l'Université Frères Mentouri Constantine 1 pour leur collaboration fructueuse.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants, chercheurs et étudiants avec qui j'ai eu le plaisir de travailler tout au long de la période de préparation de cette thèse.

Table des Matières

List des figures	I
List des Tableaux	IV
Introduction Générale	1
Chapitre I Généralités sur les oxydes transparents conducteurs (TCO)	3
I.2. Propriétés des TCO	3
I.2.1. Les propriétés optiques	6
I.2.2. Les propriétés électriques	8
I.2.2.1. Conductivité	8
a) Dopage n	9
b) Dopage p	10
I.2.3. Mobilité	10
I.3. Oxyde de Zinc	13
I.3.1. Propriétés structurales et cristallographiques	13
I.3.2. Propriétés électroniques	15
I.3.3. Propriétés électriques	16
I.3.4. Propriétés optiques	17
I.4. Oxyde de nickel	17
I.4.1 Propriété structurales et cristallographiques	17
I.4.2. Propriétés électroniques.....	19
I.4.3. Propriétés électriques	20
I.4.4. Propriétés optiques	20
I.5. Les applications de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel	21
I.5.1. Capteurs de gaz	21
I.5.2. Cellules solaires	22
I.6. Composés des TCO	23
I.6.1. L'hétérojonction	23
I.6.1.1. Définition	23
I.6.1.2. Les différents types d'hétérojonctions	24
I.6.1.3. L'hétérojonction à l'équilibre	24
I.6.1.4. Mécanismes de passage du courant dans l'hétérojonction	25
Référence	26

Table des Matières

Chapitre II	Elaboration et méthodes de caractérisation	32
II.1	Introduction (Méthodes générales de dépôt des couches minces)	33
II.1.1.	Dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D)	34
II.1.2	Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	35
II.1.2.1.	L'évaporation thermique	35
II.1.2.2.	Les dépôts par laser pulsé ou ablation laser	35
II.1.2.3.	L'ion plating	36
II.1.2.4.	L'épitaxie en jets moléculaires	36
II.1.2.5.	La pulvérisation cathodique	36
II.1.2.5.a	Historique	36
	*Les plasmas	37
	*Les électrons	37
	*Les ions	37
	*Les fragments moléculaires, ou radicaux libres	38
	*Les photons	38
II.1.2.5.b	Description générale	38
II.1.2.6.	La méthode de Sol-Gel	39
	*Généralités	39
	◆ Voie inorganique ou colloïdale	40
	◆ Voie métallo-organique ou polymérique	40
II.1.2.7	Spray pyrolysis	40
II.2	Description du dispositif	41
II.3	Techniques des caractérisations	42
II.3.1	Caractérisation structurale	42
II.3.1.a	Diffraction de rayons X (DRX)	42
	*Principe de l'analyse par DRX.	42
❖	Détermination de la taille des cristallites	43
❖	Fiche JCPDS de la phase ZnO	44
❖	Fiche JCPDS de la phase NiO	45
II.3.1.b	La spectroscopie Raman	46
❖	Principe de la spectroscopie Raman.	47
II.3.2	Caractérisation optique	48
II.3.2.1	Spectroscopie UV- Visible	48
	*Détermination du coefficient d'absorption	49

Table des Matières

II.3.2.2 Spectroscopie des lignes noires (m-lines): coupleur à prisme	49
II.4 Étapes de dépôt d'une couche mince	52
❖ La source	53
❖ Transport	53
❖ Croissance de la couche déposée sur le substrat	53
❖ Analyse	53
II.5 Préparation des solutions	53
Acétate de zinc	54
Nitrate de nickel	55
II.6 Préparation des substrats	55
Références	58
Chapitre III Résultats et discussions	59
III.1 Introduction	60
III.2 Nanocomposite NiO-ZnO (ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO)	60
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X.	60
*Taille des grains et Micro-contraintes	61
III.2.2 Analyse par spectroscopie Raman.	62
III.2.3 Caractérisation par spectroscopie des lignes noires (m-lines).....	63
III.2.4 Analyse par spectroscopie UV-visible.	65
* Détermination du gap optique	66
▪ Méthode 1	66
▪ Méthode 2	67
III.3 Nanocomposite NiO-ZnO (ZN1, ZN9)	68
III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X	69
III.3.1.a Qualité cristalline des films minces	69
III.3.1.b Paramètres structuraux des films minces	70
III.3.2 Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)	71
III.3.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible	72
III.3.4. Caractérisation par Effet Hall	75
III.4 Etude structurale et optique de bicouches ZnO/NiO déposés par la méthode Spray pyrolyse	76
III.4.1 Analyse par diffraction des rayons X	77

Table des Matières

III.4.2 Analyse par spectroscopie UV-visible	79
Références	81
Conclusion générale	83

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO	05
Figure I.2 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1.14 µm d'épaisseur	07
Figure I.3 : Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés.....	12
Figure I.4 : Illustration des mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés.....	13
Figure I.5: (a) Structure hexagonale compacte de type wurtzite ; (b) Type d'empilement Zn-OZn-O-Zn-O-Zn-O	14
Figure I.6: Structure cristallographique d'oxyde de zinc.	15
Figure I.7: Structure de bande de ZnO	16
Figure I.8: Structure cristallographique d'oxyde de nickel	18
Figure I.9: Structure de bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie	19
Figure I.9: Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz	21
Figure I.10: schéma de la structure d'une cellule solaire	22
Figure II.1: Diagrammes schématiques montrant deux types différents d'hétérojonction	24
Figure II.2: Diagramme énergétique à l'équilibre pour une hétérojonction p-n	25

Chapitre II

Figure II.1: Technique de dépôt des couches minces	33
Figure II.2: Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron ...	39
Figure II.3: voies de synthèse sol-gel	40
Figure (II.4) Appareil de Spray Pyrolysis Equipment – Holmarc	41
Figure II.5: éléments standards d'une installation de pulvérisation cathodique.	41
Figure II.6. Schéma simple représentant la famille de plans cristallins en condition de Bragg [9].	42
Figure II.7: Principe général de la diffraction des rayons X	43
Figure II.8. Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction des rayons X)	43
Figure II.9. Fiche JCPDS de ZnO N0 36-1451	45
Figure II.10 : Fiche JCPDS de la phase NiO N0 01-075-0197	46

Liste des figures

Figure II.11. Raman and Rayleigh diffusion mechanisms in case of $v_0 \gg v_{vib}$	48
Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre	49
Figure II.13. Principe du dispositif expérimental de la technique m-lines.	51
Figure II.14. Exemple de spectre de modes guidés pour un film déposé sur du verre	51
Figure II.17. Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces.	52
Figure II.15 Une agitation magnétique	54
Figure II.16 Acétate de zinc	54
Figure II.16. Nitrate de nickel	55

Chapitre III

Figure III.1. Diffractogrammes de DRX des films ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO par High Score Plus de Philips	60
Figure III.2. Spectres de diffusion Raman des couches minces ZnO, Z90N10, Z50N50, Z10N90 et NiO.	62
Figure III.3. Modes optiques guidés TE dans le film mince ZnO et Z90N10	64
Figure III.4. Modes optiques guidés TM dans le film mince ZnO et Z90N10	64
Figure III.5. Spectres de transmission optique des films ZnO, Z90N10, Z10N90, NiO ...	65
Figure III.11. Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour Figure III.6. les films ZnO, Z90 ...	66
Figure III.6 Détermination du gap optique des différents échantillons ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO. (modèle de Tauc)	66
Figure III.7. Courbes de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des films minces ZnO, Z90N10, Z50N50, Z10N90 et NiO.	67
Figure III.8. Variation du gap optique des couches ZnO, Z90N10, Z50N50, Z10N90 et NiO déterminé par les deux méthodes	68
Figure III.9. Spectres de DRX des deux films ZnO et ZN9	69
Figure III.10. Modes optiques guidés TE et TM dans les films minces ZnO, ZN1 et ZN9	71
Figure III.11. Spectres de transmission optique des films ZnO, ZN1 et ZN9	73
Figure III.12. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour des films ZnO, ZN1 et ZN9	74
Figure III.13. Courbe $I=f(V)$ des contacts (bornes ab, bc, cd et da) des films ZnO et ZN1	75
Figure III.14. Les films minces déposées par le technique spray	76

Liste des figures

- Figure III.15 Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO , NiO, NZO et ZNO déposées sur un substrat de verre. 77
- Figure III.16. Valeurs de la taille des cristallites des films NiO, ZnO, ZNO et NZO 78
- Fig.III.17. Spectres de transmission optique des couches minces: NiO, ZnO, ZNO et NZO 79
- Figure.III.18. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films ZnO , NiO, NZO et ZNO 80

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau (I.1): Propriétés cristallographiques de ZnO	15
Tableau (I.2): Propriétés cristallographiques de NiO	18
Tableau (I-3) : Quelques propriétés électriques de NiO	20
Tableau (I-4) : Quelques propriétés optiques de NiO	20
Tableau (I-5) : Résultats expérimentaux des films de NiO élaborés par spray à des molarités et températures du substrat différentes (données de la littérature)	21
Tableau (I.6) comparaison de quelques propriétés générales entre ZnO et NiO	22

Chapitre II

Tableau II.1. Liste des pics	44
Tableau II.2. liste des pics	45

Chapitre III

Tableau III.1. Valeurs des paramètres de structure des films ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO	61
Tableau III.2. Position en cm^{-1} des raies actives en diffusion Raman des couches minces ZnO, Z90N10, Z50N50, Z10N90 et NiO	63
Tableau III.3. Paramètres opto-géométriques n et d, caractéristiques des films ZnO, ZN1 et ZN9	65
Tableau III.4. Valeurs du gap optique déterminées dans les films ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO par les deux méthodes	67
Tableau III.5. Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO et ZN9	70
Tableau III.6. Paramètres opto-géométriques n et d, caractéristiques des films ZnO, ZN1 et ZN9	72
Tableau III.7. Valeurs du gap optique des échantillons ZnO, ZN1 et ZN9	74
Tableau III.8. Paramètres caractéristiques électriques des films ZnO et ZN1	76

Introduction générale

Au cours des ces dernières décennies, la fabrication des matériaux à base d'oxydes conducteurs transparents (TCO) nano-composites a suscité un intérêt de plus grandissant pour leurs larges éventuelles applications, comme par exemples les batteries lithium-ion, les super-condensateurs, les photo-détecteurs UV, les capteurs à haute sensibilité, les bio-composants et autres.

En raison des nombreuses applications technologiques de dispositifs utilisant les couches minces d'oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux sont développés avec comme objectif la modification et l'amélioration des propriétés de ces films en utilisant différentes approches.

Ainsi, Il est donc très intéressant de synthétiser, dans ce cadre de cette de Doctorat, des nano-composites NiO-ZnO et bicouches NiO/ZnO dont les propriétés physiques (optiques, structurales, électriques) sont améliorées par rapport à celles des oxydes simples NiO et ZnO.

L'oxyde de nickel NiO est un oxyde métallique de type p semi-conducteur à large bande interdite (3,5 à 4,0 eV), ayant une faible toxicité, de hautes stabilités chimique et thermique, et une compatibilité environnementale [1]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur de type n avec un large bande interdite directe de 3,37 eV et une haute énergie de liaison d'excitation de 60 meV. C'est un matériau bon marché, caractérisé par une forte photosensibilité, un haut indice de réfraction, une activité catalytique élevée et des propriétés piézo-élecgriques.

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de ZnO, NiO et des nano-composites ZnO-NiO et bicouches NiO/ZnO par la méthode chimique spray pyrolyse. L'étude des échantillons ainsi préparés a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques expérimentales.

Le contenu de cette thèse est présenté sous forme de trois chapitres, en plus de l'introduction générale et la conclusion.

Une recherche bibliographique sur les propriétés et les applications de ZnO et NiO et la notion d'hétérojonction est présentée dans le premier chapitre.

Le deuxième chapitre est dédié à la description de la méthode d'élaboration spray pyrolyse et les différentes techniques d'analyse mises en œuvre lors de cette étude.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à la présentation des principaux résultats obtenus et à leur interprétation.

Chapitre I

Généralités sur les oxydes TCO

I.1. Généralités sur les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes constituent une famille chimique de première importance tant par la quantité de composés qu'elle contient et par l'abondance de ces composés dans la nature. En particulier une famille à cause de ses intéressantes propriétés physiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible : on appelle ces oxydes TCO [1].

La découverte de cette dernière remonte au début du vingtième siècle, quand, en 1907, le premier rapport à été réalisée par Badeker [2]. Depuis ce rapport un certains nombres d'oxydes conducteurs transparents sont apparus ; citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, CdInO_x , NiO , GaInO_3 , CuInO_2 , CuAlO_2 ...

Les TCO sont fabriqués à base d'oxydes métalliques d'éléments simples, binaires et plus récemment multiples. Ces matériaux sous forme de couches minces suscitent un intérêt considérable tant du point de vue fondamental que pratique pour diverses applications technologiques à cause de leurs propriétés optiques et électriques remarquables.

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

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

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

α [cm^{-1}]: coefficient d'absorption.

σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]: conductivité.

T [%]: transmission totale.

R_{sq} [Ω_{sq}]: résistance carrée.

R [%]: réflexion totale.

A l'aide de l'équation (I.1) on peut comparer plusieurs TCO, pour voir si l'absorption du TCO est trop élevée et donc sa conductivité est trop faible [3]. Le meilleur TCO présentera une forte conductivité et une faible absorption dans le visible et un grand facteur de qualité entre 0 et 7 [1].

I.2. Propriétés des TCO [4]

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui

sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV.

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, *i.e.* sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène. La méthode CLOA (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau. La combinaison des orbitales 2p de O et nd de M (n étant le nombre quantique principal, $n > 2$ pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons π_p liantes et π_p^* antiliantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à π_p formant le haut de la bande de valence (BC).

De même la combinaison des orbitales s, l'orbitale 2s pour l'oxygène et ns pour M. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la formation de σ_S^* créant le bas de la bande de conduction (BC). Un exemple de cette application est donné dans la figure I.1 pour la formation de ZnO où l'écart entre σ_S^* et π_p forme le gap E_g .

Pour résumer, une vision simple consiste à voir la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de O et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de M. La propagation des électrons est donc faite le long des orbitales ns de M.

Cette notion a été utilisée pour illustrer la possibilité de grande mobilité dans ces mêmes matériaux mais sous forme amorphe. H. Hosono a démontré la possibilité d'une grande mobilité dans les TCO amorphes [5]. Le semi-conducteur transparent 2.CdO.GeO₂ sous forme amorphe présente une grande mobilité d'environ $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, comparé à un matériau amorphe plus commun a-Si:H ayant une

mobilité de $1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Grâce à cette découverte le dépôt de TCO à basse température sans cristallisation est possible. L'équipe de Martins et Fortunado a ainsi déposé des TCO amorphes sur substrat de papier et créé des transistors à base de matériaux transparents et conducteurs [6].

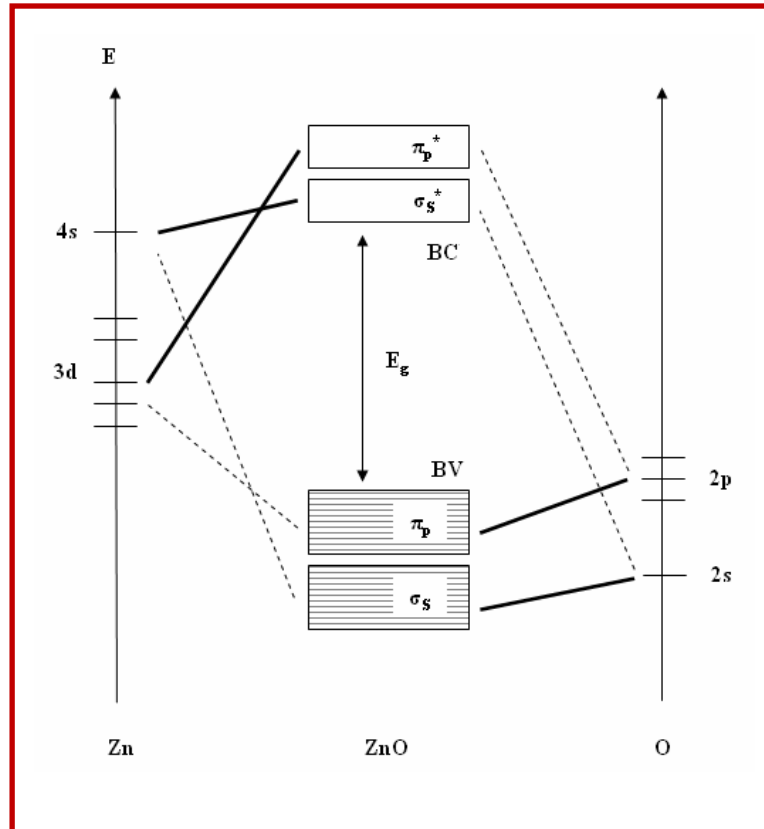


Figure I.1: Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO.

Selon le niveau des orbitales et les différentes interactions possibles, certains oxydes métalliques ne sont pas des semi-conducteurs à grand gap. Par exemple, pour les oxydes composés des éléments de la colonne IV, l'oxyde de silicium SiO_2 est isolant comme l'oxyde de germanium GeO_2 , l'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur et l'oxyde de plomb PbO_2 a un comportement métallique.

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques possédant tous leurs propres propriétés. Ainsi, l'oxyde de vanadium possède une transition métal – semi-conducteur dépendant de la température. A une température de 68°C , le matériau change de structure et son comportement passe de semi-conducteur à métallique [7]. L'oxyde de titane, quant à lui, a une surface photocatalytique réagissant aux UV [8]. Une application possible est la création d'une surface propre qui tue toute bactérie à son contact sous illumination UV. De nombreuses recherches actuelles tentent, grâce à des dopants tels que le bore ou le vanadium, de ramener son activité photocatalytique dans le domaine du visible [9,10].

De nombreux autres matériaux sont étudiés tels que des oxydes binaires Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , GaInO_3 , ternaires [11] ou présentant des structures particulières telles que la structure delafossite [12].

Afin d'illustrer les différents phénomènes mis en jeu au sein de tous ces matériaux, les notations de Kröger et Vink ont été utilisées dans ce manuscrit. Ces conventions décrivent les charges électriques et les positions de défauts présentes dans le réseau d'un cristal. La notation d'un élément M avec une charge C dans un site S se note : $C S M$. Le M représente l'élément mis en jeu mais peut être aussi une vacance notée V, un électron ou un trou. Le C représente la charge avec M' pour une charge négative, M^* pour une charge positive et M^x pour une charge neutre. Le S représente l'emplacement de l'élément, par exemple i, pour une position interstitielle. Les défauts intrinsèques et extrinsèques peuvent être écrits grâce à cette notation comme la capture d'un électron libre par une lacune de zinc :



Avant de décrire en détail les propriétés optiques et électriques des TCO, des solutions alternatives à l'utilisation de ces matériaux sont possibles. Des films de métaux extrêmement fins inférieurs à 10 nm, peuvent jouer le rôle de matériaux transparents et conducteurs. En effet, des couches d'or, d'argent ou de cuivre peuvent être utilisées à cet effet. De même, des fines couches de chrome et de nickel égalisent les performances de l'ITO comme le montrent Ghosh *et al.* dans leurs travaux [13]. Dans le cas de cellules solaires organiques, des recherches sont également poursuivies pour trouver un remplaçant organique, conducteur et transparent [14].

I.2.1. Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$, est représenté à la figure I.2 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan *et al.* [15]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est dû à l'absorption des électrons libres.

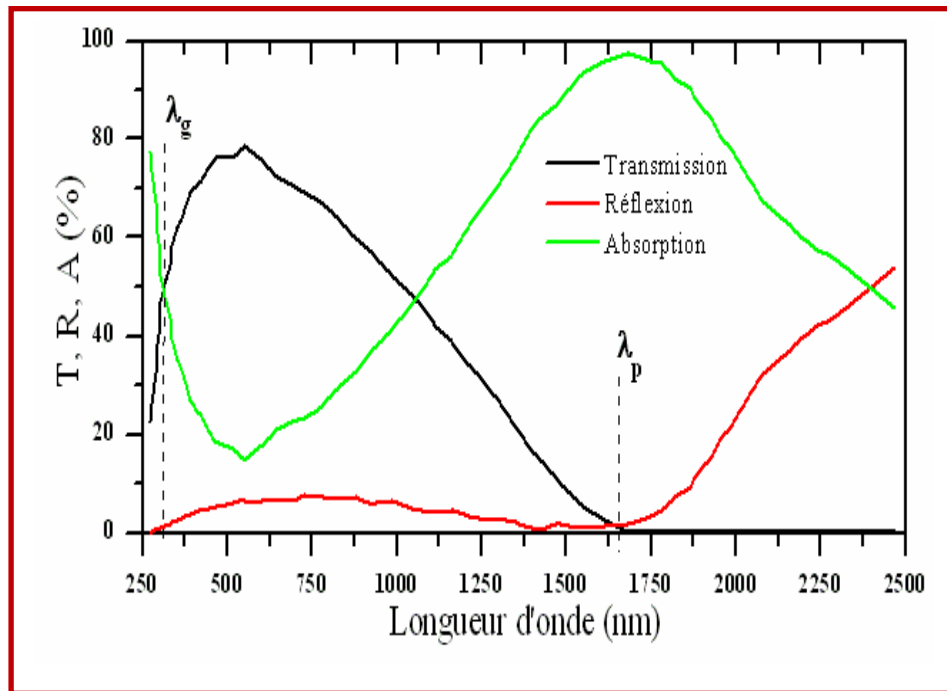


Figure I.2 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur [15]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [16].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (I.3)$$

Où : c : célérité de la lumière.

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [17].

L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative ϵ du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe :

$$\epsilon = (n - ik)^2 \tag{I.4}$$

Les parties réelle et imaginaire sont respectivement l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k . Ces paramètres déterminent la réflexion et l'absorption du matériau. Près de la fréquence de plasma, les propriétés changent radicalement. Dans la partie infrarouge au-dessus de la valeur critique ($\omega < \omega_p$ pour $\lambda > \lambda_p$), la partie imaginaire est grande et la partie réelle devient négative, donnant lieu à un coefficient de réflexion très élevé, proche de 1 pour $\omega \ll \omega_p$. Pour $\omega > \omega_p$ ou $\lambda < \lambda_p$, la partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption est petite.

L'indice de réfraction est positif et presque constant. Il est défini selon la formule suivante :

$$n = \epsilon_\infty^{1/2} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \approx \sqrt{\epsilon_\infty} \tag{I.5}$$

où : ϵ_∞ : la permittivité à haute fréquence.

Les TCO ont un comportement similaire aux diélectriques dans cette région et sont transparents pour $\omega > \omega_p$. Dans cette fenêtre optique, le film est très peu absorbant ($k^2 \ll n^2$) et la transmission peut s'exprimer :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha \cdot e) \tag{I.6}$$

où : T : le coefficient de transmission

R: le coefficient de réflexion

e: l'épaisseur du film considéré

α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ .

Ce dernier est défini suivant la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda} \tag{I.7}$$

Près de λ_g , la réflexion est nulle et le coefficient d'absorption fonction de la longueur d'onde dépend de la transition bande à bande. Après les considérations quantiques des transitions permises, le coefficient d'absorption α s'exprime selon la relation :

$$\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \tag{I.8}$$

Où : \hbar : constante réduite de Planck.

I.2.2. Les propriétés électriques

I.2.2.1. Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $S \cdot cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_V en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de

l'électron q (formule I.8). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega.cm$.

$$\sigma = q \cdot n_V \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.9)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_S définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_S = \frac{\rho}{e} \quad (I.10)$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n.

L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substoechiométrique.

Des vacances d'oxygène notées VO apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [18, 19]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles :

$$\rho_{SnO_2} \approx 10^{-2} \Omega.cm [20] \text{ et } \rho_{In_2O_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega.cm [21]$$

De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [22] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de VO [23].

a) Dopage n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [24] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [25]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à

l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO [26]. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autres qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al [27], Ga [28], In [29], etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels que Sb [30], Nb, Ta [31], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [32], etc.

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [33].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂ [34]. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [35] ou encore au lithium [36].

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs.

En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

b) Dopage p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang *et al.* confirme cette tendance [37]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [38], ZnO:Al-N [39], SnO₂:Sb [40] etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut-être celle des TCO à structure delafossite [41] comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [42].

I.2.3. Mobilité

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée n_c . En dessous de n_c , le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir n_c , est appelé critère de Mott [43] défini selon la relation suivante :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (\text{I.11})$$

Où:

a_0^* : rayon de Bohr effectif du matériau.

Ce rayon s'exprime selon la relation suivante

$$a_0^* = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi q^2 m^*} \quad (\text{I.12})$$

Où : h : la constante de Planck

ϵ_0 : la permittivité du vide

ϵ_r : la permittivité relative du matériau

q : la charge électrique élémentaire de l'électron

m^* : la charge effective de l'électron dans le matériau

Le calcul pour l'ITO donne $n_c = 6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ avec $\epsilon_r = 8.9$ [44] et $m^* = 0.35 m_0$ [45] (m_0 : la masse de l'électron au repos) et a_0^* valant 1.35 nm. En général, les TCO dopés ont une concentration de porteurs entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} . Au-dessus de la valeur critique du critère de Mott, les électrons peuvent être considérés comme des électrons libres. Les états donneurs de dopants sont confondus avec la bande de conduction et le semi-conducteur est dit dégénéré. Dans ce cas, l'énergie de Fermi déterminant l'état le plus haut occupé, peut être déterminée selon la relation :

$$E_F = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 \cdot n_V)^{2/3} \quad (\text{I.13})$$

Où :

\hbar : la constante réduite de Planck

k : le vecteur d'onde de l'électron

L'état occupé le plus haut en énergie dépend de la concentration de porteurs n_V . La structure de bande des TCO peut être approximée par une structure de bande parabolique comme le montre la figure I.3. Quand le maximum de BV et le minimum de BC sont localisés à la même valeur de k ici $\vec{k} = 0$, le semi-conducteur est qualifié de semi-conducteur à gap direct. Pour des valeurs différentes, le semi-conducteur est à gap indirect.

Comme mentionné précédemment, la mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCO.

La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_F} \quad (\text{I.14})$$

Où :

τ : le temps de relaxation entre deux collisions

l : le libre parcours moyen. V_F : la vitesse de l'électron.

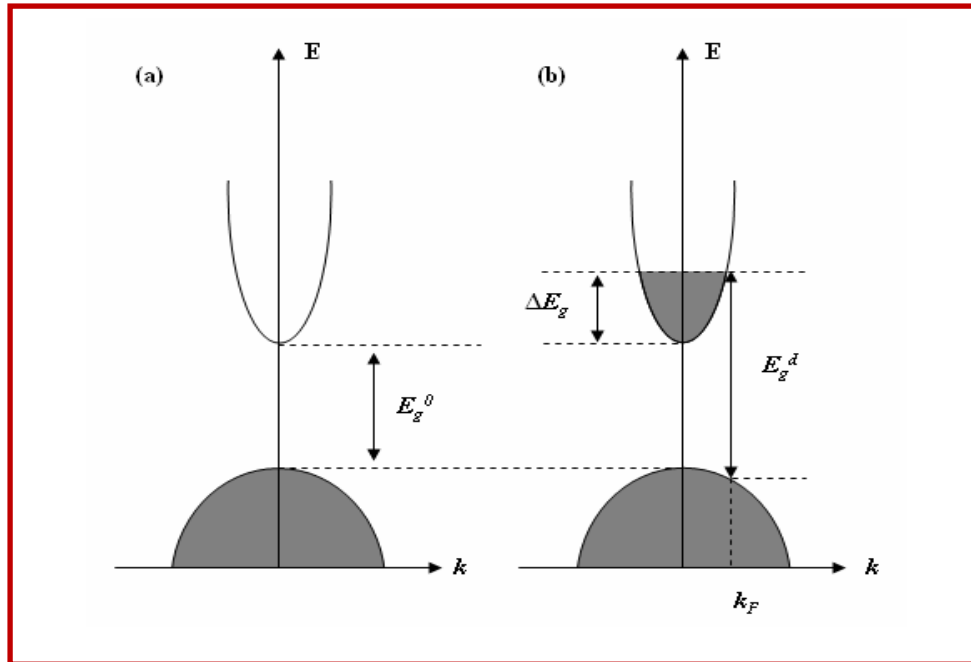


Figure I.3 : Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés.

Où E_g^0 : la valeur du gap du matériau intrinsèque

E_g^d : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque.

Le temps de relaxation dépend du libre parcours moyen des charges entre deux collisions et de la vitesse de celles-ci. Ces paramètres sont affectés par différents mécanismes de diffusion : diffusion des impuretés ionisées, diffusion des impuretés neutres, diffusion électron – électron, diffusion électron – impuretés et diffusion aux joints de grains [52]. Par conséquent la mobilité totale μ_{tot} s'écrit :

$$\frac{1}{\mu_{tot}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (I.15)$$

Dans les TCO cristallisés, tous les mécanismes ont une faible influence, excepté la diffusion d'impuretés ionisées [50]. Dans certains cas, notamment pour les TCO dopés, les diffusions aux joints de grains et les impuretés neutres peuvent être prises en considération. La figure I.4 illustre les mécanismes de diffusion des électrons libres dans le TCO.

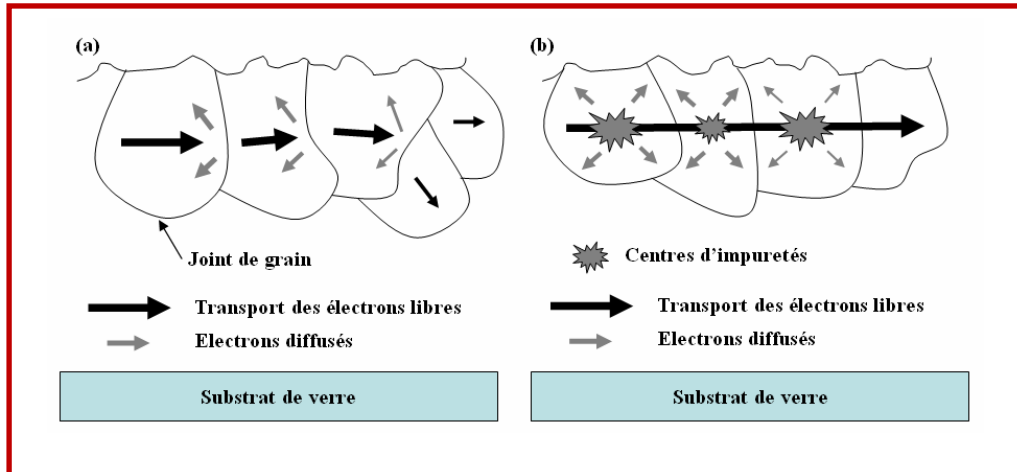


Figure I.4 : Illustration des mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés.

Le travail présenté ici est plus particulièrement axé sur l'étude de l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de nickel (NiO) et l'alliage de ZnO/NiO.

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

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

I.3. Oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est composé d'atomes d'oxygène et de zinc de formule ZnO. C'est un matériau binaire connu «zincite» qui existe dans la nature, mais il peut aussi être synthétisé artificiellement.

ZnO est un matériau semi-conducteur de large gap et ayant une conductivité naturelle de type n, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. ZnO présente l'avantage d'être non toxique et il peut exister dans la nature sous forme de poudre blanche, floconneuse, jaunissant à la chaleur [46], ou sous forme de cristal massif.

I.3.1. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite. On s'est intéressé à la cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite (Figure I.5a).

Cette structure est représentée par un empilement de type Zn-O-Zn-O (Figure I.5.b), avec les paramètres de maille suivants : $a=b= 3,25 \text{ \AA}$ séparée par un angle de 120° , $c=5,12 \text{ \AA}$. La structure

Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [47]: Zn^{+2} : $(0, 0, 0)$; $(1/3, 2/3, 1/2)$.
 O^{-2} : $(0, 0, 3/8)$; $(1/3, 2/3, 7/8)$.

Egalement, les ions d'oxygènes O^{-2} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{+2} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure I.6). Mais en réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité de ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et viceversa. On dit que le nombre de coordination est de 4:4.

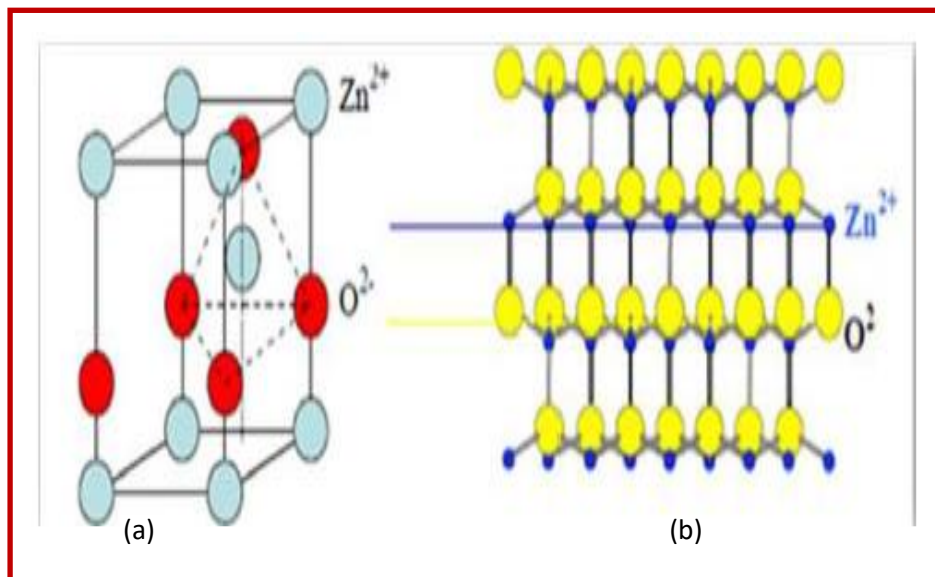


Figure I.5: (a) Structure hexagonale compacte de type wurtzite ; (b) Type d'empilement Zn-O-Zn-O-Zn-O [48]

La maille hexagonale se caractérise aussi par une constante u qui détermine la position relative des sous réseaux de l'anion O^{-2} et du cation Zn^{+2} . u est définie par la relation suivante :

$$\mathbf{u} = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (\text{I.16})$$

c , a : sont les paramètres cristallins.

Les positions des atomes de la maille élémentaire sont :

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

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

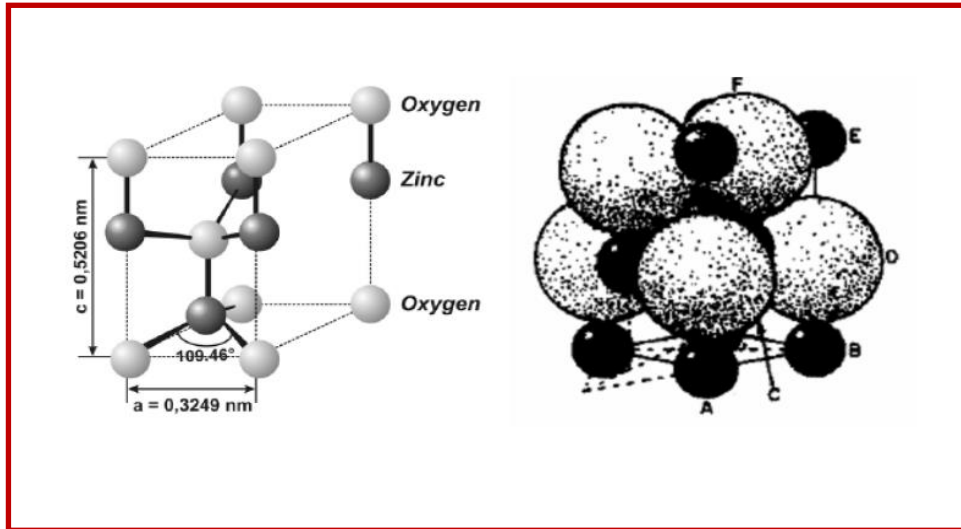


Figure I.6: Structure cristallographique d'oxyde de zinc.

Le tableau (I.1) présent les propriétés cristallographiques de ZnO

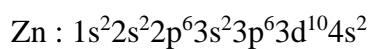
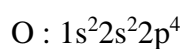
Tableau (I.1) : Propriétés cristallographiques de ZnO

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

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume de la maille à cause des espaces vides de 0.95 Å de rayon [49]. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde ZnO, liées aux phénomènes de conduction électrique, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques [47].

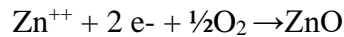
I.3.2. Propriétés électroniques

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



La bande interdite du semi-conducteur ZnO est formée par les états 2p de la bande de valence de l'oxygène et 4s de la bande de conduction du zinc. La largeur de cette bande interdite est 3.37eV à la température ambiante.

La réaction de formation de ZnO est la suivante :



La figure I.7 [50] représente l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et le plus bas de la bande de conduction a une forte contribution des états 4s du Zinc.

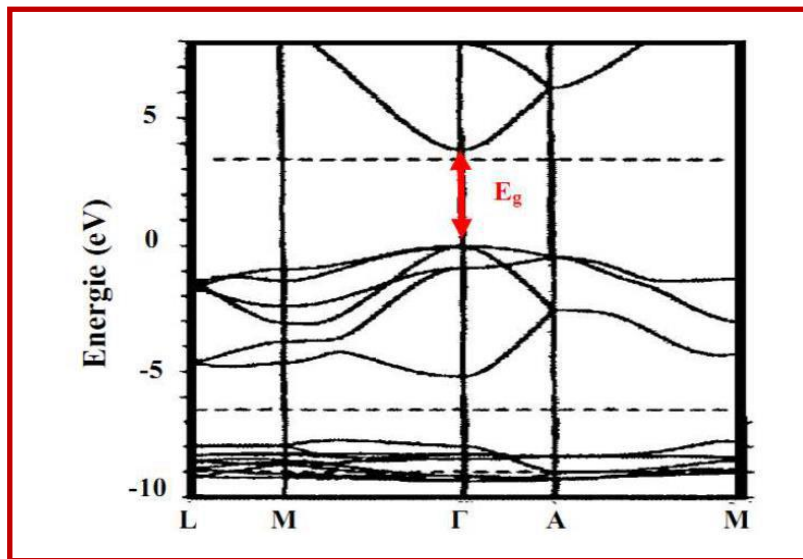


Figure I.7: Structure de bande de ZnO [51]

I.3.3. Propriétés électriques

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n , La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (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 stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [52] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5.103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n , en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [53]. Les mobilités des électrons dans

des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.S$.

Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p).

La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [54].

I.3.4. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent qui fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents ayant un gap directe possédant une largeur de bande interdite d'environ 3,37eV sous forme massive à température ambiante [55].

ZnO présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 %. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [56]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variante entre 1,7 et 2,2 [57,58]. L'amélioration de la stochiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [59,60].

I.4. Oxyde de nickel

L'oxyde de nickel est un matériau de transition et antiferromagnétique [61]. Sa température de Néel est 523K, c'est une température qui caractérise les matériaux antiferromagnétiques. Au-dessous de cette température les atomes de sous réseaux s'aimantent spontanément à la manière d'un réseau ferromagnétique et sa température de Curie à peu près 2000K.

L'oxyde de nickel présente un ordre antiferromagnétique qui est lié aux propriétés de symétrie du cristal (structure cubique corps centré, cubique face centré, pérovskite) [62]. Grande stabilité chimique [63] et thermodynamique [64], très résistant à l'oxydation [63].

I.4.1 Propriété structurales et cristallographiques

La structure cristallographique de l'oxyde de nickel est représentée sur la figure (I.8). Ce composé se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl [65], Avec un paramètre de maille égal 4,177 Å. Cette structure cubique est composée de deux sous réseaux similaires A et B de telle sorte que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et inversement. Le sous réseau de l'anion (O^{2-}) et le sous réseau de cation (Ni^{+2}) sont des structure (cfc), le plan (100) est un plan mixte composé de 50% de Ni et de 50% de O, les plans (111) sont alternatifs.

La face (111) est une face polaire donc non stable par contre la face (100) est une face non polaire donc stable [66]. La distance interéticulaire entre deux plans de nature différente est 0,120 nm et elle est presque le double entre deux plans de même nature [67]. L'oxyde de nickel a une anisotropie magnéto-cristalline faible.

Les rayons ioniques : $R(O^{2-}) = 140 \text{ pm}$, $R(Ni^{2+}) = 72.0 \text{ pm}$ ($\text{pm}=10^{-2}\text{m}$) [68].

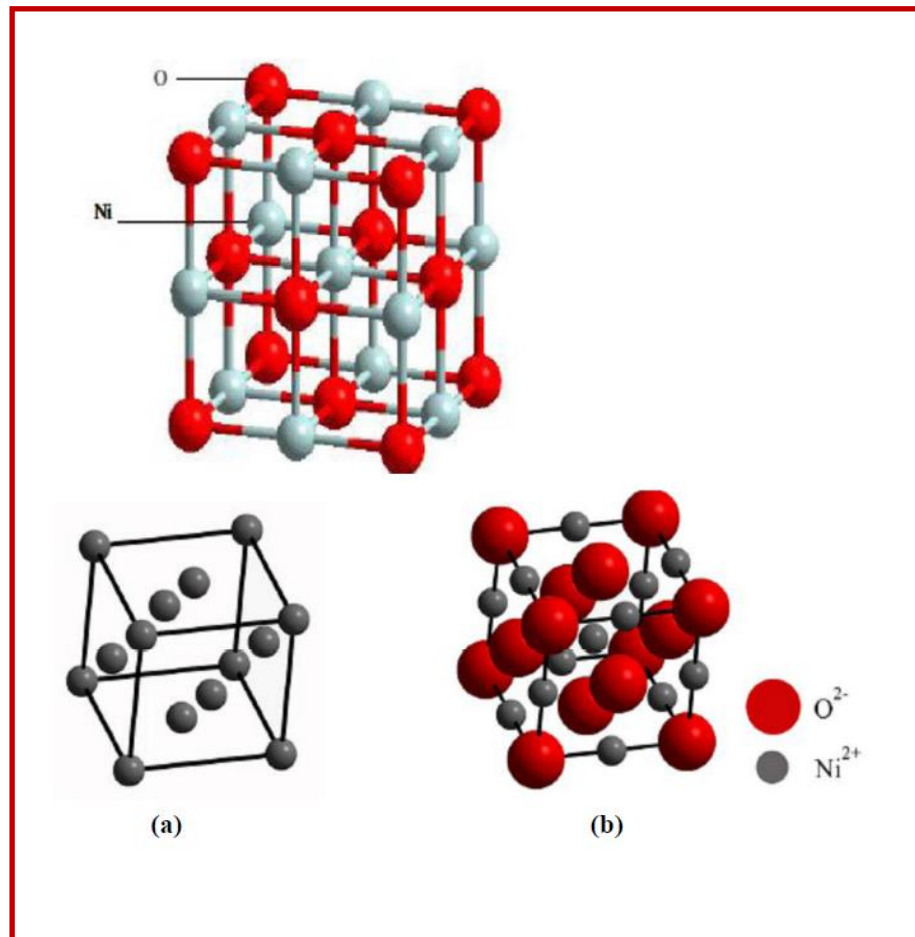


Figure I.8: Structure cristallographique d'oxyde de nickel [69].

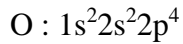
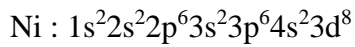
Le tableau (I.2) présent les propriétés cristallographiques de NiO

Tableau (I.2) : Propriétés cristallographiques de NiO.

Paramétre cristallin (Å)	A=4.177
Groupe spatial	Fm3m
Coordination (z)	4
Densité volumique (g/cm^3)	6.67, 6.72

I.4.2. Propriétés électroniques

Les structures électroniques de l'oxygène et du nickel constituant le semi-conducteur NiO sont :



L'oxyde de nickel (NiO) est un semi-conducteur de type p (extrinsèque) à gap direct.

Les états $2p^4$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $3d^8$ du nickel constituent la bande de conduction du semi-conducteur NiO. La largeur de sa bande interdite fondamentale E_g est d'environ 3,5 à 4 eV [70].

L'oxyde de nickel est parmi les métaux de transition. La propriété magnétique de ce composé est due à l'existence de la bande d. La bande d peut contenir un total de 10 électrons et sa largeur est de l'ordre de 5 eV. Le niveau d'énergie de la sous-couche électronique 3d responsable du magnétisme est légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4S [71].

La structure de bande de NiO est représentée sur la (figure I.9).

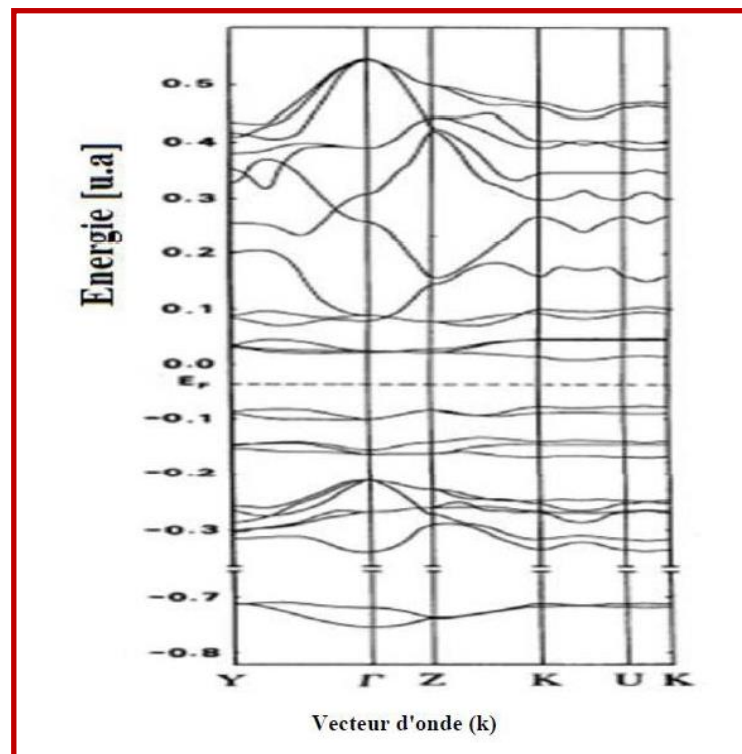


Figure I.9 : Structure de bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie [71].

I.4.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur type p, extrinsèque [72], ayant une faible conductivité type p d'après le mode de préparation. La conductivité varie entre $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 500 K et $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 30 K [73]. Le tableau (I-3) représente quelques propriétés électriques de cet oxyde.

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

Conductivité $\sigma (\Omega\text{cm})^{-1}$	$0.1-1 \leq 10$ [74]
Mobilité $\mu(\text{cm}^2/\text{V.s})$	0.1-1 [75]
Densité électroniques $N (\text{cm}^{-3})$	$10^{18}-10^{19}$ [75]
Energie de bande interdite $E_g (\text{eV})$	3.5 – 4 [76]
Constante diélectrique	11.9 [76]

L'oxyde de nickel contient autant d'ions Ni^{+2} que d'ions O^{-2} . Lorsqu'il est préparé dans un excès d'oxygène, il acquiert la formule $\text{Ni}_{0.97}\text{O}_{1.0}$, si NiO est vert pâle et pas conducteur de l'électricité, le composé $\text{Ni}_{0.97}\text{O}_{1.0}$, si NiO est noir et semi-conducteur. Le déficit en ions Ni^{+2} est compensé par la présence d'ions Ni^{+3} pour maintenir la neutralité électrique. En outre un électron peut sauter d'un ion Ni^{+2} et ainsi de proche en proche ce qui explique le caractère semi-conducteur du composé non stœchiométrique [77]. La seule conduction possible de NiO doit faire intervenir les défauts de la structure et intervenir par saut [78].

I.4.4. Propriétés optiques

Le tableau (I-4) montre quelques propriétés optiques de l'oxyde de nickel.

Tableau (I-4) : Quelques propriétés optiques de NiO.

Transmittance (%)	40% - 80%
Indice de réfraction	2.33 [73]

Le tableau (I-5) montre une étude expérimentale des films de NiO obtenu par spray (données de la littérature).

Tableau (I-5) : Résultats expérimentaux des films de NiO élaborés par spray à des molarités et températures du substrat différentes (données de la littérature).

M(M/L), Ts (C ⁰)	Solution Précurseur	D (nm)	Eg (eV)	ρ (Ωcm)	Références
M=0.05, Ts=350	NiCl ₂	28	3.50	-	[80]
M=0.1, Ts=300	NiCl ₂	28	3.54	$0.72 \cdot 10^3$	[81]
M=0.1, Ts=300	NiCl ₂	30	3.80	10^2	[82]
M=0.2, Ts=400	Ni (CH ₃ COO) ₂	25	3.61	-	

I.5. Les applications de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.5.1. Capteurs de gaz

Un capteur de gaz est un composant qui transforme une information quantitative ou qualitative en un signal électrique représentant une interaction chimique ou un processus entre le gaz analysé et le composant. Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Donc le principe de la détection de gaz sur un matériau semi-conducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les matériaux les plus utilisés comme détecteurs sont les oxydes semi-conducteurs [83].

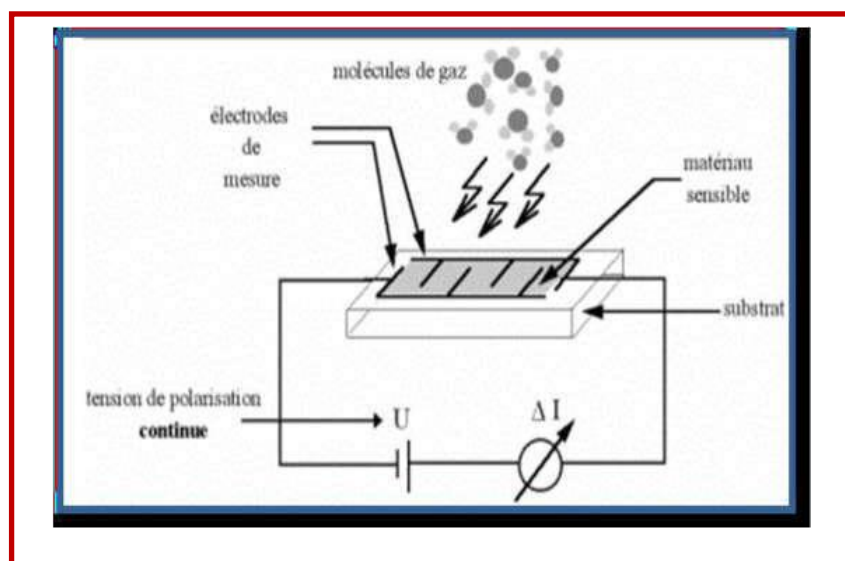


Figure I.9: Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz [84]

I.5.2. Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction [83].

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du contact électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Figure I.10.

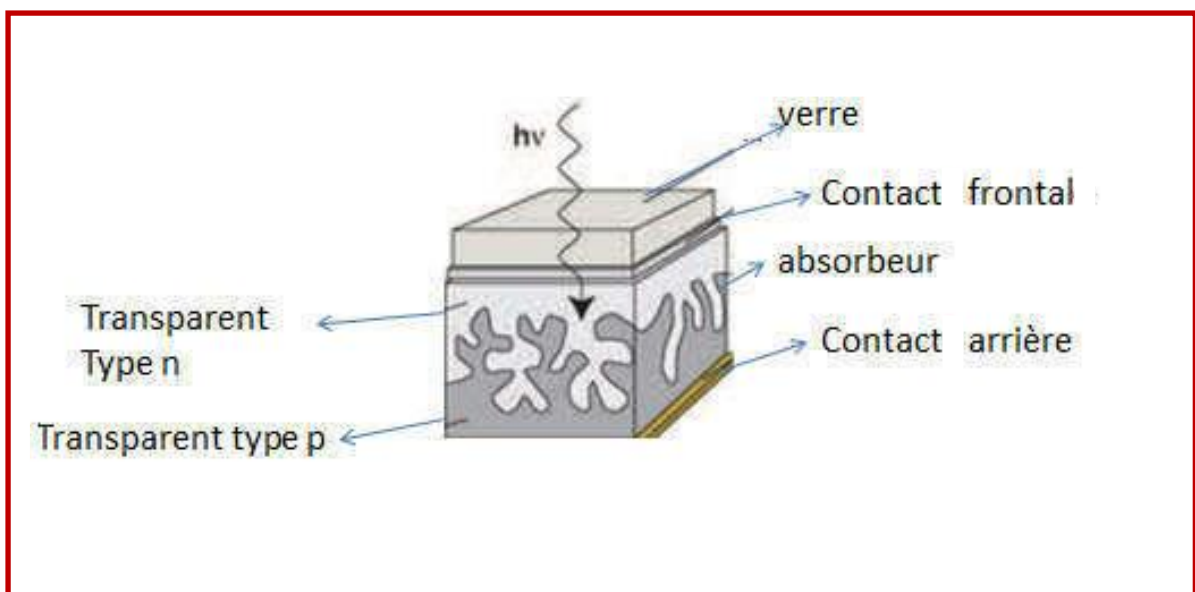


Figure I.10: schéma de la structure d'une cellule solaire

Quant aux applications de ZnO, NiO ces matériaux sont très recommandés pour un grand nombre d'autres applications :

*Photocatalyse

*LED

*Fenêtres intelligentes

*Guide d'onde optique.

Le tableau (I.6) présente la comparaison de quelques propriétés générales entre ZnO et NiO.

Tableau (I.6) Comparaison de quelques propriétés générales entre ZnO et NiO.

Propriétés	ZnO	NiO
Masse molaire (g/mol)	81.37	74.69
Solubilité dans l'eau (mg/l)	Soluble	Insoluble
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1975	1990, 1960
Enthalpie de formation à 298 (KJ/mol d'atomes)	-348.3	-240
Entropie S ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	43.6	38.00

I.6. Composés des TCO.

Le matériau composé est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). Cela constitue un nouveau matériau aux propriétés supplémentaires que chaque élément seul ne possède pas.

Ainsi, le phénomène qui se produit permet d'augmenter la qualité de la matière pour certaines utilisations. La matière devient ainsi plus légère, rigide, etc. Pour toutes ces raisons et pour la qualité du matériau, le composé est de plus en plus utilisé pour diverses applications. Nous proposons quelques études de certains composés utilisés dans différentes applications par exemple le composé ZnO:NiO.

I.6.1. L'hétérojonction

Le domaine des hétérojonctions a montré ces dernières années un intérêt très important dans le domaine électrique et optoélectronique tel que la réalisation de détecteurs à gaz [85], d'émetteurs infrarouges, de cellules solaires [86], et de diodes électroluminescentes (LED) [87].

Une homojonction est constituée par un seul substrat semi-conducteur dans lequel se trouvent deux régions dopées différemment, l'une de type (n) et l'autre de type (p). Par contre une hétérojonction est la mise en contact de deux semi-conducteurs de nature différente et de types opposés.

Pour que deux semi-conducteurs soient utilisés dans une hétérojonction, il est nécessaire d'avoir un certain degré d'adaptation entre les deux réseaux cristallins de ces deux corps semi-conducteurs.

I.6.1.1. Définition

Une hétérojonction est obtenue lorsque deux matériaux semi-conducteurs différents sont associés. Sa réalisation s'effectue par croissance cristalline d'un matériau sur l'autre et nécessite l'utilisation de semi-conducteurs ayant des propriétés cristallines voisines (la taille des atomes doit notamment être assez proche).

Selon le type de dopage utilisé pour les semi-conducteurs, deux hétérojonctions se distinguent.

*Les premières sont les hétérojonctions isotypes, pour lesquelles les deux semiconducteurs sont de même type de dopage.

*Les secondes sont les hétérojonctions anisotypes, pour lesquelles les deux semiconducteurs sont dopés différemment.

I.6.1.2. Les différents types d'hétérojonctions

On peut distinguer trois types d'hétérojonctions [88]. Le schéma de la figure II.1 donne une description schématique des décalages de bandes de conduction et de valence pour trois types d'hétérojonction [88].

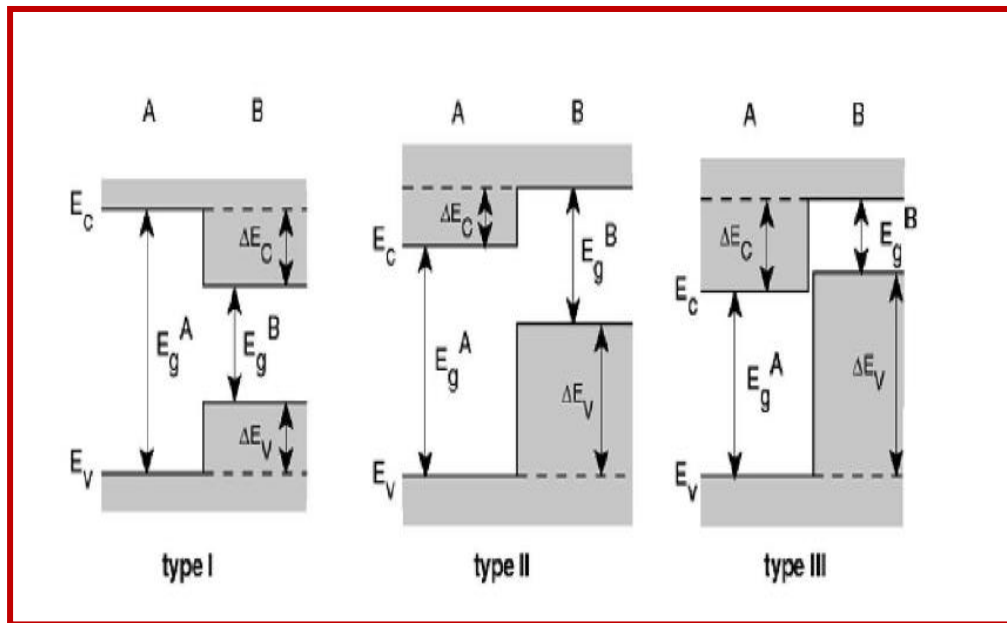


Figure II.1: Diagrammes schématiques montrant deux types différents d'hétérojonction [88].

- Type I : la bande interdite E_g^B est entièrement dans E_g^A
- Type II : Une des discontinuités est plus grande que $E_g^A - E_g^B$ mais inférieure à E_g^A .
- Type III : une des discontinuités est supérieure à E_g^A .

I.6.1.3. L'hétérojonction à l'équilibre

Soit une interface p-n réalisée par la mise en contact de deux semi-conducteurs différents l'un dopé n (comme le ZnO), l'autre dopé p (comme le NiO).

Lorsque les deux semi-conducteurs, sont mis en contact, il y a transfert des électrons du semi-conducteur à plus fort niveau de Fermi, vers le semi-conducteur à plus faible niveau de Fermi, de manière à réaliser l'alignement des niveaux de Fermi. Cet échange se fait au voisinage de la jonction et fait apparaître une charge d'espace à laquelle est associée une barrière de potentiel qui arrête la diffusion des porteurs de charges et définit l'état d'équilibre [89]. Au voisinage de l'interface, un champ électrique important règne.

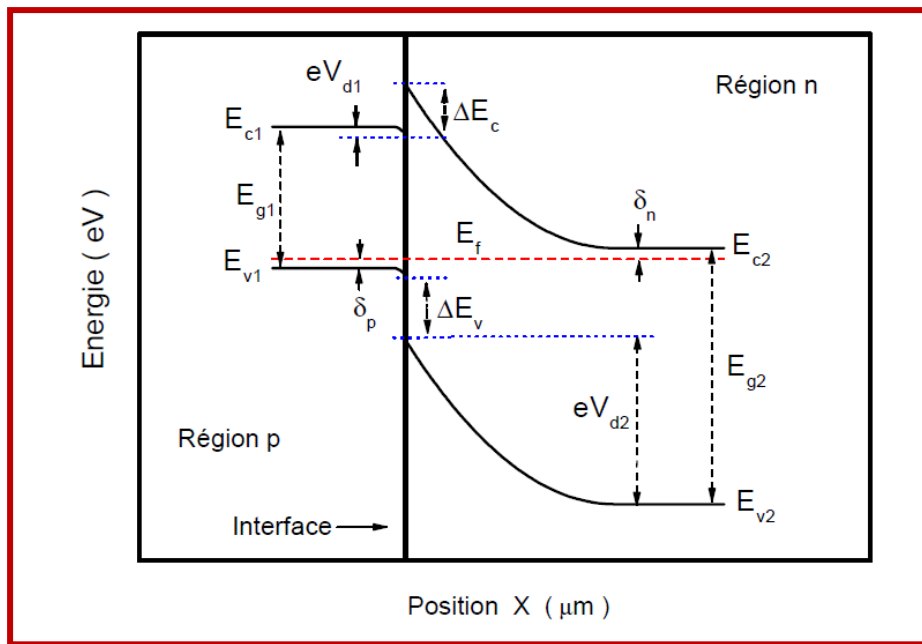


Figure II.2: Diagramme énergétique à l'équilibre pour une hétérojonction p-n

I.6.1.4. Mécanismes de passage du courant dans l'hétérojonction

On a trois mécanismes possibles de passage du courant, dans une hétérojonction anisotype polarisée en direct.

- 1- Modèle d'Anderson : Les électrons passent de N vers P par-dessus le Spike et se recombinent avec les trous de P. Il n'y a pas d'injection de trous de P dans N à cause de la barrière de potentiel ΔE_v .
- 2- Modèle de Rediker : Les électrons passent de N vers P, par effet tunnel à travers le Spike puis se recombinent avec les trous.
- 3- Modèle de Dolega : Les états d'interface capturent les électrons de N et les trous de P et créent de ce fait un courant de recombinaison, localisé à l'interface.

En général, la théorie inclut que le transport des porteurs de charge dans une hétérojonction PN est régi par les trois mécanismes :

- *Dérive et diffusion à l'intérieur de la zone de charge d'espace.
- *Emission thermo-ionique à travers l'interface.
- *Diffusion des porteurs minoritaires à l'intérieur des zones quasi-neutres.

Références I

- [1] A.Moustaghfir. *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Matériaux. Thèse doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004. Français. fftel-00012168*
- [2] Z.Sofiani, B.Derkowska, P.Dalasinski, M.Wojdyla, S.Dabos-Seignon, M.Alaoui Lamrani, L.Dghoughi, W.Bala, M.Addou, B.Sahraoui, *Optical properties of ZnO:Ce layer grown by spray pyrolysis, Optics Communications* 267 433-439 (2006).
- [3] R.Ondo-Ndong, G.Ferblantier, M.Al Kalfioui, A.Boyer, A.Foucaran, *Journal of crystal growth* 255, 130-135 (2003).
- [4] Jérôme Garnier. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Engineering Sciences.Arts et M_etiers ParisTech, 2009.*
- [5] S. Narushima, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, *Electronic structure and transport properties in the transparent amorphous oxide semiconductor 2 CdO·GeO₂, Phys. Rev.B, 2002, 66(035203).*
- [6] E. Fortunato, N. Correia, and P. Barquinha, C. Costa, L. Pereira, G. Gonçalves, R.Martins. *Paper field effect transistor. in Proc. SPIE, Vol. 7217, 72170K. 2009.*
- [7] A. Zylbersztein and N.F. Mott, *Metal-insulator transition in vanadium dioxide, Physical Review B, 1975, 11(11), p. 4383-4395.*
- [8] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, *Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, Journal of Materials Research, 1995, 10(11), p. 2842-2848.*
- [9] A. Zaleska, E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, *Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(3-4), p. 469-475.*
- [10] B. Liu, X. Wang, G. Cai, L. Wen, Y. Song and X. Zhao, *Low temperature fabrication of V-doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies, Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3), p. 1112-1118.*
- [11] T. Minami, *New n-type transparent conducting oxides, MRS Bulletin 25/8 (2000) 38.*
- [12] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, and D.P. Cann, *Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, Thin Solid Films, 2006, 496(1), p. 146-156.*
- [13] D.S. Ghosh, et al., *Widely transparent electrodes based on ultrathin metals, Optics Letters, 2009, 34(3), p. 325-327.*

Références I

- [14] S.-I. Na, S.S. Kim, J. Jang, D.-Y. Kim, Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes, *Advanced Materials*, 2008, 20(21), p. 4061-4067.
- [15] E. Elangovan, K. Ramamurthi, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, *Applied Surface Science*, 2005, 249, p. 183–196.
- [16] Aline Gratien. Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. Sciences de la Terre. Thèse doctorat, Université Paris-Est, 2008.
- [17] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, Characterization of transparent conducting oxides, *MRS Bulletin*, 2000, 25(8), p. 58-65.
- [18] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics*, 1971, 42(7), p. 2911-2918.
- [19] S. Samson, C.G. Fonstad, Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals, *Journal of Applied Physics*, 1973, 44(10), p. 4618-4621.
- [20] BENNACEUR KHEIRA, Elaboration and characterization of SnO₂:In thin films deposited by spray pyrolysis technique, these doctorat, University Mohamed Kheider of Biskra 2020
- [21] Ababou Abir. Etude des différentes propriétés électronique et optiques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (tco) de type délafossite, these doctorat, université djillali liabes (2021).
- [22] C. Kiliç and A. Zunger, Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂, *Physical Review Letters*, 2002, 88(9), p. 955011-955014.
- [23] A. Janotti and C.G. Van De Walle, Native point defects in ZnO, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2007, 76(16).
- [24] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E.Fortunato, and R. Ganesan, High near-infrared transparent molybdenum-doped indium oxide thin films for nanocrystalline silicon solar cell applications. *Journal of Solar Energy Materials and Solar Cells*. Volume 93, Issue 1, January 2009, p.92-97.
- [25] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor, *Applied Physics Letters*, 2005, 87(3), p. 1-3.
- [26] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties, *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(5), p. 2631-2645.

- [27] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(12), p. 7764-7772.
- [28] V. Assunçao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature, *Thin Solid Films*, 2003, 427(1-2), p. 401-405.
- [29] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum*, 2002, 64, p. 281–285.
- [30] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 1997, 295(1-2), p. 95-100.
- [31] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, Ordered mesoporous Sb-, Nb- and Ta-doped SnO₂ thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity, *ACS Nano*, 2009, 3(6), p. 1373-1378.
- [32] G. Korotcenkov, S.D. Hana, (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : Doping influence on thermal stability of the film structure, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113, p. 756–763.
- [33] M. Jiang, X. Liu, Structural, electrical and optical properties of Al–Ti codoped ZnO (ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 2008, 255, p. 3175–3178.
- [34] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films, *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(2), p. 1049-1057.
- [35] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66(10), p. 1779-1782.
- [36] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, Photoluminescent characteristics of lithium-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 1997, 293(1-2), p. 103-107.
- [37] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2001, 63(7), p. 0752051-0752057.

- [38] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide, *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11), p. 1-3.
- [39] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, p-type conduction in N-Alco-doped ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(15), p. 31–34.
- [40] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films, *Acta Materialia*, 2009, 57(1), p. 278-285.
- [41] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, p-Type conductivity in the delafossite structure, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3(3), p. 265-270.
- [42] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂, *Nature*, 1997, 389, p. 939–942.
- [43] N.F. Mott, On the transition to metallic conduction in semiconductors, *Can. J. Phys.*, 34, 1356 (1956)
- [44] I. Hamberg, C.G. Granqvist, Evaporated Sn-Doped In₂O₃ Films: Basic Optical Properties and Applications to Energy-Efficient Windows, *J. Appl. Phys.*, 60, R123 (1986).
- [45] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems, *Phys. Status Solidi A* 29, 87 (1975)
- [46] W. D. Vann, R. L. Wagner, and A. W. Castleman, Jr, “Gas-Phase Reactions of Nickel Oxide Clusters with Nitric Oxide. 1. Formation of Nitrogen Dioxide on Nickel Oxide Cluster Anions”, *J. Phys. Chem. A*, 102(1998) 1708-1718.
- [47] HAFDALLAH Abdelkader, « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », thèse de doctorat, Université frères mentouri constantine (2016).
- [48] Carole PAGES « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », thèse de doctorat, université Toulouse III - Paul Sabatier (2007).
- [49] S. Aurore, "matériaux nano hybrides à large bande interdite : étude de synthèse, propriétés et applications", Thèse de doctorat, université de la méditerranée Aix Marseille II (2007).

Références I

- [50] Khaled Zhou, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra (2014).
- [51] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Physical Review B*, 52 (1995) 14316.
- [52] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83, 5447, (1998).
- [53] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1, 102 (1986).
- [54] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physica status solidi b*, 229, 2, 911 (2001).
- [55] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer, and R. Seshadri, *Phys. Rev. B* 68 (2003).
- [56] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRSPress, (1975).
- [57] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [58] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35(2000) 193
- [59] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [60] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 71.
- [61] M.V. Nikolić, V. Blagojevi, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zorba, D. Vasiljevi-Radovi, P.M. Nikoli, M.M. Risti, Far infrared properties of sintered NiO. *Journal of the European Ceramic Society* 27 469–474 (2007).
- [62] D. SAHNOUNE. Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinnelle. Thèse doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra (2022)
- [63] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo *Applied Surface Science* 253 1781–1786 (2006).
- [64] Simon PERUSIN, thèse de doctorat N° d'ordre : 2164, Université TOULOUSE (2004).
- [65] H.Benzarouk, Mémoire de magister, Université d'Annaba (Algérie), (2008).
- [66] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (2007).
- [67] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (Algérie), 2016.

Références I

- [68] P.Gravereau. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. HAL Id: cel-00671294 (2011).
- [69] Ahmed Alshahrie, Structure, morphology and optical behavior of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films prepared by a modified sol-gel method, *Superlattices and Microstructures*, 96 (2016)75-81.
- [70] Séverine 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), l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Thèse de Doctorat, 2007
- [71] M. Belkhir, Structure de bandes à spin polarisé par la méthode des fonctions localisées: application à MnO et NiO, Thèse de doctorat, Université de Metz (1988).
- [72] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 1381–1392 (2006).
- [73] Esteban Damian Avendanosoto, thèse de doctorat, acta universitatis up saliensis uppsala (2004).
- [74] Randy. L. Huffman, thèse de master de science, université Oregon state (2002).
- [75] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, "Transparent conducting ptype NiO thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 236, pp. 27–31, (1993).
- [76] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie- PARIS VI (2007).
- [77] K. Zrikem, Influence du traitement uv et du dopage au lithium sur les propriétés électrochromes de couches minces d'oxyde de nickel préparées par sol-gel. These doctorat, université de cad i ayyad de marrakech (2019).
- [78] G.Yasser. Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO); application en photovoltaïques. Thèse de doctorat, université ferhat abbas-setif1 (2019). UMR ICAR groupe COAST, Université Lyon 2 (2004).
- [79] L.Berkat, L.Cattin, A.Reguig, M.Regragui, J.C.Bernède, Comparison of the physico-chemical properties of NiO thin films deposited by spray pyrolysis, *Material Chemistry and Physics* 89 11-20 (2005).
- [80] B.A.Reguig, A.Khelil, L.Cattin, M.Morsli, J.C.Bernède, Properties of NiO Thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process, *Applied Surface Science* 253 4330-4334 (2007).

Références I

- [81] H.Kamel, E.K, Elmaghraby, S.A.Ali, K.Abdel-Hady, Characterisation of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth* 262 424-434 (2004).
- [82] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo *Applied Surface Science* 253 1781–1786 (2006).
- [83] Stefan STANESCU, Thèse doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg I, (2002).
- [84] A. Sahki, A. Larbi, M. Cherif Boudiaf. Modélisation de la conductivité de capteurs de gaz à base de couches minces de phtalocyanine de cuivre, *Rev. Sci. Technol., Synthèse* 34 : 18 -27 (2017).
- [85] Z. EL JOUAD. Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques , Thèse doctorat, Université Bretagne Loire (2017).
- [86] D.M. Banall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Kayama, M. Y. Shen, T. Gato, *Appl.Phys. Lett.* 70 (1997) 2230.
- [87] S.T. Lett, Y. M. Wang, X. Y. Hou, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999)690
- [88] F. Fossard «Spectroscopie infrarouge des fils et boîtes quantiquesd InAs /InAlAs /InP (001) », thèse de doctorat, université Paris XII Orsay (2002).
- [89] Khelifi Samira, « Modélisation d'une cellule solaire Ga_{1-x}Al_xAs(n)-GaAs(i)-GaAs(p) » mémoire de magister, 2011, université Béchar.

Chapitre II

Elaboration et méthodes de caractérisation

II.1 Introduction (Méthodes générales de dépôt des couches minces)

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent.

Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories [1] :

- méthodes physiques.
- méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (fig. II.1) suivant :

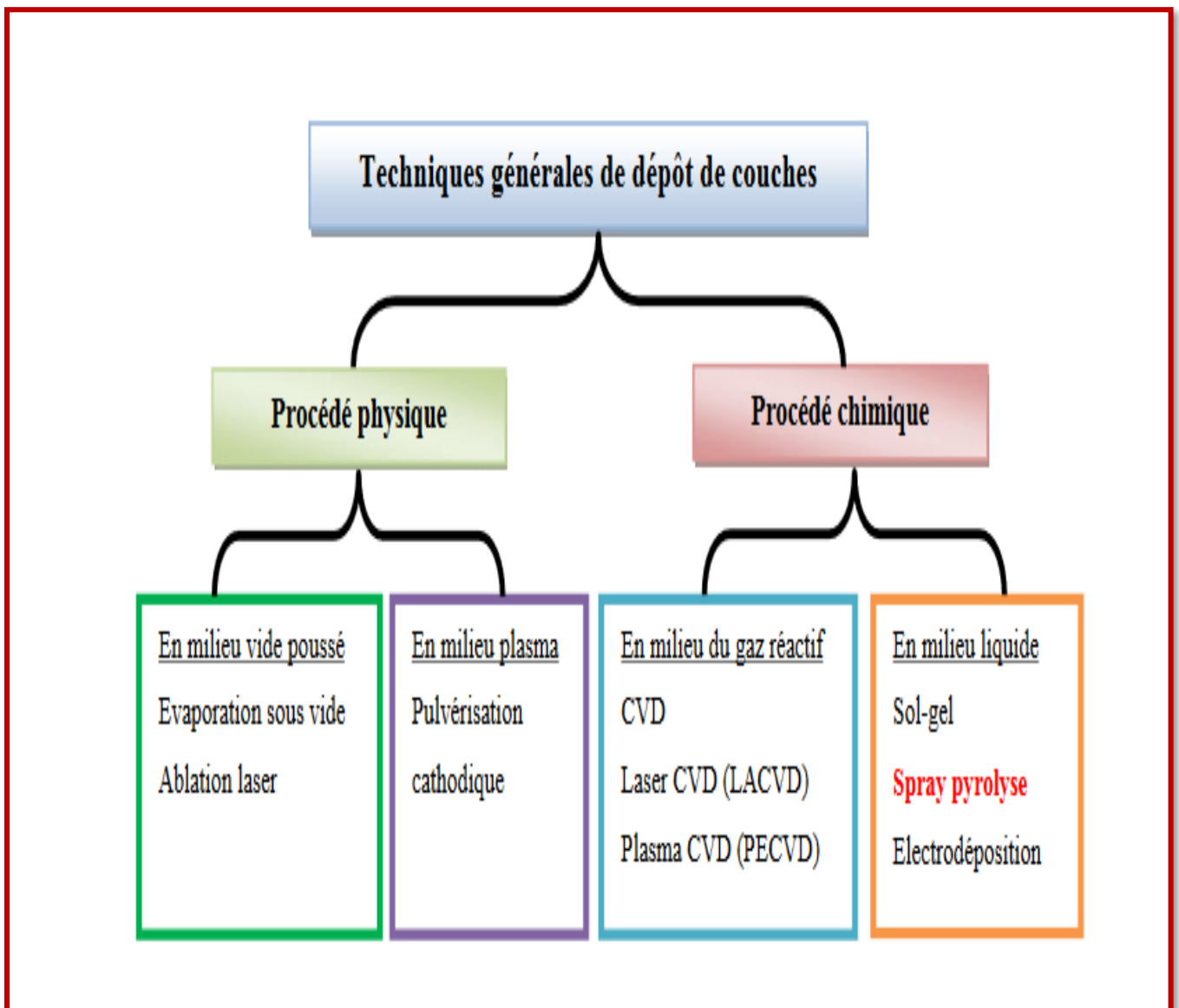


Figure II.1: Techniques de dépôt des couches minces.

II.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D)

La CVD (Chemical Vapor Deposition) représente le processus de réalisation de couches minces sur un substrat chauffé, par réaction chimique de précurseurs gazeux du matériau à déposer. Ces précurseurs peuvent être les gaz de départ ou peuvent provenir de réactions de déplacement, d'oxydo-réduction, d'hydrolyse, de décomposition thermique, etc. Les composés volatiles du matériau à déposer peuvent, éventuellement, être dilués dans un gaz porteur.

Généralement une installation de dépôt CVD comprend [2] :

- Un dispositif d'alimentation des précurseurs gazeux;
- Un réacteur de dépôt;
- Un dispositif de récupération/recyclage des gaz.

Il existe deux types de réacteurs [2]: Les réacteurs à paroi chaude et les réacteurs à paroi froide. Dans le cas des réacteurs à paroi chaude, le réacteur est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 10 Pa (technique LP CVD : Low-Pressure CVD). Les dépôts se produisent sur les substrats, mais aussi sur les parois.

Dans le cas des réacteurs à paroi froide seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau de celui-ci; elle se produit à pression atmosphérique.

Comme le substrat doit être chauffé pour que les réactions chimiques puissent se produire, l'inconvénient le plus important de la CVD est la limite de température que peut supporter le substrat. Plusieurs méthodes ont été mises au point à partir de la CVD:

- ❖ La PECVD (Plasma Enhanced CVD) qui utilise une décharge plasma au lieu de la température pour initier les réactions chimiques;
- ❖ La LECVD (Laser Enhanced CVD) qui utilise un faisceau de photons monochromatique pour amorcer des réactions de décomposition;
- ❖ La MOCVD (Metal Organic CVD) qui utilise des précurseurs organo-métalliques, caractérisés par des températures basses de décomposition.

Si la CVD est une technique facile à mettre en œuvre et qui permet d'obtenir une grande vitesse de dépôt, un bon contrôle de la stoechiométrie, de la morphologie, de la structure cristalline et de l'orientation de la croissance, elle compte parmi ses inconvénients l'agressivité, la toxicité et/ ou l'instabilité à l'air des précurseurs. Les produits peuvent attaquer le substrat, provoquant porosité, mauvaise adhérence et contamination du dépôt [2].

II.1.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) [3]

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD: Physical Vapor Deposition) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur; par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas pollution.

II.1.2.1. L'évaporation thermique [2]

L'évaporation thermique consiste en l'évaporation du matériau à déposer, le transport des vapeurs ainsi obtenues vers le substrat et leur condensation sur celui-ci. Elle se réalise sous vide secondaire (10^{-3} — 10^{-5} Pa) pour réduire la contamination et pour augmenter le libre parcours moyen des particules. Le matériau de départ utilisé sous forme de poudre est chauffé jusqu'à évaporation soit par chauffage résistif, soit par bombardement électronique, soit par faisceau laser; il est ainsi collecté sur un substrat. L'avantage de l'évaporation thermique réside dans sa simplicité de mise en œuvre et les vitesses relativement grandes de dépôt; elle a été très utilisée par exemple pour les couches minces optiques. Un problème majeur pour les systèmes multi-composants est qu'une évaporation incongrue peut intervenir, conduisant à des films inhomogènes, ayant des stoechiométries qui peuvent être très différentes de celles du matériau de départ. D'autre part, l'adhérence des films obtenus est parfois médiocre et la densité des couches faible. Ces phénomènes sont liés à la faible énergie des particules transférées.

II.1.2.2. Les dépôts par laser pulsé ou ablation laser

Cette technique qui a été proposée par l'équipe de (Balle core) [3], est une technique apparentée à l'évaporation thermique. Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (pulsed laser deposition) est relativement simple. Un faisceau laser pulsé (une impulsion dure environ une nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible et peut être collectée sur un substrat placé en vis-à-vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat).

Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat. La modification de l'épaisseur des films en jouant sur les paramètres du laser permet de déposer des films ayant des profils de composition complexes. Cette technique semble très attractive pour les composants optiques. Parmi ses inconvénients, on peut citer l'inhomogénéité en épaisseur sur de larges surfaces [2].

II.1.2.3. L'ion plating [3]

La surface de la couche déposée est soumise à un bombardement de particules énergétiques ayant une énergie suffisante pour modifier la région interfaciale et donc les propriétés de la couche. Les changements induits peuvent être au niveau de l'adhérence, de la morphologie, de la densité de la couche, etc. On peut alors réaliser des films de haute qualité mais le procédé est très complexe technologiquement.

II.1.2.4. L'épitaxie en jets moléculaires [3]

Le principe de cette méthode également dérivée de l'évaporation thermique, est l'interaction d'un flux atomique ou moléculaire obtenu à partir de cellules d'évaporation (cylindriques ou coniques), qui est orienté vers un substrat (généralement monocristallin) chauffé à une certaine température. L'opération a lieu dans une enceinte à très basse pression ($< 10^{-8}$ Pa). Cette méthode permet de pallier à l'inconvénient de l'évaporation thermique (l'évaporation incongrue des composants) puisque chaque élément est alors chauffé indépendamment à une température appropriée. Si, par cette technique on peut réaliser des films de haute pureté et d'excellente qualité cristalline à des températures de substrat relativement basses, elle est prohibitive car très lente et nécessitant un ultravide.

II.1.2.5. La pulvérisation cathodique

II.1.2.5.a Historique [4]

C'est en 1852 que Grove et plus tard Plucker montrèrent que l'établissement d'une décharge entre deux électrodes conductrices dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînait l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps considéré comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production de films minces.

Les premiers circuits intégrés ont beaucoup contribué à ce renouveau en raison notamment des excellentes qualités mécaniques des films obtenus par ce qui a été depuis appelé la pulvérisation cathodique.

❖ Les plasmas

La pulvérisation cathodique du matériau à déposer est obtenue à l'aide de plasmas dont l'émission lumineuse sera pour nous un moyen de contrôle pendant le dépôt. Nous nous intéressons plus particulièrement aux plasmas froids, c'est à dire aux plasmas dont le degré d'ionisation est faible, typiquement inférieur à 10^{-4} . Ce sera aussi de tels plasmas que nous considérons pour le traitement de surface de notre polymère.

Nous allons présenter brièvement les principales caractéristiques des plasmas qui sont des milieux extrêmement complexes car composés de nombreuses espèces chimiques. Ils sont constitués par un gaz ionisé sous l'influence d'un champ électrique. Le système qui est hors équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière. Il est constitué de particules neutres et de particules chargées.

Les neutres stables sont des atomes ou molécules qui, pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules [5].

❖ Les électrons

Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. Du fait de leur masse très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite, à énergie égale, que les autres espèces. Ils répondent, comme nous le verrons par la suite, aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ce sont aussi les électrons qui, du fait de leur grande mobilité, sont responsables de la conductivité des plasmas [5].

❖ Les ions

Dans une décharge très puissante, les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} . Par contre, dans les décharges réactives usuelles, les ions sont en général une fois chargés mais peuvent se présenter sous forme d'édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule qui conduisent à une polymérisation dans la phase gazeuse [5].

❖ Les fragments moléculaires, ou radicaux libres

Un plasma réactif contient un grand nombre de fragments moléculaires qui, au bout d'un temps assez court réagissent soit avec une autre molécule, soit avec la paroi.

❖ Les photons

Les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des états électroniques: ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition du plasma [5].

II.1.2.5.b Description générale

Le matériau à déposer, également appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimension sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir.

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative par rapport à une deuxième électrode (l'anode) disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas, l'anode sert de porte-substrat et est généralement maintenue à la masse (potentiel électrique nul) ce qui facilite son utilisation.

Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes; c'est ce même phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes:

le gaz résiduel est devenu conducteur; il contient alors [3] :

- *des électrons et des ions négatifs qui sont attirés par l'anode.
- * des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

La figure II.2 présente le mécanisme de la pulvérisation cathodique.

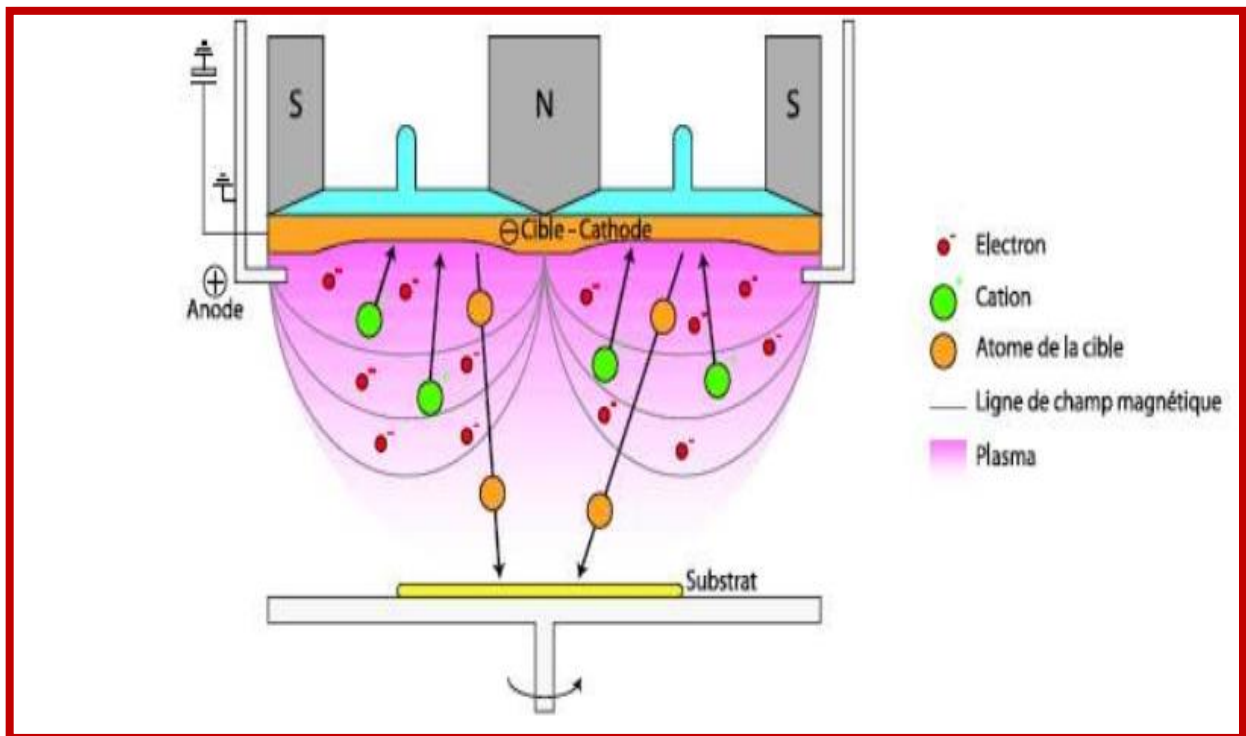


Figure II.2: Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron[5]

II.1.2.6. La méthode de Sol-Gel

❖ Généralités

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont (figure II.3) [6]:

- ◆ **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ◆ **Voie métallo-organique** ou **polymérique**: obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

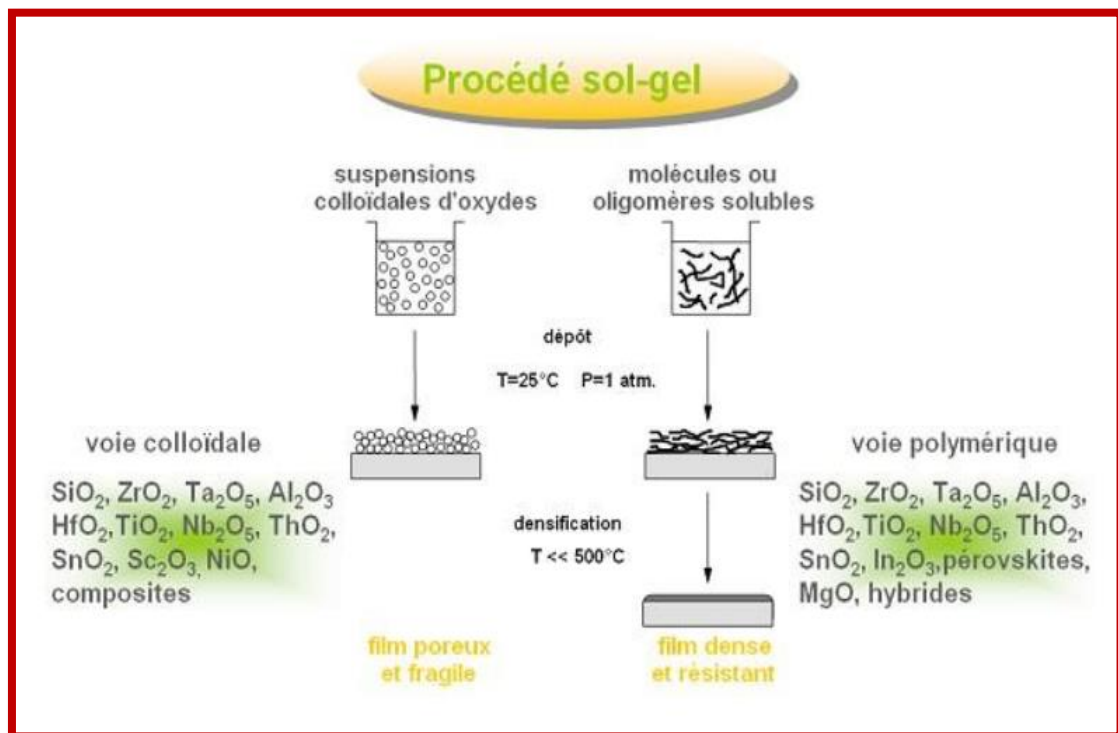


Figure II.3: voies de synthèse sol-gel

II.1.2.7 Spray pyrolysis

Le spray ultrasonique est une technique relativement simple, qui utilise des moyens pas chers, donne la possibilité de déposer un large choix de matériaux [7]. Elle permet d'obtenir des couches minces TCO avec une vitesse de croissance [8]. Elle présente également l'avantage d'élaborer des films minces sur de grandes surfaces.

La figure (II.4) représente notre appareil Spray Pyrolysis Equipment - Holmarc

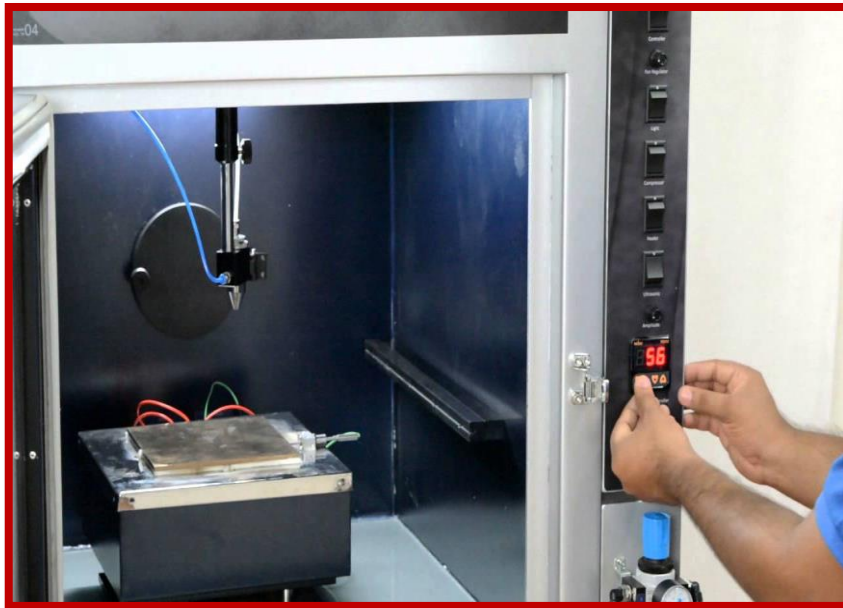


Figure (II.4) Appareil de Spray Pyrolysis Equipment - Holmarc

II.2 Description du dispositif

Pour concevoir une installation de spray pyrolysis, il faut réunir le minimum nécessaire pour réaliser un dépôt par cette technique. Une unité standard de spray pyrolysis comporte les parties suivantes (Figure II.5):

- *Partie électrique: elle alimente tous les appareils de l'installation.
- *Partie pompage: c'est le compresseur utilisé pour obtenir le pompage de solution.
- *Partie de dépôt: elle est formée par deux électrodes et un magnétron.
- *Partie mécanique: pièces de connexion (pièces d'accessoire, éléments de canalisation...).

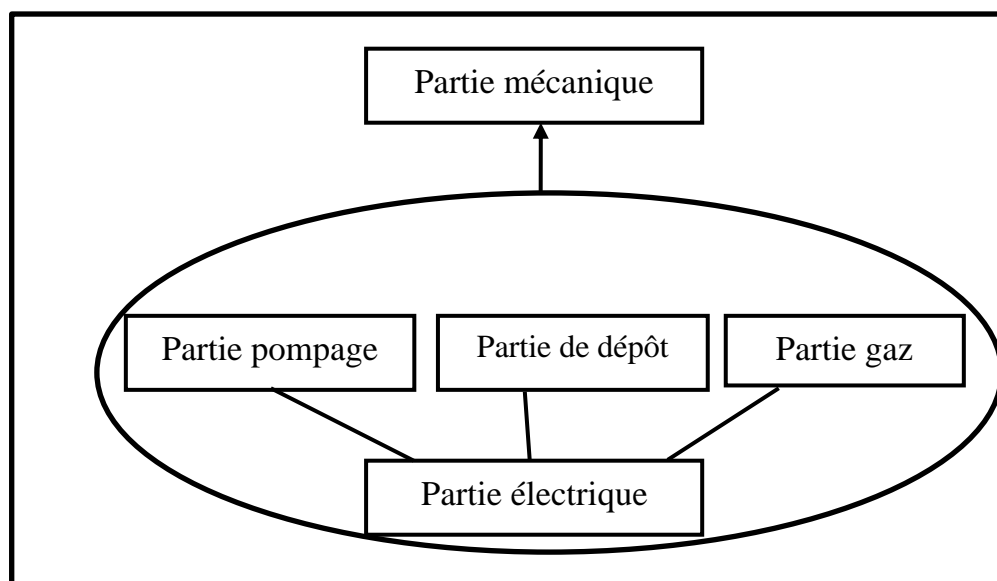


Figure II.5: éléments standards d'une installation de Spray Pyrolyse.

II.3 Techniques de caractérisation

Dans notre travail, nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser nos couches minces.

II.3.1 Caractérisation structurale

II.3.1.a Diffraction de rayons X (DRX)

L'étude par la diffraction des rayons X nous permet de déterminer la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, les paramètres de maille et la taille des cristallites, et l'analyse des contraintes agissant à l'intérieur des films.

❖ Principe de l'analyse par DRX.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique incident est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques (hkl) d'orientation donnée (Figure II.6). La diffraction aura lieu seulement lorsque la relation de Bragg est vérifiée [9] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \tag{II.1}$$

d_{hkl} : la distance interréticulaire, c'est à dire la distance entre deux plans cristallographiques.

hkl: indices de Miller.

θ : l'angle d'incidence et donc l'angle de réflexion par rapport à ces plans.

λ : la longueur d'onde des photons X incidents.

n: l'ordre de diffraction (nombre entier).

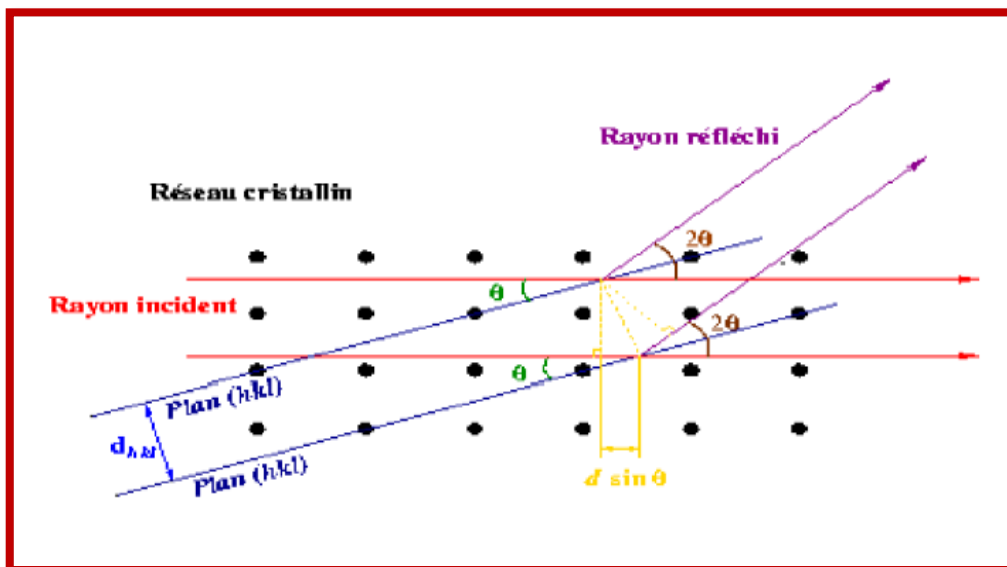


Figure II.6. Schéma simple représentant la famille de plans cristallins en condition de Bragg [9].

Le principe de la diffraction est schématisé par la figure II.7.

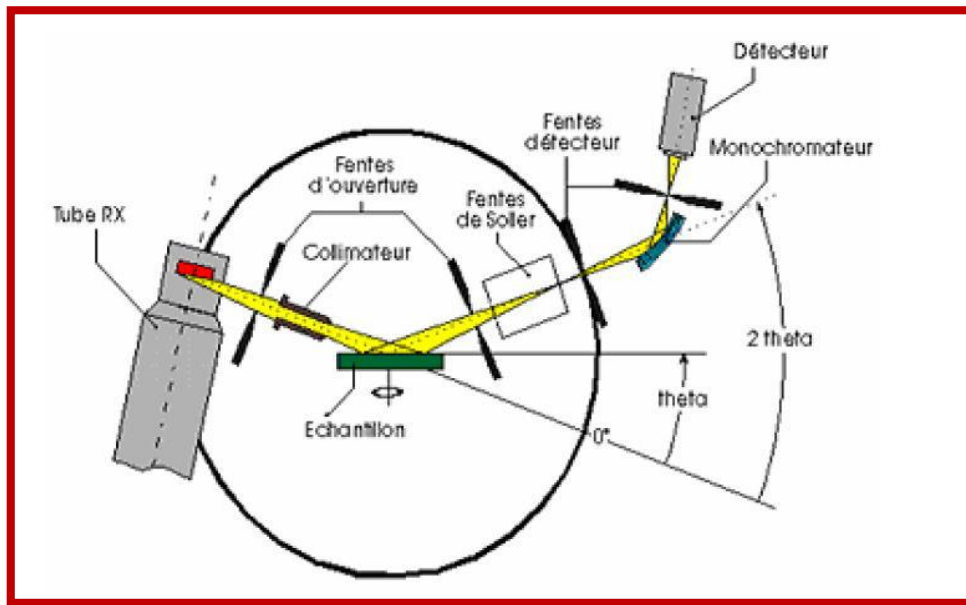


Figure II.7: Principe général de la diffraction des rayons X [10].

❖ **Détermination de la taille des cristallites**

A partir des spectres de diffraction, il est possible de calculer la taille approximative des grains grâce à la relation de Debye-Scherrer [11,12]:

$$D = 0.9 \lambda / (\beta \cos \theta) \tag{II.2}$$

où les paramètres sont:

D: la taille des cristallites (nm).

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å).

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, exprimée en radian (Figure II.8)

θ : l'angle de diffraction en degrés.

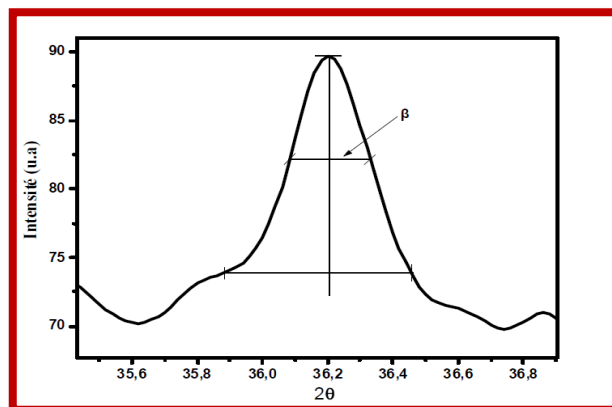


Figure II.8. Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction des rayons X) [13]

❖ **Fiche JCPDS de la phase ZnO** Code de Référence : 00-036-1451 [14]

a(Å): 3.2498

b(Å): 3.2498

c (Å): 5.2066

Tableau II.1. Liste des pics

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60332	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47592	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91114	47.539	23.0
5	1	1	0	1.62472	56.603	32.0
6	1	0	3	1.47712	62.864	29.0
7	2	0	0	1.40715	66.380	4.0
8	1	1	2	1.37818	67.963	23.0
9	2	0	1	1.35825	69.100	11.0
10	0	0	4	1.30174	72.562	2.0
11	2	0	2	1.23801	76.955	4.0
12	1	0	4	1.18162	81.370	1.0
13	2	0	3	1.09312	89.607	7.0
14	2	1	0	1.06384	92.784	3.0
15	2	1	1	1.04226	95.304	6.0
16	1	1	4	1.01595	98.613	4.0
17	2	1	2	0.98464	102.946	2.0
18	1	0	5	0.97663	104.134	5.0
19	2	0	4	0.95561	107.430	1.0
20	3	0	0	0.93812	110.392	3.0
21	2	1	3	0.90694	116.279	8.0
22	3	0	2	0.88256	121.572	4.0
23	0	0	6	0.86768	125.188	1.0
24	2	0	5	0.83703	133.932	3.0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0
26	2	1	4	0.82370	138.513	2.0
27	2	2	0	0.81247	142.918	3.0

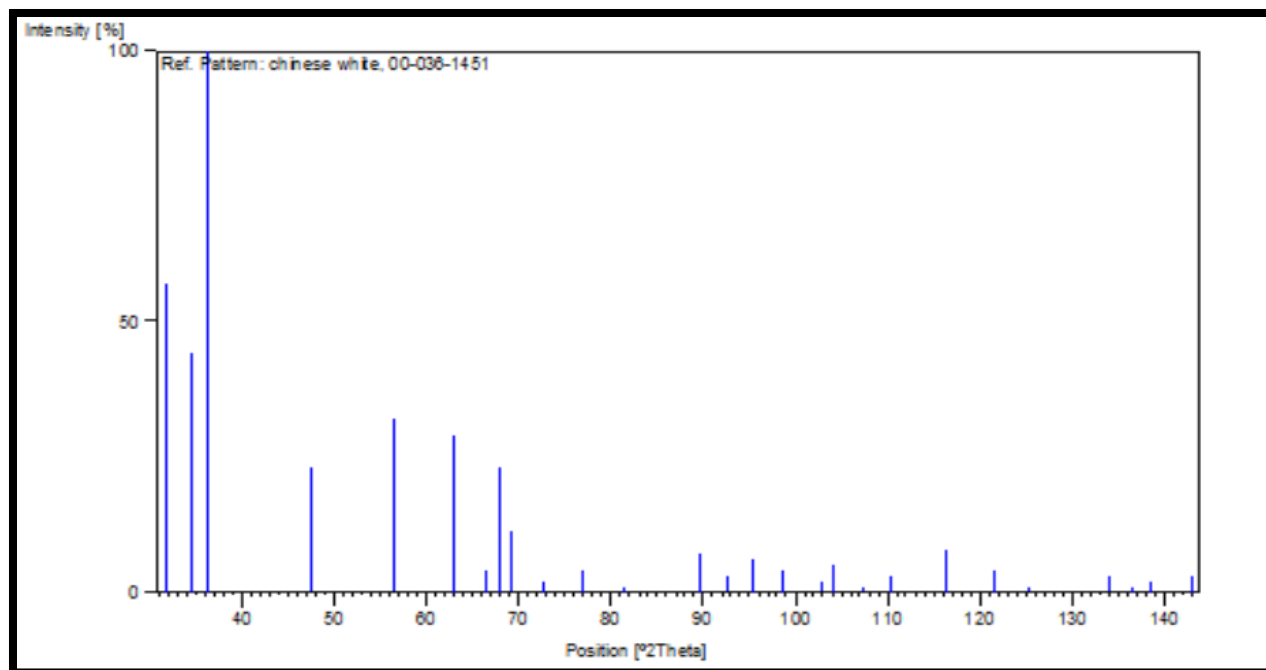


Figure II.9. Fiche JCPDS de ZnO N0 36-1451

❖ Fiche JCPDS de la phase NiO

Code de Référence : 01-075-0197

a(Å): 4.1700

b(Å): 4.1700

c (Å): 4.1700

Tableau II.2. liste des pics

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.40755	37.320	68.8
2	2	0	0	2.08500	43.363	100.0
3	2	2	0	1.47432	62.997	43.7
4	3	1	1	1.25730	75.564	14.3
5	2	2	2	1.20378	79.569	10.4

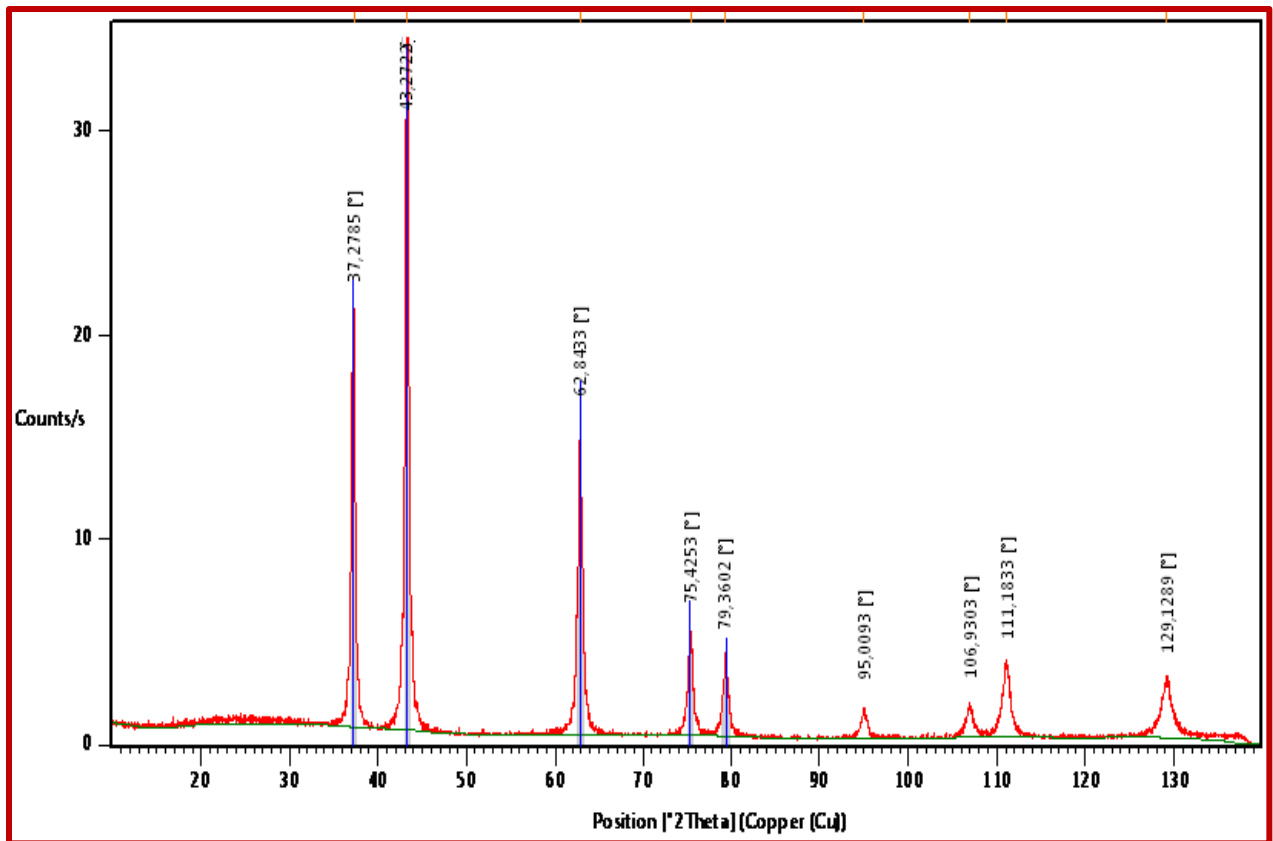


Figure II.10 : Fiche JCPDS de la phase NiO [15]

II.3.1.b La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode optique analysant la dynamique des atomes au travers du couplage tensoriel entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité des liaisons chimiques, en d'autres termes la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes. Cette méthode exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. Prévu en 1922-1923 par Brillouin et Smekal [18,19], le décalage en fréquence de la lumière diffusée fut observé en 1928 pour les liquides en Inde par Raman et Krishnan [20] et quelques mois plus tard en France dans des solides par Rocard [21] et Cabannes [22] ainsi qu'en Russie par Mandelstam et Landsberg [23,24]. En fait, cette technique ne commença à se développer largement qu'avec l'essor des lasers dans les années 1970. La disponibilité de détecteurs CCD à haute sensibilité dans les années 1990, en association avec une architecture multicanale, permit, en divisant les temps de mesure par 10 - ou corollaire, en travaillant avec des puissances dix fois plus faibles, ou en focalisant le spot laser avec un objectif de microscope de plus fort grossissement - d'analyser sans détérioration, non plus seulement des cristaux transparents «de physicien», mais la plupart des

matériaux, opaques ou colorés. Depuis peu, la nouvelle architecture des spectrographes, où le premier étage éliminant la lumière diffusée élastiquement utilise un filtre optique spécifique (notch), à la place des «traditionnels» réseaux, a encore amélioré la sensibilité et ainsi élargi le nombre de systèmes pouvant être étudiés efficacement. Le développement des capacités des microordinateurs fait de cette technique un véritable outil pour visualiser, souvent quantitativement, la géométrie, la distribution et l'état de contrainte mécanique ou thermique des phases constitutives des matériaux ou de systèmes associant plusieurs matériaux, cela avec une résolution micrométrique. Les dernières générations d'appareils étant transportables, leur utilisation comme instrument de contrôle de process ou de fabrication se développe.

❖ Principe de la spectroscopie Raman.

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0} \quad (\text{II.3})$$

avec h : constante de Planck (6.63×10^{-34} J·s), ν_0 : fréquence de la radiation incidente, c : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s) et λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée de sorte que :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, et dans ce cas on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh,
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence. Celle dernière est déterminée comme la diffusion inélastique ou diffusion Raman et représente environ 1 photon Raman pour 10⁸ photons incidents (en ordre de grandeur).

La figure 1.1 ci-dessus illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman. Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) et on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon), ce qui correspond à la raie anti-Stokes.

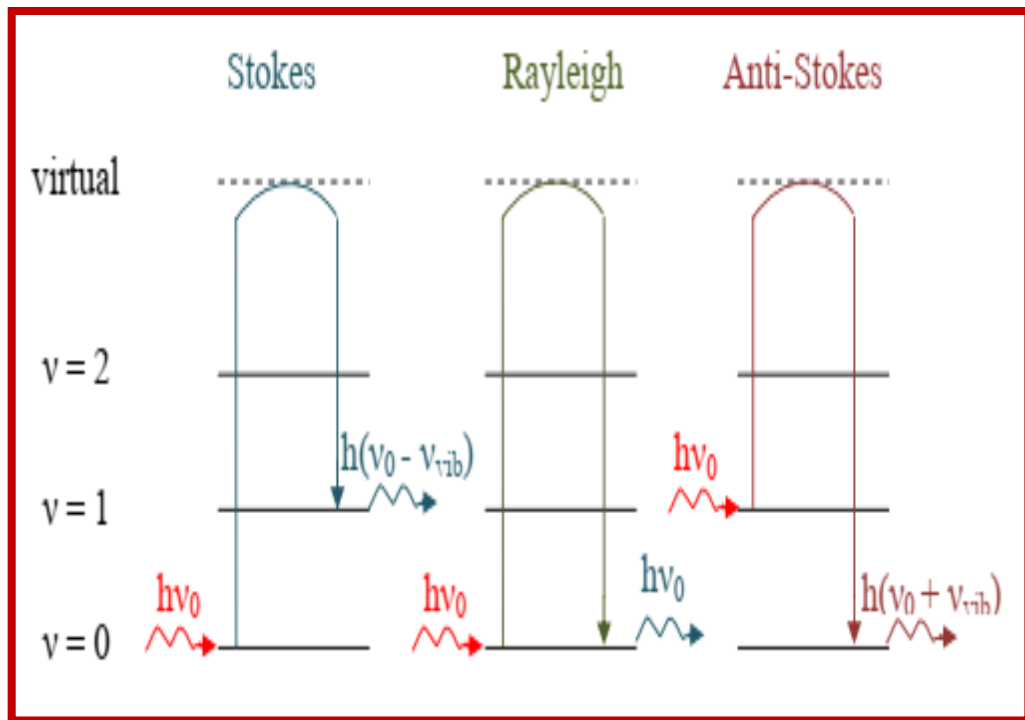


Figure II.11. Raman and Rayleigh diffusion mechanisms in case of $\nu_0 \gg \nu_{vib}$

II.3.2 Caractérisation optique

II.3.2.1 Spectroscopie UV- Visible [25]

La spectroscopie UV- Visible est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour l'analyse des propriétés optiques des échantillons. Cette méthode d'analyse optique non destructive permet de déterminer le coefficient d'absorption, le gap optique, l'indice de réfraction et l'épaisseur du film.

La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV visible.

Le dispositif utilisé pour la spectroscopie UV-Vis est un spectrophotomètre (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau. Il est composé essentiellement de:

- ❖ Une source de lumière (deux lampes).
- ❖ Un monochromateur mobile permettant la sélection de longueur d'onde.
- ❖ Un détecteur.

Le spectrophotomètre est piloté par un microordinateur doté d'un logiciel UVPC, et le type de spectre enregistré est en fait l'évolution de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la figure II.12 :

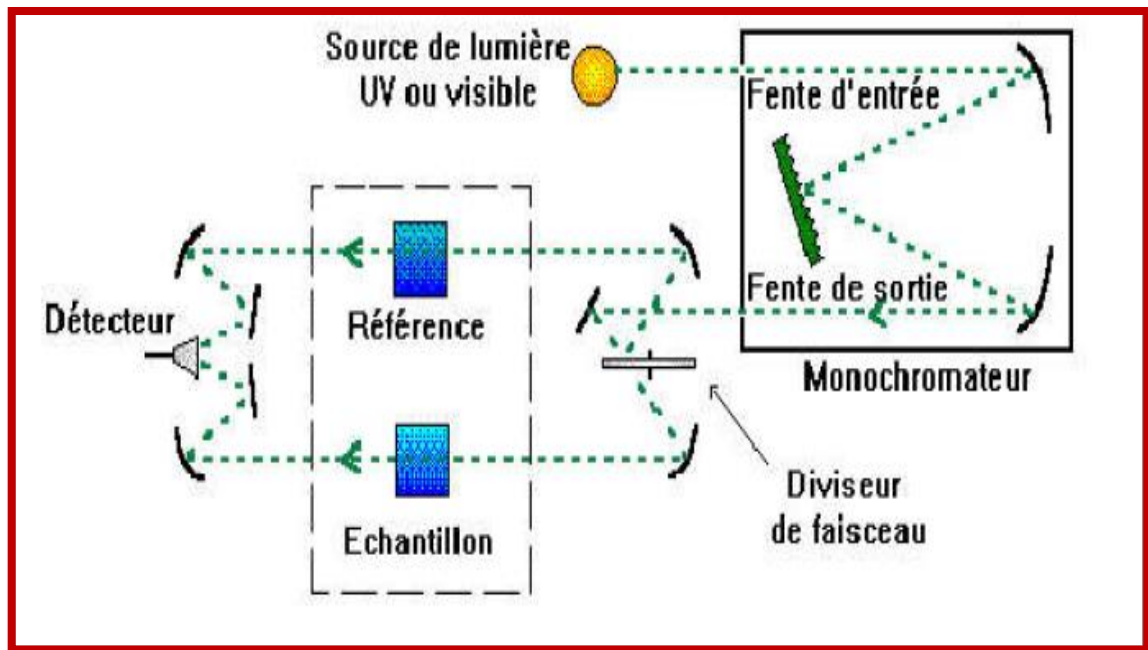


Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre [25].

❖ Détermination du coefficient d'absorption [26]

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer :

$$T = (1 - R^2)e^{-\alpha d} \quad (\text{II.4})$$

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.5})$$

Où d est l'épaisseur du film, et T la transmittance et λ est la longueur d'onde du photon.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(100-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est faible.

II.3.2.2 Spectroscopie des lignes noires (m-lines): coupleur à prisme

La spectroscopie de lignes noires permet de caractériser tout film transparent d'indice supérieur à celui du substrat dont l'épaisseur et la qualité optique sont suffisantes pour favoriser le guidage optique. La spectroscopie m-lines est une méthode d'analyse optique qui permet de mettre en évidence les différents modes guidés et, par conséquent, de

déterminer les différents paramètres opto-géométriques, à savoir l'indice de réfraction (par l'intermédiaire des indices effectifs) et l'épaisseur du guide (cas d'un guide d'onde multimodes). Ces derniers paramètres pourraient être déterminés par d'autres techniques telles que l'éllipsométrie pour l'indice, la spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS), la profilométrie ou la microscopie à balayage pour la détermination de l'épaisseur. Cependant, par rapport à ces techniques, la spectroscopie des lignes noires présente l'avantage d'être simple, efficace, précise, non destructive et relativement facile à mettre en œuvre [27].

Le principe de l'expérience m-line, qui est présenté schématiquement sur la figure (II.13), consiste à coupler un faisceau laser (He-Ne à 632 nm) d'intensité I_0 dans un guide au moyen d'un prisme d'indice de réfraction n_p (l'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice du guide pour qu'il y ait réflexion totale). Le couplage est obtenu par pression avec une vis micrométrique, et en principe devant limiter l'épaisseur d'air entre le prisme et le guide. Le faisceau incident est focalisé sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle j directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence i . Cette réflexion est accompagnée, au point de couplage, d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide moins réfringent que le prisme. Ainsi, pour certaines valeurs discrètes de l'angle j telles que $N_m = n_p \sin j$, on aura un couplage par onde évanescente correspondant à un mode d'indice effectif N_m dans le guide. Ceci entraîne l'apparition d'une ligne noire sur l'image réfléchie du faisceau incident (photo des lignes, Figure II.13). Chaque ligne noire correspond à un mode excité (guidé) dans le guide d'onde. Ceci est illustré sur la figure (II.14) qui présente un spectre « m-lines » caractéristique d'un film ZnO sur verre mettant en évidence un mode guidé.

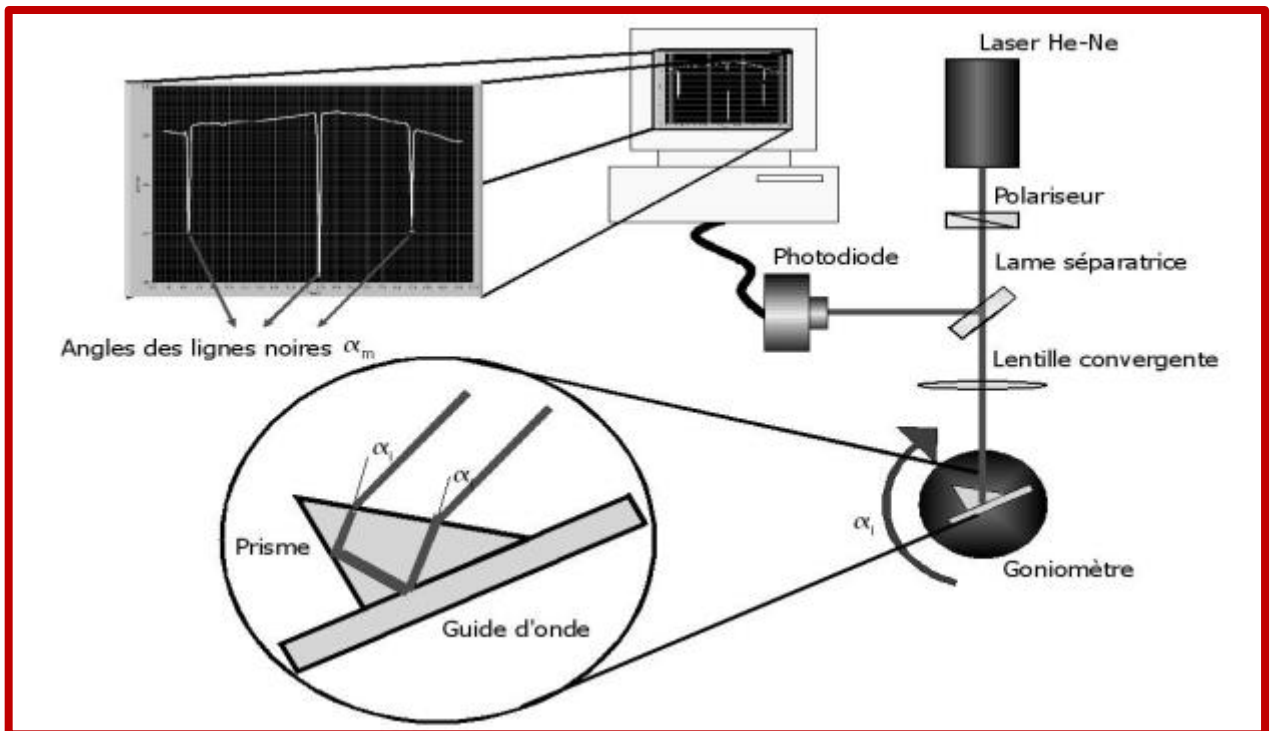


Figure II.13. Montage expérimental du banc de spectroscopie m-lines en faisceau quasi-parallèle [27].

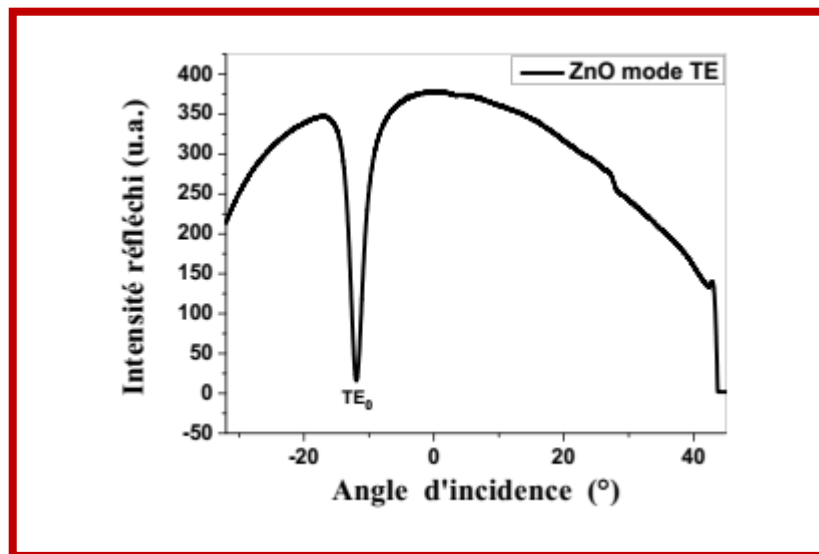


Figure II.14. Exemple de spectre de modes guidés pour un film déposé sur du verre

La propagation de la lumière dans le guide est fonction de l'orientation du prisme par rapport au faisceau incident et c'est à partir de ces différentes orientations que l'on peut déterminer l'indice effectif du mode, en utilisant la relation :

$$N_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right] \quad (II.6)$$

n_p : l'indice du prisme ;

A_p : l'angle du prisme exprimé en degré (par rapport à la face en contact avec le film) exprimé en degré.

A partir des différentes valeurs de N_m , les paramètres optogéométriques du film (épaisseur e et indice de réfraction n_f) sont déduits des équations de dispersion qui relient l'indice effectif des modes guidés N_m à l'indice n_f et l'épaisseur e du film :

- Pour les modes transverses électriques (TE)
- Pour les modes transverses magnétiques (TM)

$$\frac{2\pi}{\lambda} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan\left(\frac{n_f^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{n_m^2 - N_c^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + \frac{n_f^2}{n_s^2} \arctan\left(\frac{n_m^2 - N_s^2}{n_f^2 - N_m^2}\right) + m\pi \quad (II.7)$$

Avec:

n_c : l'indice de réfraction de la gaine supérieure (dans notre cas c'est l'air $n_c= 1$),

n_s : l'indice de réfraction de la gaine inférieure (le substrat),

λ : la longueur d'onde du faisceau laser utilisé,

m : ordre du mode.

II.4 Étapes de dépôt d'une couche mince

Comme il est illustré sur la figure. II.17, le dépôt d'une couche mince se fait selon quatre étapes.

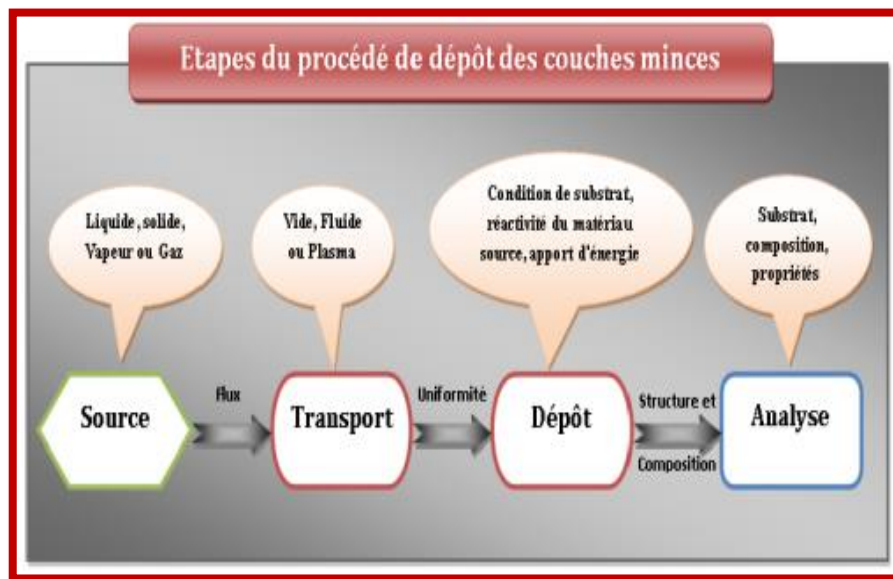


Figure II.17. Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces

❖ La source

Elle constitue le matériau de base du film mince à déposer. Elle peut être sous forme solide, liquide, vapeur ou gazeuse.

❖ Transport

Le transport des espèces de la matière à déposer s'effectue dans un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Le milieu peut affecter l'uniformité du flux des espèces, ce qui influe sur la couche déposée.

❖ Croissance de la couche déposée sur le substrat

Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le processus de dépôt de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface (rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui se dépose), la réactivité du matériau arrivant sur cette surface (coefficient de collage) et l'énergie déposée sur la surface (température du substrat, photons, ions positifs)

❖ **Analyse:** l'analyse et la caractérisation des substrats.

II.5 Préparation des solutions

Pour la préparation de la solution, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) comme précurseur fournissant les atomes de zinc selon le rapport molaire désiré, l'eau désionisée a été choisie comme un autre réactant (dissolvant) pour fournir les atomes d'oxygène [28,29]. Afin, d'obtenir des couches de ZnO à différentes molarités. La masse utilisée est calculée par l'expression suivante :

$$m_{\text{précurseur}} = \frac{[M] \cdot MV_0}{1000} \quad (\text{II.8})$$

$m_{\text{précurseur}}$: Masse nécessaire pour V_0 de précurseur.

$[M]$: Molarité de la solution.

V_0 : Volume utilisé.

Une agitation magnétique est nécessaire pendant quelques minutes à la température ambiante, pour bien dissoudre la masse et obtenir une solution homogène (fig II.15).



Figure II.18 Un agitateur magnétique

1) Acétate de zinc

L'acétate de zinc utilisé dans notre étude est représenté sur la figure ci-dessous. Ce dernier est un composé chimique de formule $Zn[OOCCH_3]_2$ ayant souvent la structure d'un dihydrate $Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$. Il est produit par action de l'acide acétique CH_3COOH sur du carbonate de zinc $ZnCO_3$ (smithsonite) ou du zinc élémentaire (métallique). Il se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant, sa masse moléculaire est de 209.38 g/mol pour un point de fusion égal à $237^\circ C$, sa densité à $20^\circ C$ est de 1.735 et une masse molaire de l'ordre de 219,50 g/mol.



Figure II.19 Acétate de zinc

2) Nitrate de nickel

Le nitrate de nickel utilisé dans notre étude est représenté sur la figure ci-dessous. Ce dernier est un composé chimique de formule $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

Apparence : vert émeraude solide hygroscopique

La formule moléculaire : $\text{N}_2(\text{NiO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La masse molaire : 290.8 g/mol, État physique : Solide.

Densité : 2.05 g/cm³, Point de fusion : 56.7 °C



Figure II.16. Nitrate de nickel

II.6 Préparation des substrats

Les substrats que nous avons choisis pour déposer nos films minces sont des substrats en verre qui sont bien adaptés à l'adhérence des films déposés et à la caractérisation optique de nos couches minces.

Leur nettoyage est une étape très importante qu'il faut effectuer juste avant l'étape de dépôt pour éliminer la présence de toutes contaminations (de graisse, de poussières ...), dans le but d'élaboration des couches minces de bonne qualité (bonne adhérence sur le substrat, uniformité d'épaisseur).

Le nettoyage des lames de verre nécessite les étapes suivantes :

- * Trempage dans une solution d'acétone ($\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$) pendant 15 mn.
- * Rinçage à l'eau distillée pendant 15 mn.
- * Séchage à l'aide d'un papier optique.

Références II

[1] Serrar H. Elaboration et caractérisation de couches minces à base d'oxydes, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine – Algéri (2019).

[2] LPML: Laboratoire de physico – chimie de la matière condensée U.Mantpellier 2000.

[3] Yan – mei Jiang, pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, thèse, université de Paris – sud, centre D'Orsay 04/12/1992.

[4] Aimé Richard et Anne – Marie durand, Le vide, les couches minces, Les couches dures, Edition IN Fine 1994.

[5] Abdellah Moustaghfir .Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc.Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (2004).

[6] Guillaume Schelcher, thèse de doctorat intitulée: «*Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micros et nanosystèmes* », Université Paris-Sud, Paris XI (2012) 40-41.

[7] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, Thin Solid Films 2000, 63, 366.

[8] B. Thangaraju, P Kaliannan 33 (2000) 1054-1059.

[9] K. Okuyama, I. WuledLenggorro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-547

[10] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics, 9 (2009) 1232–1236.

[11] Moualkia Hassiba « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de doctorat, université Mentori de Constantine 2010.

[12] L. A. Goodman, RcA, Rev 35 (1974) 613.

[13] R.Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photo catalytiques actives sous rayonnement visible, thèse de Doctorat, Univrsité Paris13, (2009).

Références II

[14] Ahmed Reda KhANTOUL. Elaboration des Couches minces du Semiconducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques , thèse de Doctorat, Univrsité MENTOURI - CONSTANTINE 1 (2018).

[15] A. Dehno Khalaji, Ultrafine Grained and Nanostructure Materials. Vol.48,No-1, June 2015, pp.1-4.

[16] S.Zerkoute, thèse de doctorat, université mentouri Constantine (2004).

[17] Stéphane andrieu, Introduction aux couches minces et reseau, Ecole Franco-Romanie: magnetisme des systemes nanoscopiques et structure hybride-Brasov (2003).

[18] L. Brillouin, Influence of the thermal agitation on the viscosity of the liquids - Propagation of elastic waves in a milieu in motion, J. Phys. Radium 3, 362 (1922).

[19] A. Smekal, Technical strength and molecular strength, Naturwissenschaften 10, 799 (1922).

[20]7 C. V. Raman and K. S. Krishnan, A theory of light-scattering in liquids, Philos. Mag. 5, 498 (1928).

[21]Y. Rocard, On the Theory of Light scattering in Liquids, Philos. Mag. 6, 204 (1928).

[22] J. Cabannes, Polarisation of Raman radiations in liquids and crystals, Trans. Faraday Soc. 25, 0813 (1929).

[23] G.Landsberg and L.Mandelstam, A new appearance in the light diffusion in crystals, Naturwissenschaften 16, 772 (1928).

[24] G. Landsberg and L.Mandelstam, A new occurrence in the light diffusion of crystals, Naturwissenschaften 16, 557 (1928).

[25] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium», Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006)

Références II

[26] A. Chelouche, T.Touam, F.Boudjouan, D.Djouadi, R.Mahiou, A.Bouloufa, G.Chadeyron, Z.Hadjoub, Na doping effects on the structural, conduction type and optical properties of sol–gel ZnO thin films, 28 (2) (2017) 1546.

[27] Yannick LAMBERT, «Étude de Films Nanocomposites LiIO₃/ Laponite pour l'Optique Guidée et l'Optique Non Linéaire», Thèse de DOCTORAT, Université de savoie (2008).

[28] B. Hayet, “Traitement de l’oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles”, thèse de doctorat en sciences, Université Badji Mokhtar Annaba, (2014).

[29] V. A. Coleman, and C. Jagadish, “Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications Gainesville” FL, USA, pp. 1–20, (2006)

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus concernant, l'étude des nanocomposites, des monocouches et des bicouches d'oxydes de zinc et de nickel déposés sur des substrats en verre par la méthode spray pyrolysis à la température de 450 - 485 °C. Les matériaux soumis à l'étude ont été caractérisés expérimentalement par les différentes méthodes suivantes: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Micro-Raman, la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie des lignes noires (M-lines).

III.2. Nanocomposites NiO-ZnO (ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO)

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres d'analyse par DRX des films minces ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO, sont présentés sur la figure (III.1).

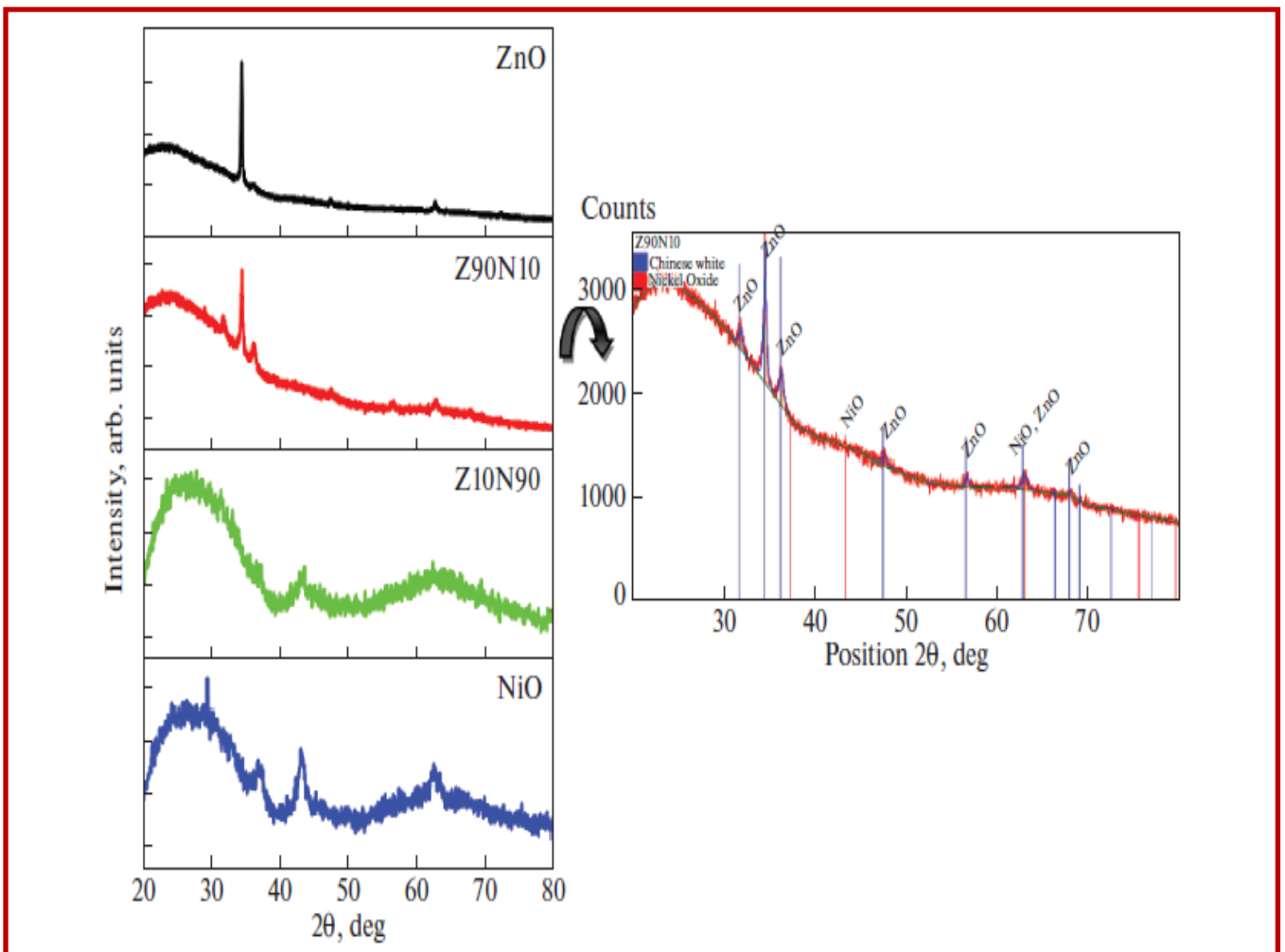


Figure III.1. Diffractogrammes de DRX des films ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO et leur dépouillement

Sur tous les diffractogrammes de DRX des films ZnO et Z90N10, nous observons la présence de pics pour des angles de diffraction 2θ de valeurs avoisinant 31, 34, 36 et 62^0 qui correspondent respectivement aux pics (100), (002), (101) et (103) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (JCPDS N° 36-1451)[1-3].

Dans le cas des échantillons ZnO et Z90N10, nous remarquons une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique c perpendiculaire à la surface des substrats. Cette orientation préférentielle (002) est attribuée à l'énergie de surface minimale pour laquelle le plan c est le plan le plus dense.

Pour les couches minces NiO et Z10N90 on observe une structure cubique (JCPDS 01-075-0197). Nous constatons la présence des pics de DRX enregistrés pour des angles de diffraction 2θ de valeurs 37, 43 et 62° (Figure III. 1) qui correspondent respectivement aux pics (111), (200) et (220) [4,5].

Tableau III.1. Valeurs des paramètres de structure des films ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO.

Echantillons	Phase	Structure	2θ ($^\circ$)	hkl	D, nm	a=b, Å	c, Å	ϵ , %
ZnO	ZnO	Hexagonale	34.48	002	43	3.2533	5.2033	0.306
			36.28	101				
			62.90	103				
Z90N10	ZnO	Hexagonale	31.84	100	25	3.2240	5.1961	0.499
			34.52	002				
			62.30	101				
Z10N90	NiO	Cubique	37.38	111	04	4.1726	4.1726	2.266
			43.57	200				
			62.85	220				
NiO	NiO	Cubique	43.26	200	41	4.1831	4.1831	2.298

***Taille des grains et micro-contraintes**

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille moyenne des cristallites « D ». Comme nos couches sont formées d'un composé binaire, nous avons pris en considération l'existence simultanée de deux types de grains différents pour chacune des séries étudiées. La taille moyenne des cristallites pour chacune des deux phases qui coexistent dans nos films a été indiquée au tableau (III.1).

En comparant les résultats du tableau (III.1), nous remarquons que la couche de ZnO est formée de grains de taille plus grande par rapport aux autres couches, ce qui atteste d'une meilleure cristallinité.

La diminution de la taille des cristallites peut être une conséquence de la dégradation de la qualité cristalline des films et du changement de l'orientation préférentielle, comme l'atteste, est les spectres de DRX.

Dans nos séries [ZnO-NiO], nous avons observé que, d'après la comparaison des intensités des raies de diffraction de la figure III.1, la phase ZnO, est dominante dans nos couches. Cette dominance reflète la quantité cristalline de chaque élément dans le film.

III.2.2. Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres micro-Raman des cinq échantillons ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO sont illustrés dans la figure III.2. Ces spectres sont enregistrés dans l'intervalle de nombres d'ondes variant de 200 à 1200 cm^{-1}

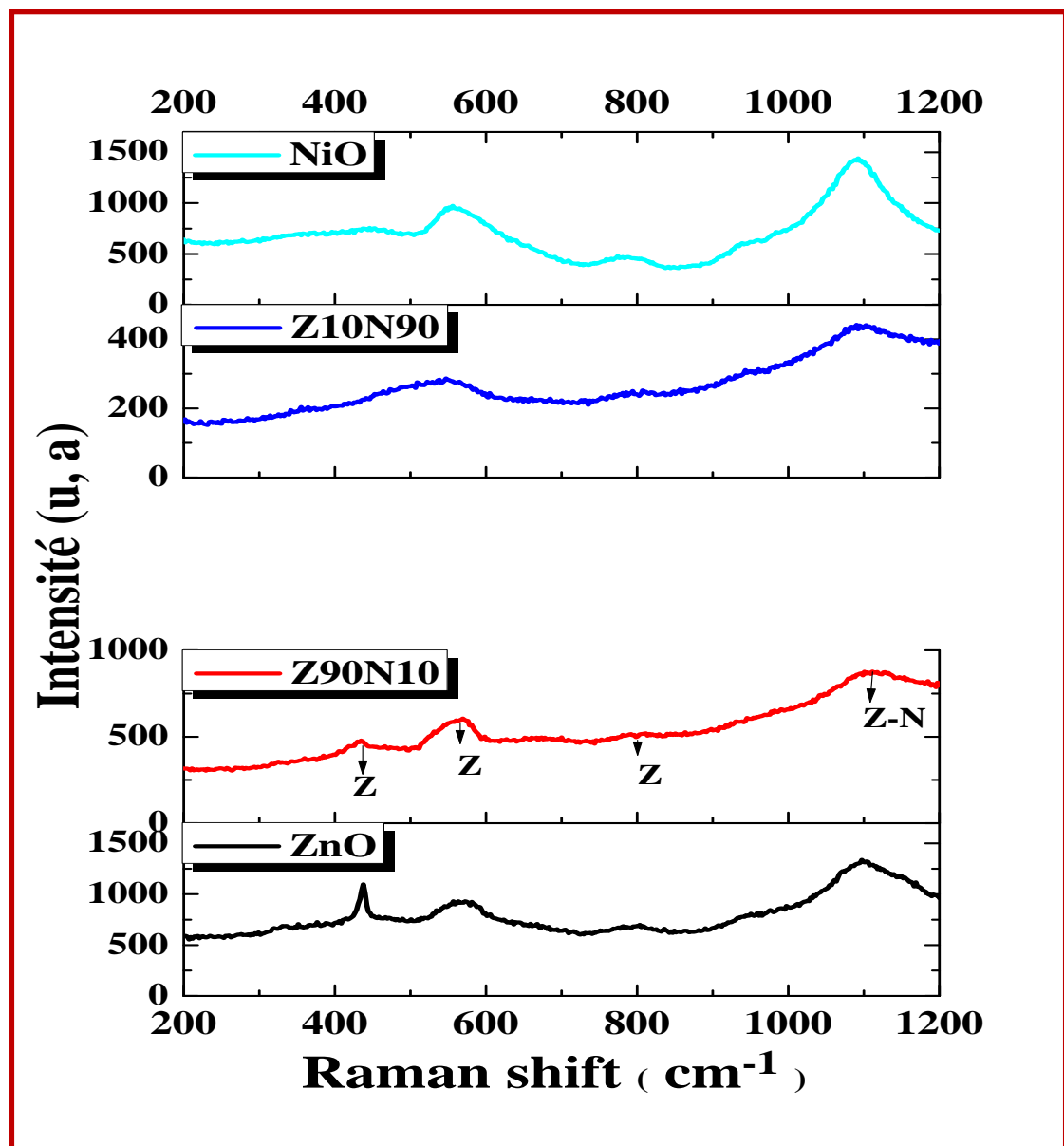


Figure III.2. Spectres de diffusion Raman des couches minces ZnO, Z90N10, Z50N50, Z10N90 et NiO.

Tableau III.2. Position en cm^{-1} des raies actives en diffusion Raman des couches minces ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO

Films	ZnO	Z90N10	Z10N90	NiO
Modes de vibration (cm^{-1})	435	435	/	348
	573	566	551	555
	802	795	794	789
	1097	1107	1090	1092
Phases	ZnO	ZnO	NiO	NiO

L'oxyde de zinc appartient au groupe d'espace P_{63mc} . La théorie des groupes prédit la présence des modes de vibration A1 (mode de vibration du phonon optique transversal (TO) et longitudinal (LO)), E1 (mode de vibration du phonon optique transversal et longitudinal), E2 (mode bas et mode haut) et deux modes B1. Toutefois, les principaux modes sont : A1 (TO) +A1(LO) +E1 (TO) +E1 (LO) + E2, les deux modes B1 ne sont pas actifs.

Le spectre Raman enregistré pour le film mince ZnO montre la présence des modes de vibration caractéristiques de la phase wurtzite de ZnO localisés dans les positions : 435, 573, 802 et 1097 cm^{-1} qui sont attribués aux modes E2 (haut), A1(LO), LA+TO et 2LO respectivement (Tableau III.2). Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature [6,7]. Le mode de vibration E2 (haut) correspond à la caractéristique wurtzite de ZnO [6,7].

Pour la phase NiO, les pics sont attribués à un phonon (1P) optique transversal (TO), un mode optique longitudinal (LO), deux phonons (2P) modes 2TO et deux phonons (2P) modes 2LO, correspondant, aux signaux localisés respectivement au 348, 555, 789 et 1092 cm^{-1} [8–10].

L'absence de tout mode vibratoire supplémentaire dans le cas des nanocomposites Z10N90 et Z90N10 atteste de l'absence de phase secondaire [8, 11].

Pour les échantillons Z90N10 et Z10N90, l'analyse montre l'existence seulement des phases ZnO et du NiO respectivement (tableau III.2). Ces résultats sont confirmés par l'étude DRX.

Il convient de noter un décalage des pics Raman associés aux modes de vibration vers les grands nombres d'onde à cause de la présence des tensions internes [12].

III.2.3 Caractérisation par spectroscopie des lignes noires (m-lines)

Les films de ZnO et Z90N10 ont été analysés par la spectroscopie M-lines afin de tester d'une part leurs performances dans le guidage optique de la lumière et, d'autre part, de déterminer leurs caractéristiques opto-géométriques. Cette méthode de caractérisation optique est basée sur le couplage par prisme de la lumière dans le film guidant. Cette technique d'analyse nécessite la présence d'au moins deux modes se

propageant dans le guide pour pouvoir accéder aux mesures exactes de l'indice de réfractif et l'épaisseur. A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs par le calcul en utilisant les équations aux valeurs propres des modes TE et TM (voir chapitre II).

Les spectres m-lines obtenus pour toutes les couches minces (ZnO et Z90N10) sont formés de deux modes guidés pour les deux polarisations TE et TM (Figures III.3 et III.4). Cela confirme que la technique de dépôt de couches minces Spray pyrolysis permet de fabriquer des guides d'ondes de bonne qualité à base de ZnO.

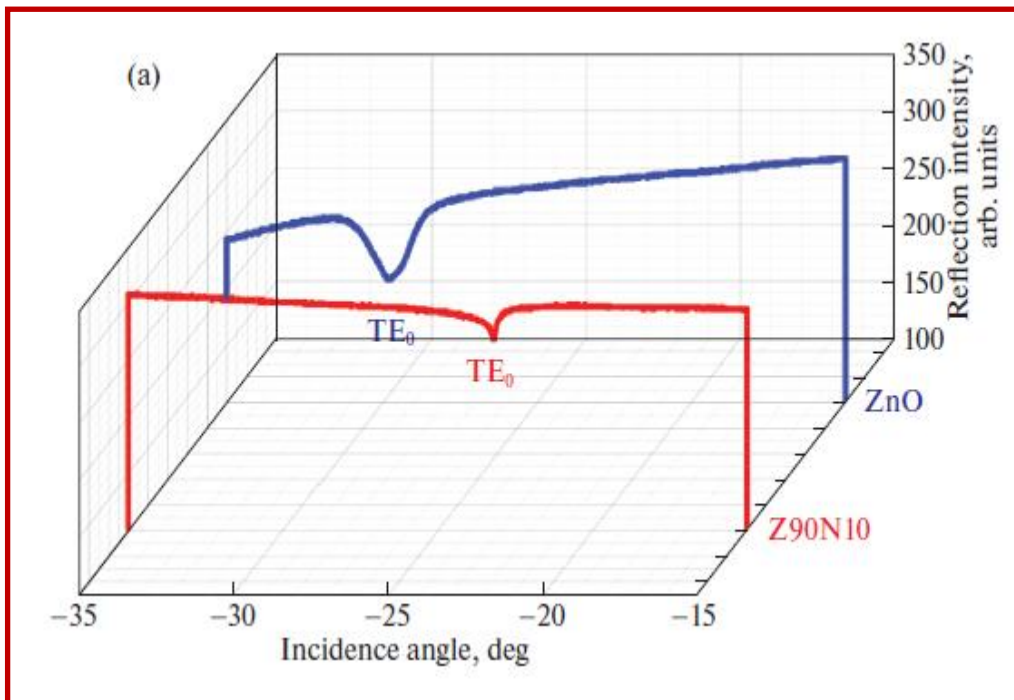


Figure III.3. Modes optiques guidés TE dans les films minces ZnO et Z90N10

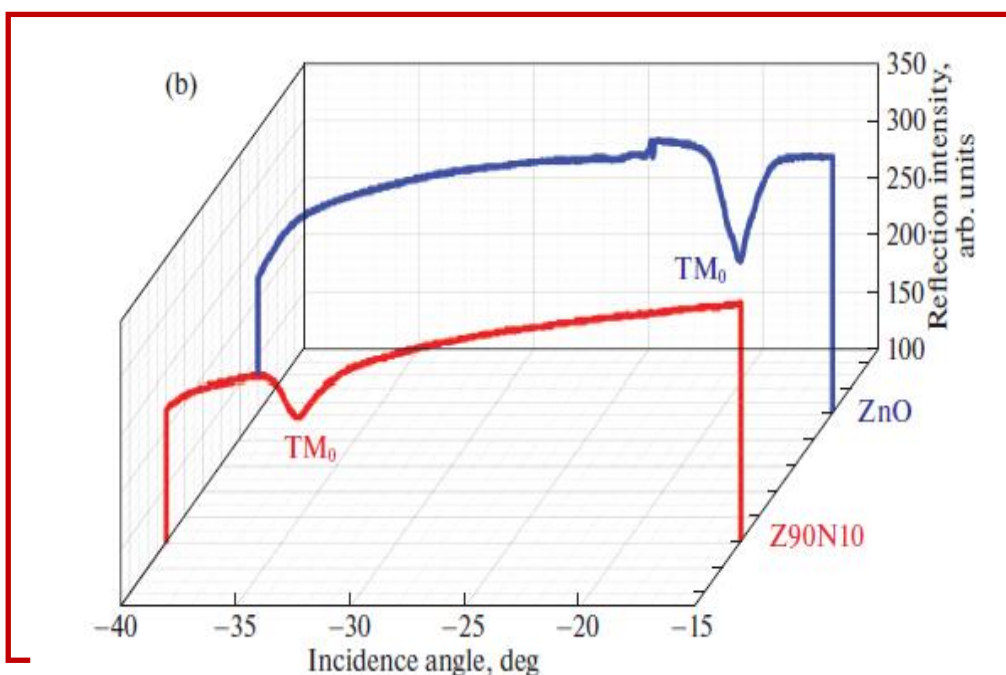


Figure III.4. Modes optiques guidés TM dans les films minces ZnO et Z90N10.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètres opto-géométriques n et d caractéristiques des films ZnO et Z90N10.

Echantillon	ZnO	Z90N10
Indice de réfraction n	1.8881	1.8002
Epaisseur d (nm)	253	165

Ces résultats (Tableau III.3) sont en bon accord avec les données rapportées dans la littérature.

III.2.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres de transmittance UV-Visible permettent d'estimer la transmission et la largeur optique de la bande interdite des films minces. En effet, la spectroscopie utilisée dans notre étude nous a permis d'enregistrer les spectres de transmission optique des films ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO. Ces spectres expérimentaux ont été obtenus dans la gamme de longueurs d'onde 300-800 nm.

La figure III.5 représente le spectre de transmittance des films minces ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO.

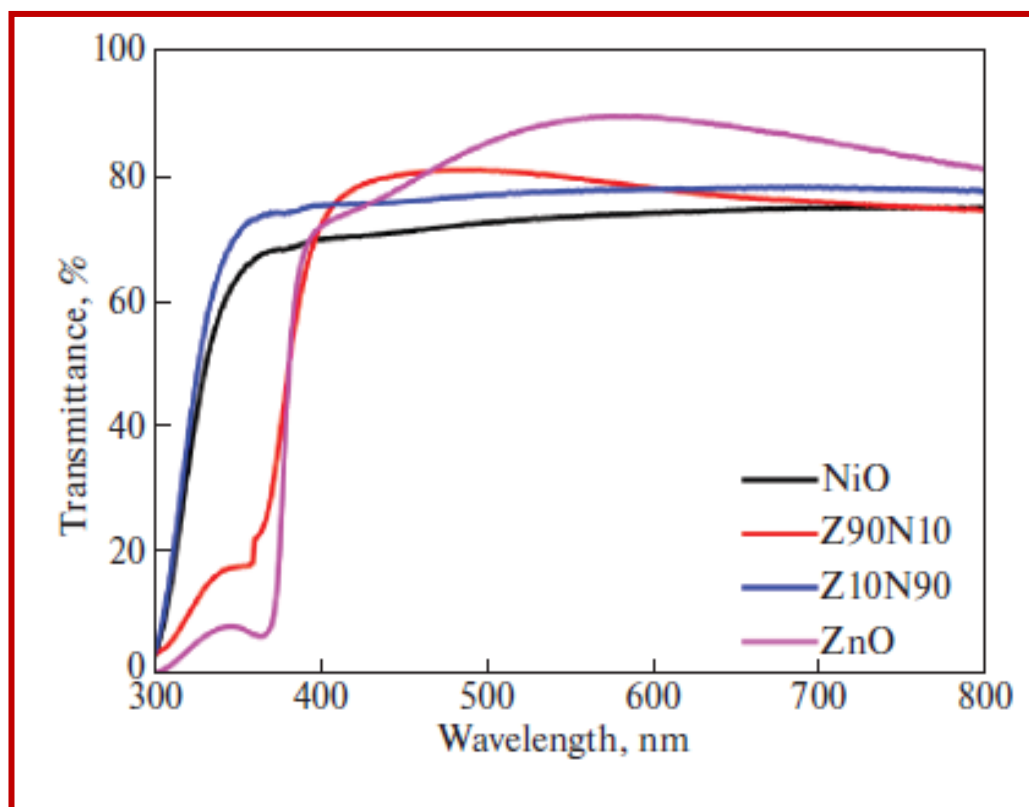


Figure III.5. Spectres de transmission optique des films ZnO, Z90N10, Z10N90, NiO.

Les couches minces Z90N10 et ZnO sont caractérisées par des valeurs élevées de la transmittance (75-90%). Tandis que la transmittance des films NiO et Z10N90 est légèrement inférieure (60-75%) par rapport à celle mesurée dans Z90N10 et ZnO.

Ce résultat permet donc de conclure que la transmittance des couches minces décroît avec la diminution de la concentration de zinc.

A. Détermination du gap optique

Méthode 1: modèle de Tauc (Figure III.6)

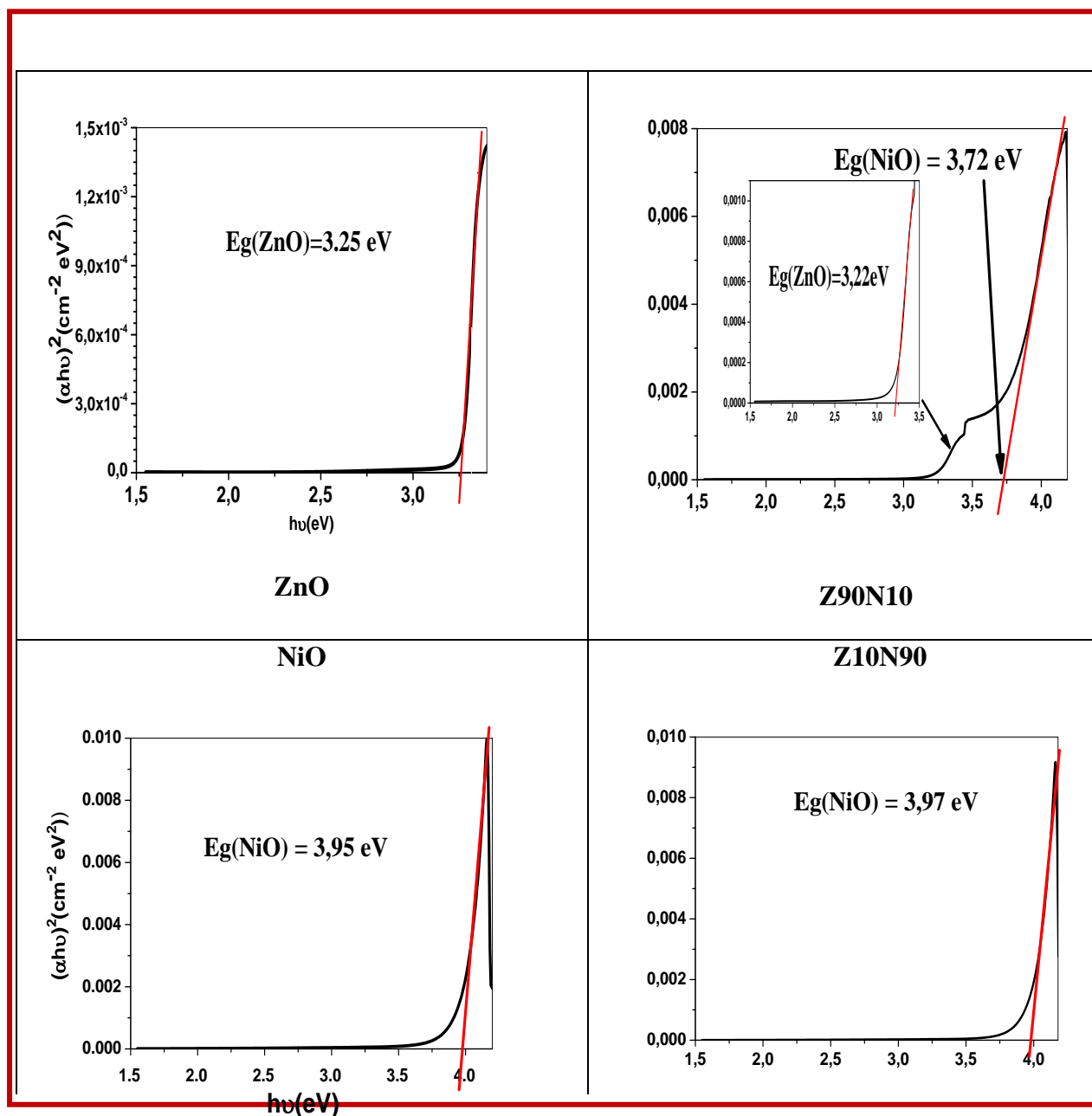


Figure III.6. Détermination du gap optique des différents échantillons ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO. (modèle de Tauc)

➤ **Méthode 2** : méthode de la dérivée (Dt/De) (Figure III.7)

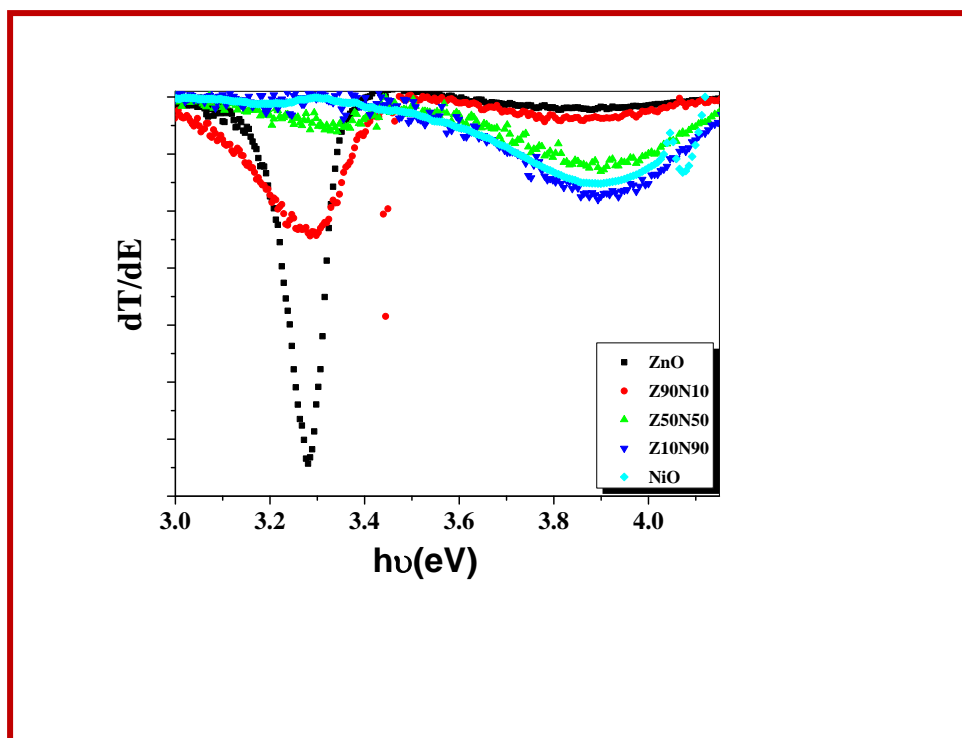


Figure III.7. Courbes de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des films minces ZnO, Z90N10, Z50N50, Z10N90 et NiO.

Les résultats de cette étude sont récapitulés dans le tableau III.4 et représentés sur la figure III.8.

Tableau III.4. Valeurs du gap optique déterminées dans les films ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO par les deux méthodes

Film	Valeurs du gap optique E_g			
	NiO	Z10N90	Z90N10	ZnO
Méthode 1(eV)	3.95	3.97 (NiO)	3.72 (NiO) 3.22 (ZnO)	3.25
Méthode 2 (eV)	3.89	3.90 (NiO)	3.84 (NiO) 3.29 (ZnO)	3.28

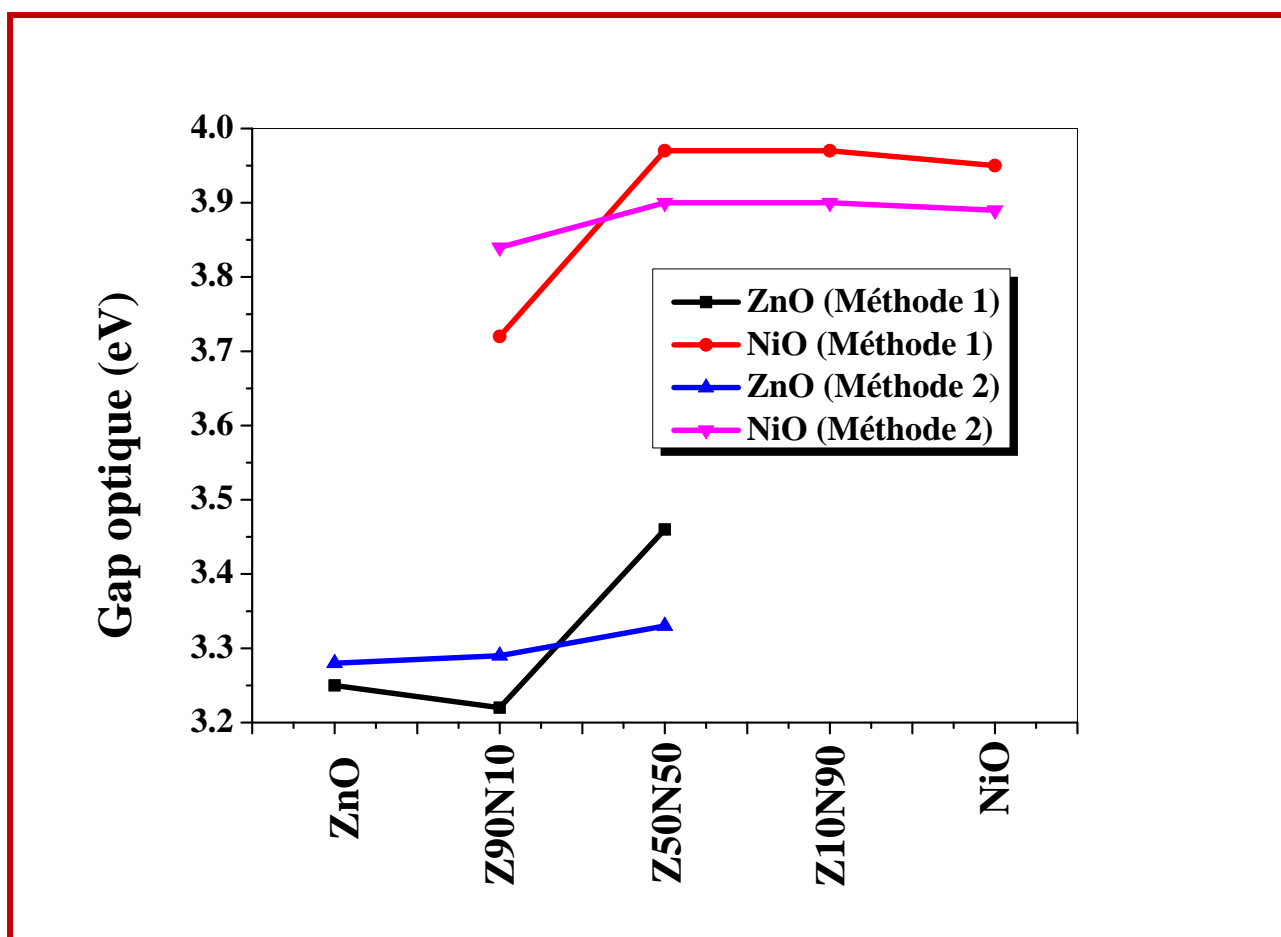


Figure III.8. Variations du gap optique des couches ZnO, Z90N10, Z50N50, Z10N90 et NiO déterminées par les deux méthodes

Concernant le gap optique, on voit que les valeurs déterminées par les deux méthodes sont très proches (3.25 et 3.28 eV pour ZnO et 3.95 et 3.89 eV pour NiO). Il convient de souligner que le rapport molaire entre ZnO et NiO a peu d'influence sur le gap optique. Les valeurs des énergies interdites varient entre 3.72 et 3.97 eV pour NiO et entre 3.22 et 3.25 eV pour ZnO par la première méthode.

III.3. Nanocomposite NiO-ZnO (ZN1, ZN9)

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié essentiellement les propriétés structurales et optiques des couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées à l'aide des techniques de spray pyrolyse. Nous avons préparé des couches ZnO non dopé et dopé au nickel 1 et 9 % (ZN1, ZN9). Les films ont été déposés sur des substrats de verre chauffés à 450°C. Les couches fabriquées ont été analysées par différentes techniques: la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie des lignes noires (M-Lines) et la mesure de l'effet Hall.

III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les résultats d'analyse par DRX des films de ZnO non dopé et dopé nickel 1(ZN1) et 9 % molaire (ZN9), déposées par la technique Spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à 450 °C, sont regroupés dans la figure III.9.

III.3.1.a. Qualité cristalline des films minces

Dans tous les spectres, nous observons la présence de pics pour des angles de diffraction 2θ de l'ordre de 34,75. 36,56 .47,95, 63,16 et 72 ,85° qui correspondent respectivement aux pics (002), (101), (102), (103) et (004) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (JCPDS N° 36-1451)[13]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique c perpendiculaire à la surface des substrats. Cette orientation préférentielle (002) est attribuée à l'énergie de surface minimale pour laquelle le plan c est le plan le plus dense.

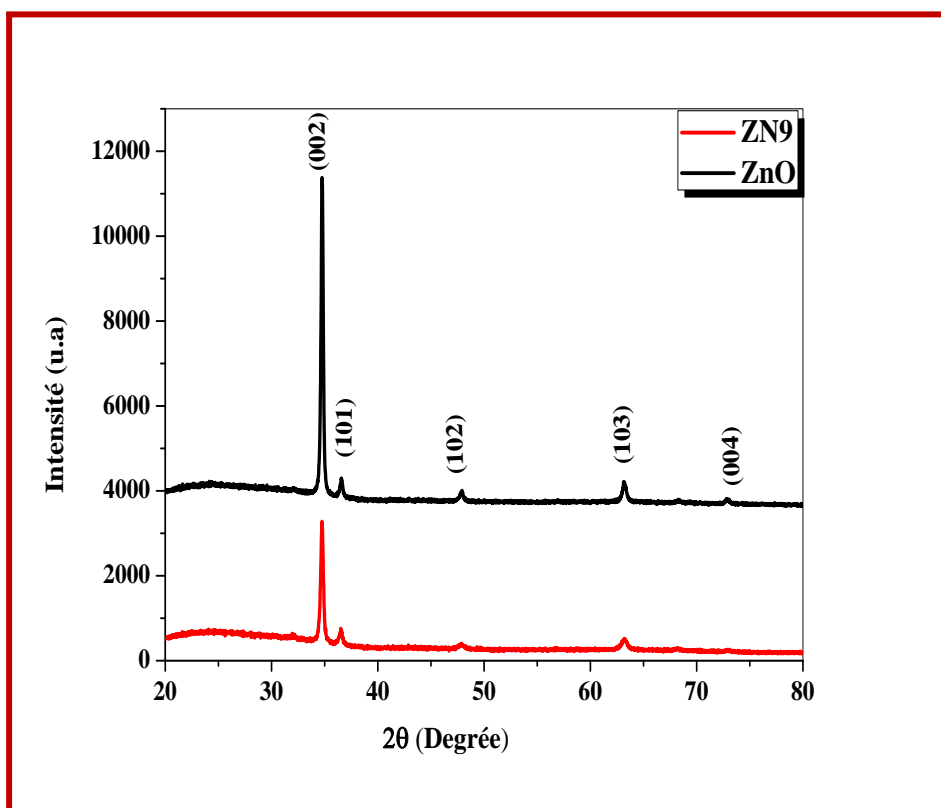


Figure III.9.Spectres de DRX des deux films ZnO et ZN9.

On observe aussi une forte diminution de l'intensité du pic (002) dans le cas du dopage. De plus, aucun pic associé à des phases secondaires, tels que le nickel métallique (Ni) ou l'oxyde

de nickel (NiO ou Ni₂O₃), n'a été observé dans les spectres des échantillons ZN9. On note la disparition du pic de diffraction (004) associé à l'échantillon ZN9.

Pour les échantillons ZnO et ZN9, le pic (002) se positionne sur les diffractogrammes à 34.75 et 34.77° respectivement. Le décalage angulaire vers les petites valeurs de θ est une conséquence de l'augmentation du paramètre cristallin c de la maille. Donc, on conclut que la présence de contraintes dans les films déposés est causée par le dopage atomique.

III.3.1.b. Paramètres structuraux des films minces

Tableau III.5. Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO et ZN9

Film	2 θ (°)	(hkl)	FHWM	Taille des cristallites D (nm)	Paramètre de la maille c (Å)
ZnO	34.75	002	0.1968	42.29	5.1599
	36.56	101	0.0787	/	/
	47.95	102	0.2755		
	63.16	103	0.2755		
	72.85	004	0.1574		
ZN9	34.77	002	0.2165	38.45	5.1571
	36.52	101	0.2755	/	/
	47.85	102	0.3936		
	63.23	103	0.2362		

Le paramètre c de la maille varie entre 5,1599 et 5,1571 Å.

La taille des cristallites diminue de 42 à 38 nm quand la concentration molaire de nickel est égale à 9 %. Le film non dopé possède la taille la plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées. Ce résultat est en parfait accord avec la littérature [14].

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie des lignes noires (m-lines)

Les films de ZnO, ZN1 et ZN9 ont été analysés par la spectroscopie M-lines. Les spectres obtenus en fonction des différents pourcentages molaires Ni dévoile que deux modes guidés sont excités pour les deux polarisations TE et TM dans toutes les couches minces ZnO, ZN1 et ZN9 (Figure III.10). Cela confirme que la technique de déposition de couches minces spray pyrolysis permet de fabriquer des guides d'ondes à base de ZnO de bonne qualité.

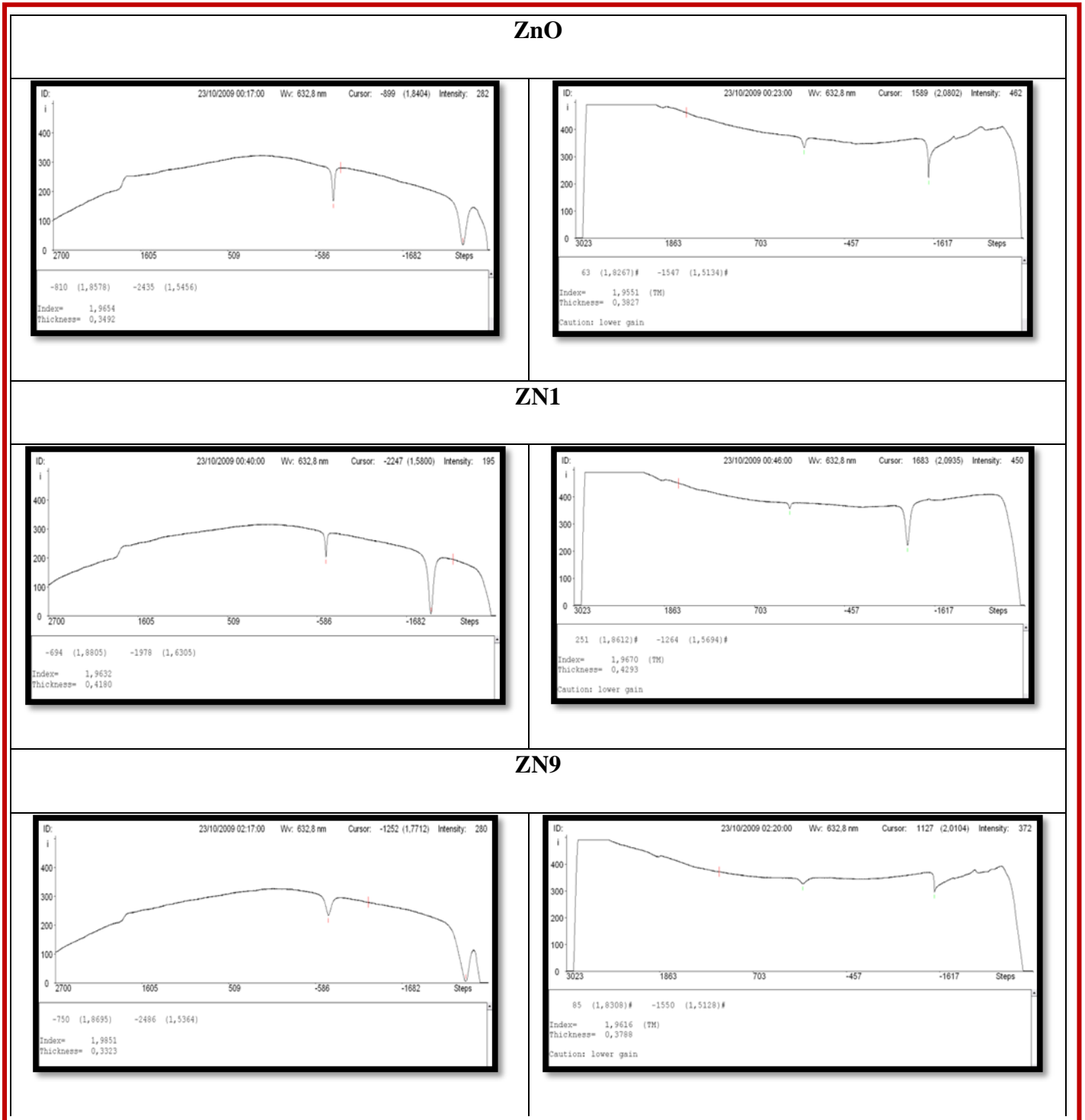


Figure III.10. Modes optiques guidés TE et TM dans les films minces ZnO, ZN1 et ZN9.

Les résultats obtenus expérimentalement par la technique m-lines sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Paramètres opto-géométriques n et d, caractéristiques des films ZnO, ZN1 et ZN9.

Echantillon	TE		TM		Valeur moyenne	
	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)
ZnO	1,9654	349	1,9551	383	1,9602	366
ZN1	1,9632	418	1,9670	429	1,9651	423
ZN9	1,9670	370	1,9665	386	1,9667	378

Les épaisseurs moyennes d, mesurées par spectroscopie des lignes noires, sont 366, 423 et 378 nm pour ZnO pur, ZN1 et ZN9 respectivement.

L'indice de réfraction de nos films ZnO est globalement très proche de l'indice théorique de ZnO ≈ 2 . L'indice de réfraction des films soumis à l'étude est légèrement inférieur à l'indice de ZnO massif. On constate clairement que le dopage fait augmenter la valeur de l'indice.

III. 3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible utilisé dans notre étude nous a permis d'enregistrer les spectres de transmittance caractéristiques des films ZnO, ZN1 et ZN9 dans la gamme des longueurs d'onde 300 - 800 nm (Figure III.11).

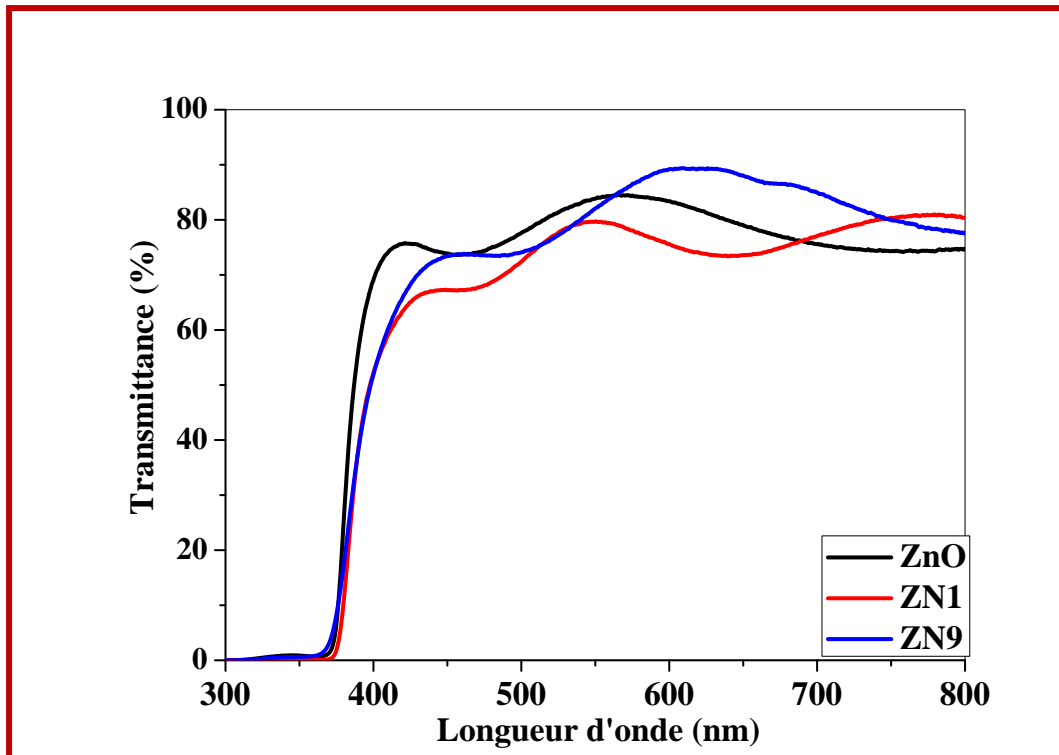


Figure III.11. Spectres de transmission optique des films ZnO, ZN1 et ZN9.

L'analyse des spectres de transmission met en évidence deux régions :

- Région visible [400-800 nm] : elle se caractérise par les valeurs de transmittance (T) les plus élevées variant entre 80-90%, avec une valeur maximale mesurée dans le film ZN9. En plus, il faut noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges apparaissent généralement si la surface des films est rugueuse. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.
- Région $\lambda < 400$ nm: elle se caractérise par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des couches.

À partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique E_g dans nos couches suivant la méthode de Tauc (Figure III.12).

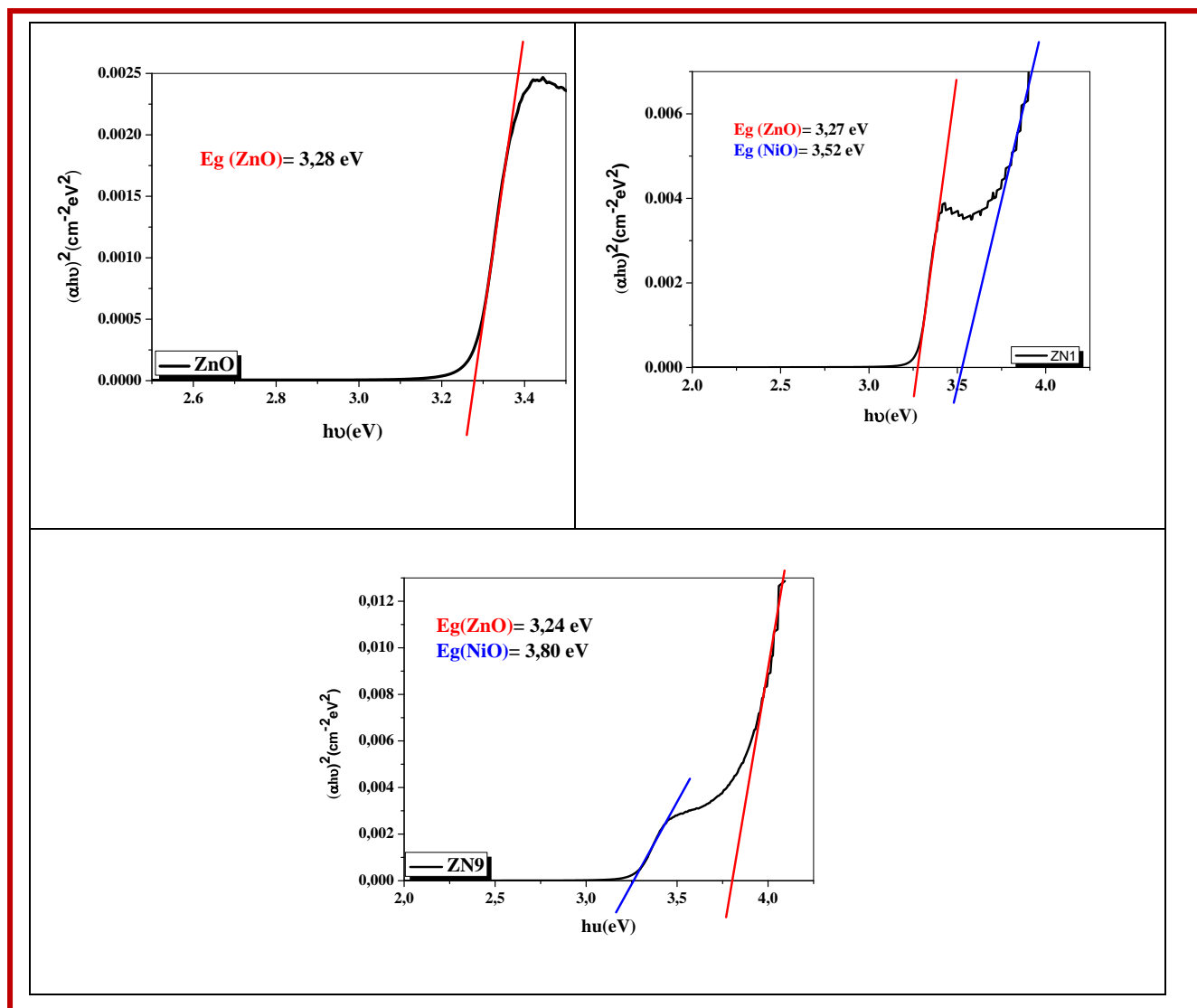


Figure III.12. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour les films ZnO, ZN1 et ZN9.

Les valeurs du gap optique obtenues pour les films ZnO, ZN1 et ZN9 sont regroupées dans le tableau III.7

Tableau III.7. Valeurs du gap optique des échantillons ZnO, ZN1 et ZN9

Film	E_g (eV)
ZnO	3,28
ZN1	3,27 (ZnO)
	3,52 (NiO)
ZN9	3,24 (ZnO)
	3,80 (NiO)

On remarque que les valeurs des énergies interdites varient entre (3,24-3,28 eV) pour ZnO, et entre (3,52-3,80 eV) pour NiO; ces données sont en général en bon accord avec la littérature [15,16].

Dans le cas des couches minces des composites ZN1 et ZN9, on observe la coexistence des deux gaps optiques ZnO et NiO.

Le gap de ZnO des films diminue et le gap de NiO augmente avec l'ajout du nickel et cette variation est attribuée au décalage de Burstein-Mouss [17].

On constate que la diminution du gap optique de ZnO est associée à une augmentation de la taille des grains. En effet, lorsque la taille de la nanoparticule atteint une certaine taille nanométrique, il y a un élargissement de la bande interdite (l'effet quantique).

III.3.4. Caractérisation par Effet Hall

La résistivité et la conductivité électriques, la mobilité et la concentration des porteurs de charges et leur type sont des propriétés électriques des échantillons qui ont été déterminées à l'aide d'un banc de mesure de l'effet Hall. Ce dernier utilise un dispositif de marque Ecopia HMS 3000 dont le principe de fonctionnement est basé sur la méthode Vander Paw.

Le tracé des courbes de résistivité au niveau des bornes (ab, bc, cd et da) représentant les quatre pointes amovibles sur la surface de l'échantillon est effectué à température ambiante et en l'absence du champ magnétique. La forme linéaire de ces courbes signifie qu'il s'agit de contacts ohmiques qui permettent de mesurer la conductivité de chaque échantillon (Figure III.13).

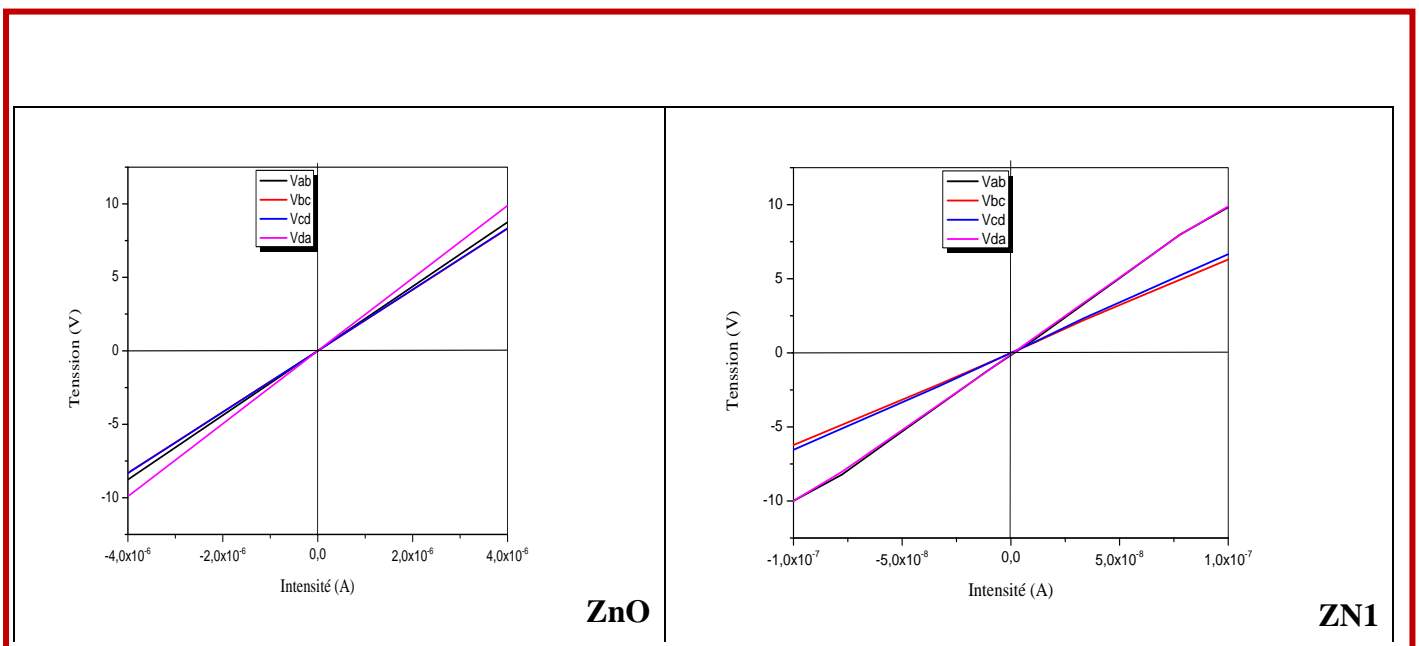


Figure.III.13. Courbe I=f(V) des contacts (bornes ab, bc, cd et da) des films ZnO et ZN1.

Les résultats d’analyse des propriétés électriques obtenues pour les deux films ZnO et ZN1 sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau III.8. Caractéristiques électriques des films ZnO et ZN1.

Échantillon	Concentration des électrons libres n (cm^{-3})	Mobilité Hall μ ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)	Résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$) $\times 10^{-02}$
ZnO	$-1,794 \times 10^{17}$	1,093	$3,264 \times 10^{+1}$
ZN1	$-1,342 \times 10^{+13}$	$3,597 \times 10^{+2}$	$1,293 \times 10^{+3}$

Ces mesures indiquent que la conduction est de type n pour les deux films ZnO et ZN1 et, par conséquent, les porteurs de charges majoritaires dans ces films ZnO et ZN1 sont les électrons. La concentration des porteurs de charges pour ZnO s’avère être très élevée (de l’ordre de 10^{17} atomes/ cm^3), ce qui permet d’atteindre des résistivités de 32 $\Omega.\text{cm}$.

III.4. Etude structurale et optique de bicouches ZnO/NiO déposées par la méthode spray pyrolyse

L’objectif de cette partie de l’étude consiste en l’élaboration et la caractérisation des monocouches et des bicouches d’oxyde de zinc et d’oxyde de nickel par la méthode spray pyrolyse (Figure III.14).

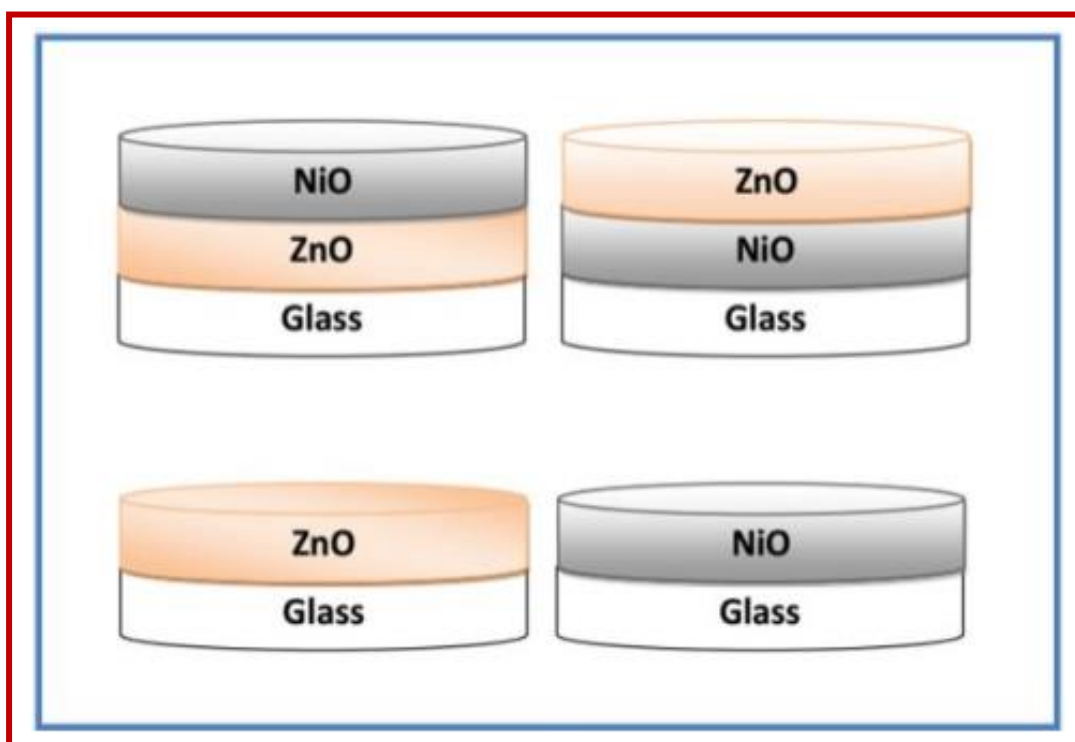


Figure III.14. Configuration des films minces déposés par la technique spray.

Conditions expérimentales de dépôt des films minces ZnO, NiO:

Nous avons utilisé deux sources:

➤ L'acétate de zinc ($C_4H_4O_4Zn \cdot 2H_2O$), comme source de Zn ($M=219.38g/mole$).

➤ Le nitrate de nickel ($N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$, comme source de Ni ($M=290.8g/mole$).

L'eau distillée ou le méthanol ont été utilisés comme dissolvant de NiO, mais dans le cas de ZnO nous avons utilisé le méthanol avec une concentration molaire fixe égale à 0.1M.

➤ Le temps de dépôt: 20 minutes.

➤ La température des substrats: 485°C.

➤ Les substrats de verre.

III.4.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les résultats d'analyse par DRX des films minces ZnO, NiO, NZO et ZNO, déposés par la technique spray sur des substrats en verre chauffés à 485°C, sont présentés sur la figure III.15.

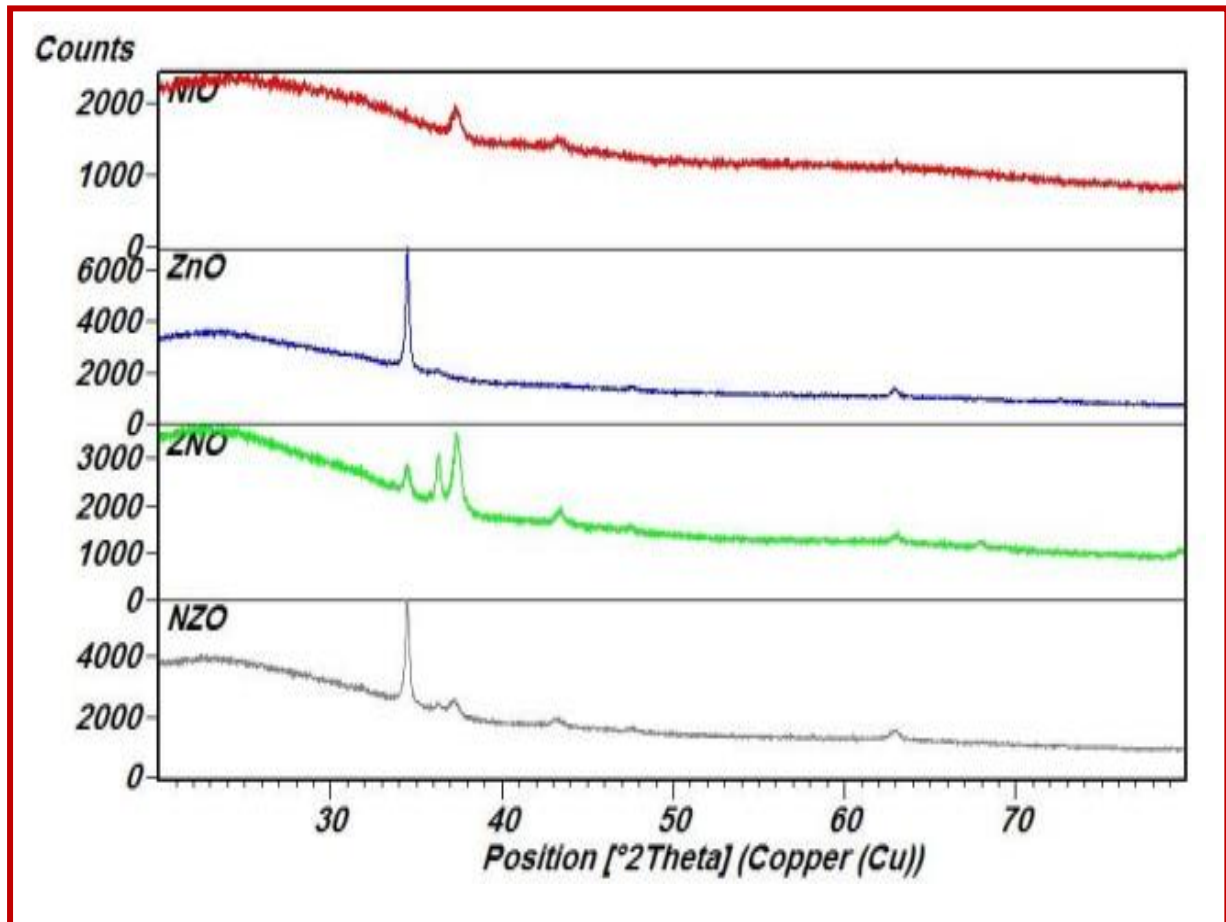


Figure III.15 Spectres de diffraction des rayons X (θ-2θ) des couches minces ZnO, NiO, NZO et ZNO déposées sur un substrat de verre.

Dans les diffractogrammes, nous constatons la présence des pics de diffraction enregistrés pour des angles de diffraction 2θ égaux à 34 , 36 et 63° qui correspondent respectivement aux pics (002), (101) et (103). Nous pouvons observer que tous les films minces ZnO déposés présentent une structure de type wurtzite et une orientation préférentielle suivant la direction (002) parallèle à l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats.

Nous pouvons observer que l'intensité du pic préférentiel varie de la position angulaire 2θ de 37° à 43° , ce qui correspond respectivement aux pics (111) et (200) de NiO (JCPDS 01-075-0197). Le film NiO possède une structure polycristalline cubique.

Les films des monocouches (ZnO, NiO) sont caractérisés par une taille des grains plus grande, ce qui atteste d'une meilleure cristallinité par rapport aux autres films (Fig. III.16).

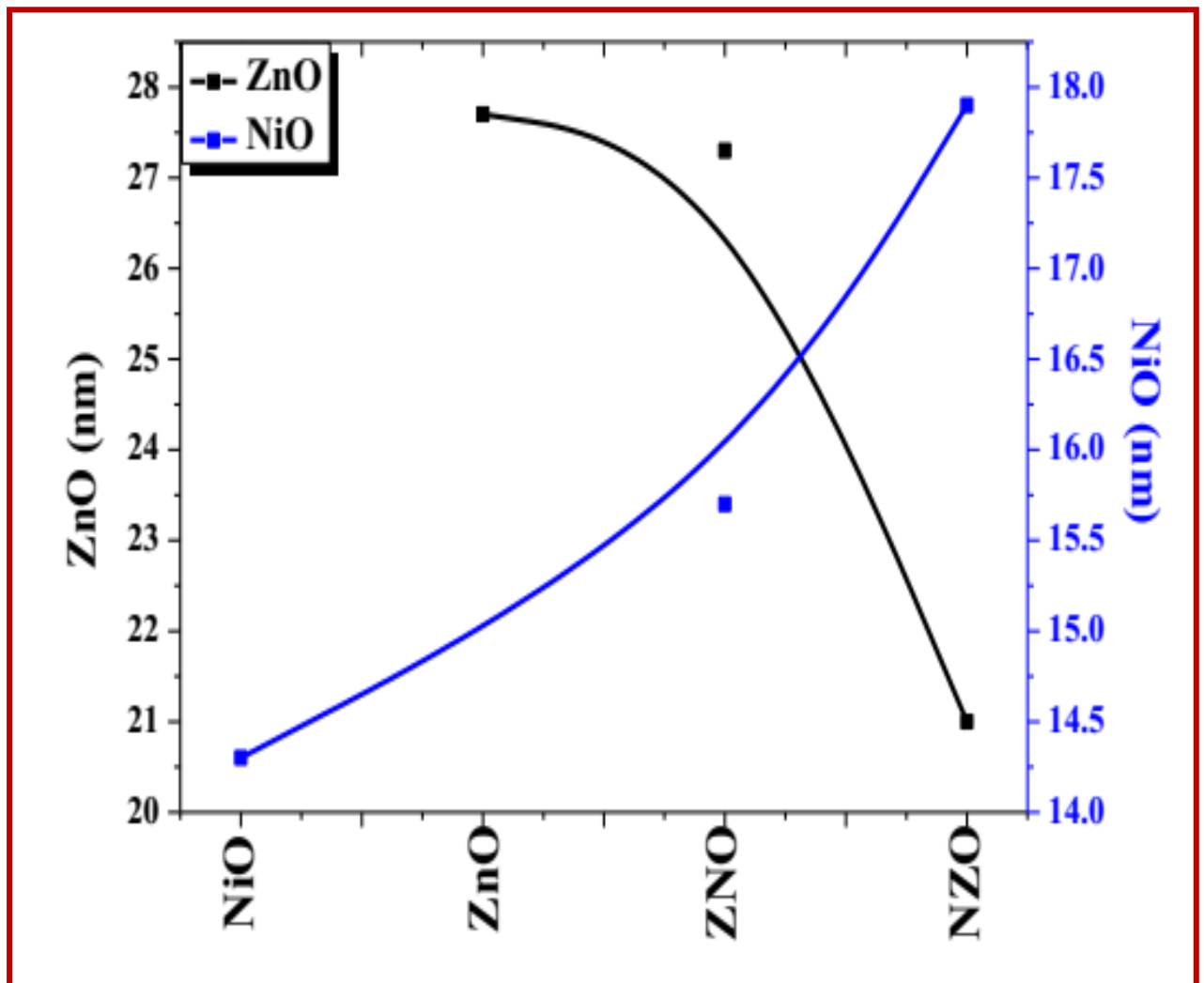


Figure III.16. Valeurs de la taille des cristallites des films NiO, ZnO, ZNO et NZO

III.4.2 Analyse par spectroscopie UV-visible

Les mesures de spectroscopie UV-Visible révèlent que les couches ZnO étudiées ont une transmission optique variant de 65 à 90% dans le visible (Fig. III.17).

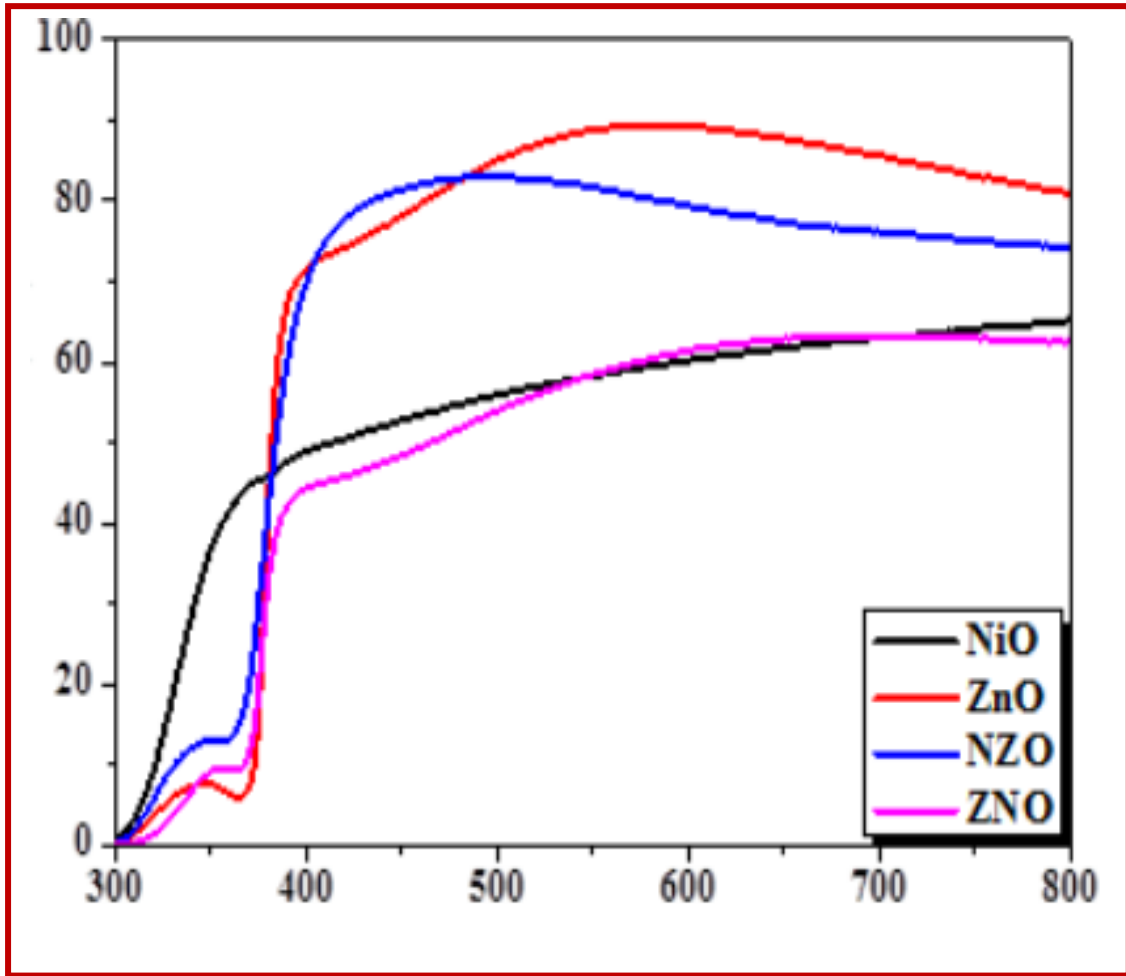


Fig.III.17. Spectres de transmission optique des couches minces : NiO, ZnO, ZNO et NZO.

Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [18] :

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \tag{III.1}$$

Les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \tag{III.2}$$

d étant l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Les énergies des bandes interdites sont 3.25 et 3.85 eV pour les films ZnO et NiO respectivement (Fig.III.18).

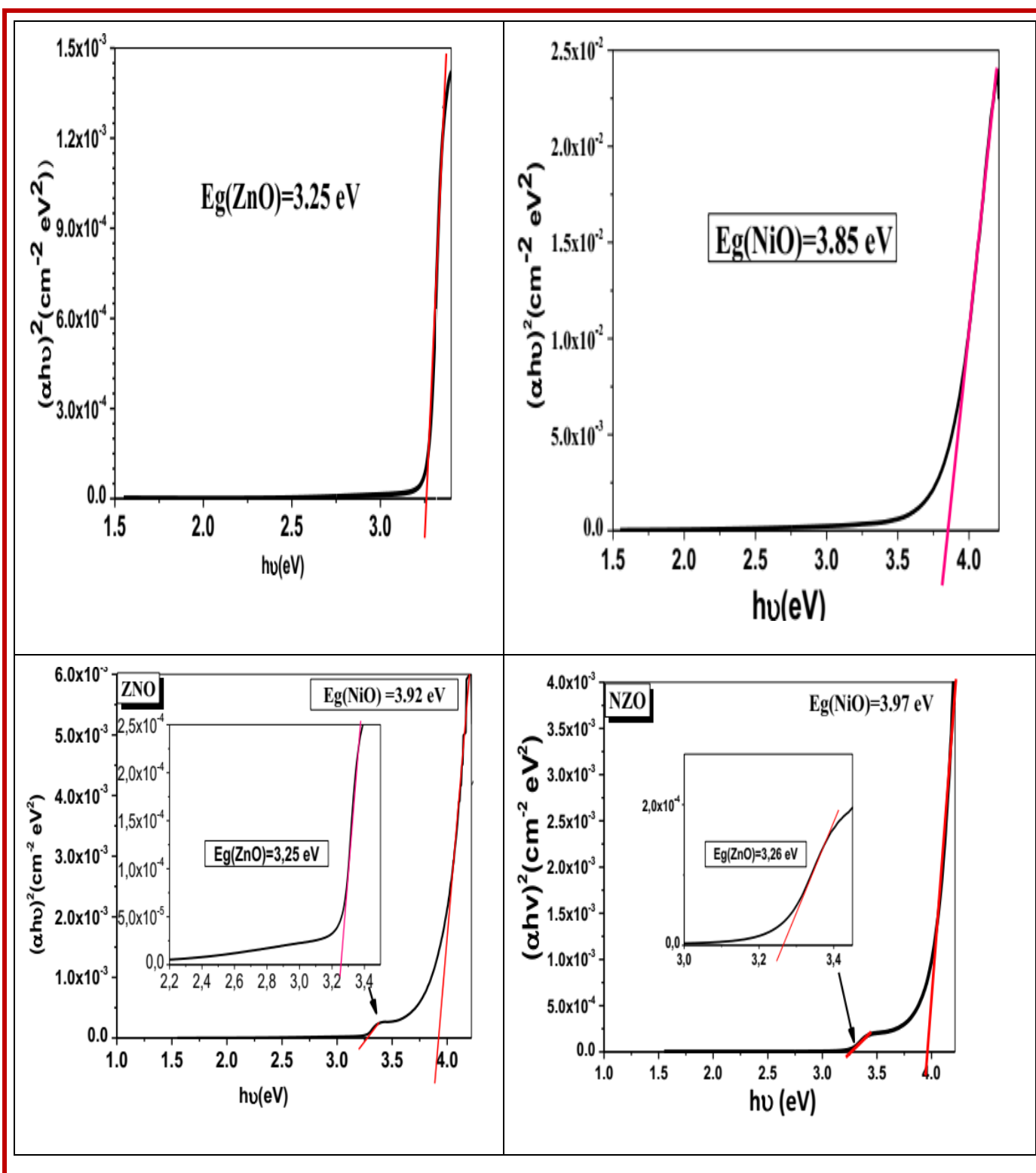


Figure.III.18. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les films ZnO, NiO, NZO et ZNO.

Les énergies de la bande interdite ainsi déterminées sont estimées à 3.25 eV, 3.25 et 3.26 eV pour les couches ZnO, ZNO et NZO, respectivement. Les valeurs obtenues sont proches de la valeur rapportée dans la littérature pour ZnO pur (3.37 eV).

Nous déduisons que les valeurs des énergies interdites du film de l'oxyde NiO varient entre 3.85 -3.97 eV.

- [1] Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, C. Sedrati, Y. Bouachiba, and C. Benazzouz, *Ceram. Int.* **42**, 6701 (2016).
- [2] B. Gharbia,b, A. Taaboucheb,c,* , M. Brellaa, R. Gheriania, Y. Bouachibad, A. Bouabelloub, F. Haninie, S. Baroukb, H. Serrarf, and B. Rahalg. *Semiconductors*, vol 55, No. 1, pp. 37–43. (2021)
- [3] B. Rahal, B. Boudine, Y. Larbah, L. Guerbous, M. Sebais, O. Halimi, and M. Siad, *Optik* **169**, 303 (2018).
- [4] N. Talebian and M. Kheiri, *Solid State Sci.* **27**, 79(2014).
- [5] T. Munawar, F. Iqbal, S. Yasmeen, K. Mahmood, and A. Hussain, *Ceram. Int.* **46**, 2421 (2020).
- [6] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **69**, 094306(2004).
- [7] J. Serrano, F. Widulle, A. H. Romero, A. Rubio, R. Lauck, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi B* **235**, 260 (2003).
- [8] S. Thamri, I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, and H. Ezzaouia, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **71**, 310 (2017).
- [9] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pars, *J. Phys.: Conf. Ser.* **93**, 012039 (2007).
- [10] Y. Chuminjak, S. Daothong, A. Kuntarug, D. Phokharatkul, M. Horprathum, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, J. Jakmunee, and P. Singjai, *Electrochim. Acta* **238**, 298 (2017).
- [11] T. Munawar, F. Iqbal, S. Yasmeen, K. Mahmood, and A. Hussain, *Ceram. Int.* **46**, 2421 (2020).
- [12] Hiroshi Nakai, Mutsumi Sugiyama, and Shigefusa F. Chichibu, Ultraviolet light-absorbing and emitting diodes consisting of a p-type transparent semiconducting NiO film deposited on an n-type GaN homoepitaxial layer, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **110** (2017) 181102.
- [13] Hiten Sarma, K.C. Sarma, X-ray Peak Broadening Analysis of ZnO Nanoparticles Derived by Precipitation method, *International Journal of Scientific and Research Publications*, Volume 4, Issue 3, March 2014
- [14] Taabouche, A. Étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et / ou chimique. Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine – Algérie (2015).

- [15] M. Rajendraprasad Reddy¹, M. Sugiyama and K.T. Ramakrishna Reddy^{1a}, Ni-doping Effect on the Structural and Optical Properties of Sprayed ZnO Thin Films, *Advanced Materials Research Vols 602-604* (2013) pp 1423-1426
- [16] J. Ramesha, G. Pasupathi b, R. Mariappan, V. Senthil Kumar a, V. Ponnuswamy , Structural and optical properties of Ni doped ZnO thin films using sol–gel dip coating technique ,2013.
- [17] E. Burstein, *Phys.Rev.*93(1954)632–633.
- [18] Aydoghmish, S. M., Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., & Saffar-Teluri, A. “Facile synthesis and investigation of NiO–ZnO–Ag nanocomposites as efficient photocatalysts for degradation of methylene blue dye”, *Ceramics International*, vol 45, pp 14934–14942, 2019.

Conclusion générale

Dans ce travail, on a élaboré des monocouches, des nanocomposites et des bicouches d'oxydes de zinc et de nickel à l'aide de la méthode chimique spray pyrolyse opérant à la température 480°C. Les méthodes de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Micro-Raman, la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie des lignes noires (M-lines) et la mesure de l'effet Hall.

La première partie de notre étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches des nanocomposites NiO-ZnO (ZnO, Z90N10, Z10N90 et NiO):

- ❖ Les résultats d'analyse par diffraction de rayons X (DRX) montrent que les couches minces ZnO et Z90N10 déposées par spray sur des substrats de verre, chauffés à 480°C, présentent globalement une structure hexagonale de type würtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction [002] parallèle à l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats.
- ❖ Les films minces ZnO et Z90N10 sont de haute qualité cristalline. Les valeurs de la taille des grains sont 43 nm pour ZnO et 25 nm pour Z90N10.
- ❖ Les films minces NiO et Z10N90 présentent une structure polycristalline cubique.
- ❖ Les valeurs de la taille des cristallites de NiO déduites sont 41 nm et 04 nm pour Z10N90.
- ❖ Les résultats d'analyse par spectroscopie Raman sont d'une façon satisfaisante en bonne corrélation avec ceux obtenus par diffraction de RX.
- ❖ Les résultats obtenus par la spectroscopie des lignes noires montrent que les couches ZnO et Z90N10 sont monomodes dans les deux polarisations TE et TM. Les valeurs de l'indice de réfraction sont: 1.8881 pour ZnO, 1.8002 pour Z90N10 avec des épaisseurs respectives 253 nm et 165 nm.
- ❖ Les films ZnO-NiO sont caractérisés par une transmittance optique moyenne de 60 - 90 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite variant entre 3.72 - 3.97 eV pour NiO et entre 3.22 - 3.25 eV pour ZnO.

La deuxième partie de travail a porté sur d'une part l'élaboration de couches minces de ZnO dopé par du nickel 1 et 9 % (ZN1, ZN9) et, d'autre part, l'étude de leurs propriétés physiques (structurales, optiques, électriques).

- ❖ Les résultats de l'analyse structurale effectuée par DRX montrent que les couches ZnO et ZN9 ont une structure hexagonale de type würtzite. La raie de diffraction enregistrée = $34,75-34,77^\circ$ correspond aux plans cristallins (002). L'étude montre que la taille des grains pour les films ZnO et ZN9 sont 42 nm et 38 nm respectivement. Les valeurs du paramètre de maille C sont 5,1599 et 5,1571 Å pour ZnO et ZN9 respectivement.
- ❖ Les résultats de la spectroscopie des lignes noires montrent que les couches sont des guides d'onde dimodes dans les deux polarisations TE et TM. Les valeurs des épaisseurs et les indices de réfraction déduite de cette analyse sont 366 et 378 nm, 1,9602 et 1,9667 pour ZnO et ZN9 respectivement.
- ❖ Les couches minces sont transparentes dans le visible et opaques dans l'UV. La transmittance des films varie globalement entre 80 et 90%. Le gap optique est déterminé à partir des spectres de transmission en appliquant la méthode de Tauc. Les valeurs de ces gaps optiques sont estimées comprises entre 3,24 et 3,28 eV pour ZnO et entre 3,52 et 3,80 eV pour NiO.
- ❖ Les mesures de l'effet Hall indiquent une conduction de type-n pour tous les films de ZnO et ZN1.

La troisième partie de ce travail a porté sur l'élaboration de monocouches et bicouches minces de ZnO et NiO et l'étude de leurs propriétés structurale et optique.

- ❖ L'analyse a montré que la couche de ZnO déposée sur un substrat de verre présente une structure de type wurtzite et une orientation préférentielle suivant la direction [002] parallèle à l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats, alors que le film NiO cristallise dans une structure polycristalline cubique. Les monocouches (ZnO, NiO) présentent une taille des grains plus grande par rapport à celles des bicouches (ZNO, NZO), ce qui atteste d'une meilleure cristallinité par rapport aux autres films. Cependant, les films ZnO/NiO de cette série d'échantillons sont caractérisés par une transmittance optique moyenne de 65 - 90 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite variant entre 3.85 - 3.97 eV pour NiO et entre 3.25 - 3.26 eV pour ZnO.
- ❖ Le développement et la poursuite de la déposition des films ZnO/NiO en vue des applications de photocatalyse, guidage optique, diode LED et capteurs à gaz constitue une des perspectives envisagées à l'avenir.
- ❖ La coopération avec le secteur socio-économique étant fortement souhaitée en vue de valoriser et exploiter les résultats attendus de cette étude.

Enfin, nous concluons que les résultats scientifiques obtenus dans le cadre de ce travail de recherche ont montré que les couches NiO-ZnO élaborées possèdent des propriétés physiques intéressantes qui leur permettraient d'avoir différentes applications technologiques.

En conséquence, nous estimons que le développement et la maîtrise de la déposition des films ZnO/NiO en vue des applications photo-catalytiques, dans le guidage optique, les diodes LED et les capteurs à gaz constituent une des perspectives envisagées à l'avenir.

Publications

B.Gharbi, A. Taabouche, M. Brella, R. Gheriani, Y. Bouachiba, A. Bouabellou, F. Hanini, S. Barouk, H. Serrar, B. Rahal, “ Spray Pyrolysis Synthesized and ZnO-NiO Nanostructured Thin Films Analysis with Their Nanocomposites for Waveguiding Applications”, *Semiconductors* 55 (2021) pp.37- 43

M Brella, A. Taabouche, B. Gharbi, R. Gheriani, Y. Bouachiba, A. Bouabellou, H. Serrar, S. Touil, K. Laggoune5, M. Boudissa, “ Comparison of Thin Films of Titanium Dioxide Deposited by Sputtering and Sol–Gel Methods for Waveguiding Applications”, *Semiconductors* 55(2021) pp.704-709.

Communications

B.Gharbi, Maroua Brella, Adel Taabouche, Rachid Gheriani, Salima Rahmani, Jihad Ouassa, Yassine Bouachiba, Abderrahmane Bouabellou, *Etude Structurale et Optique de Bicouche ZnO/NiO Deposés par la Methode Spray Pyrolyse, 4th National Scientific Day JSNE4, période du 04-05 November 2019, ENSET-Azzaba, Skikda.*

M.Brella, B.Gherbi, A.Taabouche, R.Gheriani, S.Rahmani, Jihad.Ouassa, Y.Bouachiba, A.Bouabellou, *Spray Pyrolysis and Bilayer Nano-hétérojonctions ZnO/NiO Thin Films analysis, 1st International conference on Sustainable Energy and Advanced Materials (IC-SEAM'21), période du 21-22 April Ouargla, Algeria*

Projets de recherche

Membre de l'équipe du projet de recherche PRFU «Elaboration et caractérisation de films minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) à base de Nickel (Ni) et de Zinc (Zn).» agréé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, sous le code B00L02UN300120190006 pour une durée de quatre (04) ans, à l'université Kasdi Merbah d'Ouargla.

Autres activités scientifiques

Membre du comité scientifique, *1st International Conférence on Sustainable Energy and Advanced Materials (IC-SEAM'21), période du 21 au 22 avril 2021. Ouargla (Algérie).*

Chairman de session « Photovoltaïque », 1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials (IC-SEAM'21), période du 21 au 22 avril 2021. Ouargla (Algérie).

Abstract

Structural and optical properties of ZnO, NiO, and nano-composite ZnO–NiO thin films prepared by spray pyrolysis technique are studied. XRD analysis indicates that ZnO films have a high-crystalline quality hexagonal wurtzite structure with a strong *c*-axis orientation. The average crystallite size of NiO, ZnO, Z90N10, Z10N90 and ZN9 at (9%) thin films are estimated to be 41, 43, 25, 4 and 38 nm respectively. The Raman study confirms the XRD results showing the presence of the vibrational modes characteristics of the ZnO wurtzite structure and those of NiO cubic structure. The obtained films have an optical transmission varying from 60 to 90% in the visible region. The forbidden optical band energies, deduced from the transmittance curves, are (3.22 -3.28) and (3.52-3.97) eV for the ZnO and NiO films, respectively. This work focused on the development of thin mono and bilayers of ZnO and NiO by the spray pyrolysis method, followed by study of their structural and optical properties. We can observe that the ZnO layer deposited on a glass substrate has a wurtzite type structure and [002] direction as preferential orientation; parallel to the *c* axis perpendicular to the surface of the substrates. But the NiO film shows a polycrystalline cubic structure. Single-layer films (ZnO, NiO) have the largest grain size compared to bilayers (ZNO, NZO), which attests to better crystallinity compared to other films. But in the optical study the ZnO / NiO films, this series of samples are characterized by an average transmission of 65 - 90% in the visible region and by a band gap energy NiO varying between 3.85 and 3.97 eV and between 3.25 - 3.26 eV of ZnO. The values obtained from the ZnO films are close to 3.25 eV.

Keywords: NiO, ZnO, bilayers, TiO₂, Thin films, sputtering, Sol-Gel, Spray Pyrolysis, optical guidance, refractive index.

Résumé

Les propriétés structurales et optiques des couches minces ZnO, NiO et de nano-composites ZnO-NiO, déposées sur des substrats en verre par le technique spray pyrolyse, ont été étudiées. L'analyse XRD indique que les films de ZnO ont une structure wurtzite hexagonale avec une bonne cristallinité suivant la direction [002] comme étant une orientation privilégiée de la croissance ~~sur~~ suivant l'axe c. Les tailles moyennes des cristallites des films minces NiO, ZnO, Z90N10, Z10N90 et ZN9 (9 % at.). Sont estimés à 41, 43, 25, 4 et 38 nm respectivement. L'étude par spectroscopie Raman concorde avec les résultats XRD et révèle la présence des modes vibrationnels caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO et de la structure cubique de NiO. Les films obtenus ont une transmission optique variant de 60 à 90 % dans le domaine visible. Les énergies des bandes optiques interdites, déduites de la transmittance optique, sont de (3.22 - 3.28) et (3.52 - 3.97) eV pour les films de ZnO et NiO respectivement. Aussi, ce travail a porté sur l'élaboration de monocouches et bicouches minces de ZnO et NiO et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques. Il a été trouvé que la couche de ZnO présente une structure de type wurtzite et une orientation préférentielle suivant la direction [002] parallèle à l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats. Le film NiO cristallise dans une structure cubique polycristalline. Les monocouches (ZnO, NiO) possèdent la taille des grains la plus importante par rapport à celle des bicouches (ZNO, NZO), ce qui atteste d'une meilleure cristallinité par rapport aux autres films. Cependant, les films ZnO/NiO de cette série d'échantillons sont caractérisés par une transmission optique moyenne de 65 - 90 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite variant entre 3.85 et 3.97 eV pour NiO et entre 3.25 et 3.26 eV pour ZnO. Les valeurs du gap optique obtenues pour les films ZnO sont proches de 3.25 eV.

Mots Clés : NiO, ZnO, bicouches, films minces, spray pyrolyse, m-lines, guidage optique, indice de réfraction.

ملخص

تمت دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة ZnO و NiO وللمركبات النانوية (ZnO-NiO) المحضرة بتقنية الانحلال الحراري بالرش. بينت نتائج التحليل بتقنية الأشعة السينية XRD أن أفلام ZnO لها بنية سداسية (wurtzite) عالية الجودة في اتجاه المحور c. كما تحصلنا على قيم متوسط الحجم البلوري للأغشية الرقيقة لـ ZnO، NiO، Z90N10، Z10N90 و ZN9 (9%) والتي تقدر بـ 41 و 43 و 25 و 4 و 38 نانومتر على التوالي. تؤكد دراسة رامان نتائج XRD حيث تظهر وجود خصائص الأنماط الاهتزازية لبنية (wurtzite) لـ ZnO والبنية المكعبة لـ NiO. كما كانت قيم النفاذية الضوئية للأفلام التي تم الحصول عليها تتراوح من 60 إلى 90% في المنطقة المرئية، أما طاقات النطاق البصري الممنوعة المستخلصة من النفاذية فكانت (3.22 - 3.28) و (3.97-3.52) eV لأفلام ZnO و NiO على التوالي. من ناحية أخرى، ركز هذا العمل على تحضير طبقات أحادية وثنائية رقيقة من ZnO و NiO بواسطة طريقة الانحلال الحراري بالرش ودراسة خصائصها البنيوية والضوئية. فكانت نتائج التحليل تشير إلى أن طبقة ZnO المرسبة على مساند زجاجية لها بنية من النوع (wurtzite) واتجاه تفضيلي في الاتجاه [002] الموازي للمحور c المتعامد على سطح المساند و لكن في فيلم NiO يظهر بنية مكعبة متعددة البلورات. للأفلام أحادية الطبقة (ZnO, NiO) حبيبات أكبر حجم مقارنة بالطبقات الثنائية (ZNO, NZO)، مما يدل على تبلور أفضل مقارنة بالأغشية الأخرى. كما تحصلنا في الدراسة الضوئية لأفلام ZnO / NiO لهذه السلسلة من العينات على متوسط نفاذية بين 65-90% في المنطقة المرئية و بفجوة نطاق طاقة ممنوعة لـ NiO تتراوح بين 3.85 - 3.97 eV وبين 3.25 - 3.26 eV لـ ZnO. القيم التي تم الحصول عليها من أفلام ZnO قريبة من 3.25 eV.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل، أكسيد الزنك، الأفلام الرقيقة، الرش المهبطي، طريقة السائل-جامد، الرش الكيميائي الحراري، التوجيه البصري، معامل الانكسار.