

Université Kasdi Merbah Ouargla

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Physique

Thèse de Doctorat en 3^{ème} Cycle



Spécialité: Physique

Option: Spectroscopie des Matériaux

Présentée par:

M^{elle} BARIR Rafia

Intitulée

**Caractérisation Spectroscopique des Couches minces
d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray**

Devant le jury d'examen:

Soutenue le : 08 / 05 / 2018

M. Fethi KHELFAOUI	Pr	Univ. Ouargla	Président
M. Boubaker BEN HAOUA	Pr	Univ. El-Oued	Rapporteur
M. Kamel Eddine AIADI	Pr	Univ. Ouargla	Examineur
M. Rachid GHERIANI	Pr	Univ. Ouargla	Examineur
M. Said BEN RAMACHE	MCA	Univ. Biskra	Examineur

Dédicaces

A tous ceux et celles qui me sont chère(s)

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (LVTRS) de l'Université d'EL OUED.

Je tiens à remercier Monsieur Boubaker BEN HAOUA, professeur à l'Université Hamma Lakhdar -El Oued et professeur Rachid GHERIANI à l'université Kasdi Merbah-Ouargla, pour avoir encadré ce travail. Leurs orientations et discussions scientifiques m'ont été d'une aide considérable.

Je voudrais remercier aussi les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail, Monsieur Fethi KHELFAOUI Professeur à l'université Kasdi Merbah-Ouargla et président du jury de soutenance et Monsieur Kamel Eddine AIADI Professeur à l'université Kasdi Merbah-Ouargla et Monsieur Said BEN RAMACHE, Maître de conférence à l'université Mohammed Khider-Biskra, qui ont manifesté l'aimabilité d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier Achour RAHAL et les membres du laboratoire VTRS et Madame Romaissa REHAIRM à (LRPPS), qui m'ont accompagné tout au long des opérations que j'ai fait, comme l'utilisation de la spectroscopie optique pour mesurer la transmittance des échantillons ; comme je tiens aussi à mentionner ici Monsieur Ali TLIBA.

Je tiens également à remercier les membres du laboratoire de physique des solides de Constantine et monsieur Mohammed Salah AIDA qui m'ont aidé à effectuer des mesures électriques. Je tiens à remercier monsieur Brahim GASSMI et les membres du laboratoire de physique de l'Université de Biskra pour les caractérisations aux rayons X et l'analyse par Microscopie Electronique et monsieur Toufik SAHRAOUI de l'Université d'Oran pour les analyses concernant les propriétés structurales des mes échantillons.

Je remercie également nos collègues tunisiens membres de l'équipe de laboratoire PV qui nous ont accueilli tout le temps et ils ont été un terrain fertile pour nous en termes d'informations et d'expériences dans le domaine de

la nanotechnologie ; je mentionne en particulier Mohammed Amin CHTOUROU et Olfa MAKHLOUF pour les mesures de optique et l'effet Hall des échantillons.

Je veux remercier monsieur Ahmed Hichem HAMZAOUI et M^{elle} Karima JOUINI des laboratoires (LVMU) et (CNRSM)

Je tiens à présenter mes remerciements à ma mère, mes frères, mes sœurs, toute ma famille et mes amies.

SOMMAIRE

Introduction générale	02
Chapitre I : Généralités sur TCOs: l'état de l'art , l'oxyde de nickel et applications	
I.1. Introduction	07
I.2. Généralité sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs)	07
I.2.1. Propriétés optiques des TCO	08
I.2.2. Propriétés électriques des TCO	08
I.3. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés	10
I.3.1. Les TCO intrinsèque	10
I.3.2. Les dopages des TCO	11
I.4. Choix des oxydes transparents conducteurs (TCO)	12
I.5. L'oxyde de nickel (NiO)	12
I.5.1. Définition l'oxyde de nickel (NiO)	12
I.5.2. Les propriétés de l'oxyde de nickel (NiO)	14
I.5.3. Applications de NiO	19
I.5.4. Techniques et méthodes d'élaborations des couches minces TCO	23
I.6. Conclusion	24
Références	24
Chapitre II Méthode d'élaborations des couches minces de NiO et des caractérisations	
II.1. Introduction	30
II.2. Technique de Spray CVD	30
II.2. 1. Principe	30
II. 2.2. Différentes types de la méthode spray	32
II.3. La pulvérisation chimique (spray pyrolysis)	33
II.3.1. Principe	33

II.3.2. Le choix du procédé de dépôt	33
II.3.3. Montage expérimental utilisé	33
II.4. Préparation des substrats	34
II.4.1. Choix les substrats de dépôt	34
II.4.2. Nettoyage	35
II.4. 3. Préparation de la solution (précurseur)	36
II. 4. 4. Préparation des films minces de NiO	38
II.4. 5. Les avantages de la technique spray pyrolyse	38
II .5. Techniques de caractérisation	38
II .5. 1. Diffraction des rayons X (DRX)	38
II .5. 2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	41
II.5.3. Les Rayons X (ou photons X) analyse EDS	42
II.5.4. Techniques de caractérisations FTIR	43
II.5.5. Techniques de caractérisations Optiques	45
II. 5.6. La spectroscopie de photoluminescence (PL)	49
II. 5.7. Dispositif à quatre pointes	51
II.6. Conclusion	52
Références	52

Chapitre III L'effet de la concentration des films minces de NiO sur les propriétés physiques

III.1. Introduction	58
III.2. Propriétés structurales	58
III.2.1. Spectres des rayons X	58
III.2.2. Caractérisation morphologique	61
III.3. Structure des films NiO par la technique de FTIR	66
III.4. Les propriétés optiques	68
III.4.1. Spectres de transmission	65
III.5. Les propriétés électriques des films minces de NiO	74
III.5.1 Conductivité électrique	74
III.6. Conclusion	75
Références	75

Chapitre IV L'effet du dopage de cuivre sur les propriétés physiques des films minces de NiO

IV. 1. Introduction	82
IV.2. Propriétés structurales des films NiO dopée Cu	82
IV.2. 1. Spectre de rayon x	82
IV.2. 2. Morphologie et la composition chimique des films NiO dopé Cu	84
IV.3. Analyse par transformée de Fourier à infrarouge (FT-IR)	87
IV.4. Propriétés optique de film NiO dopé Cu	89
IV.4. 1. Spectre de la transmittance	89
IV.4. 2. Spectres de la photoluminescence (PL)	93
IV.5. Propriétés électriques des films de NiO dopé Cu	94
IV.5.1. La conductivité électrique	94
IV. 6. Conclusion	95
Références	96
Conclusion générale et perspectives	101
Articles completes	
Résumé	
Abstract	
المخلص	

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

Le domaine des couches minces est un projet ancien mais très important, il passa aux nombreuses modifications et conduisit d'un important effort de recherche qui a été entreprises en ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant.

Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs) en couches minces, sont des matériaux importants pour jouer de double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible [1]. Les études portées sur les semi-conducteurs à base d'oxydes transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de l'optoélectronique [2]. Loin de leurs utilisations comme revêtements – couches protectrices ou intelligentes dans la catalyse, les TCOs se trouvent dans différents types de cellules solaires [3]. Ils sont employés comme électrodes transparentes et peuvent être utilisés dans tous les types de cellules utilisant les polymères comme couches actives (jonction active) [4]. La première coexistence d'une conductivité et transmittance a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO. Aujourd'hui, en utilisant les matériaux l'ITO comme le SnO₂ (TO) et son dopage à l'étain [2]. Les dernières les recherches ont utilisé les oxydes métalliques de transition (OMT) à base de semi-conducteurs de type p pour avoir une jonction (p-n) riche ; il y'a d'autres applications dans l'industrie.

Les (OMT) ont été récemment étudiés dans le domaine de la recherche fondamentale grâce à leurs différentes applications physiques : en énergies renouvelables, en microélectronique et en nanotechnologie [5]. Ils ont été utilisés comme fenêtres intelligentes, diodes électroluminescentes (LEDs) [6] et comme matériel d'électrode de batteries Li-ion [7]. De tels oxydes métalliques et semi-conducteurs sont : TiO₂, NiO, ZnO, Cr₂O₃ Fe₂O₃ et γ-Fe₂O₃ [8].

Grâce à son excellente stabilité chimique, l'oxyde de nickel (NiO) est important dans le domaine électrochimique, à cause de son faible coût et de sa grande capacité spécifique [9]. Il est important aussi, en biologie, dans l'activité antimicrobienne [10] et dans l'électro catalytiques (à cause de la non toxicité et biocompatibilité) [11]. Les propriétés optiques, électriques et magnétiques et électrochimiques rendent le matériau NiO [12] utilisable. En fait, NiO est un semi-conducteur VIII-VI très important. Il se forme sous une structure cristalline de roche de sel de type NaCl [12]. Il a une large bande gap entre 3,6 et 4,0 eV [12].

L'oxyde de nickel non stœchiométrique est un bon semi-conducteur de type p grâce à sa structure de défaut [13]. Il a été démontré que les films minces NiO ont une faible résistivité, une croissance de film par les lacunes de nickel et /ou l'oxygène en interstitiels, ces derniers sont des défauts de structure [13].

La recherche thématique se situe de la caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) élaborées par Spray et l'effet de la concentration et le dopage de cuivre sur les propriétés physiques des films minces de NiO non dopé et dopé cuivre.

Le dépôt de films minces NiO a été utilisé par plusieurs méthodes, on a la technique la pulvérisation cathodique réactive [14], le dépôt chimique de vapeur [15] et la technique sol-gel [16]. Parmi ces techniques, nous utilisons la technique de spray pyrolyse, à cause de sa simplicité et son faible coût de l'appareil, la grande surface homogène et le contrôle facile de la structure des films déposés [13].

Le but de travail est d'obtenir des couches de bonne qualité optique, électrique et structurale.

Le manuscrit de thèse se compose de quatre chapitres:

Le chapitre I est une présentation sur les oxydes transparents conducteurs (OTC) et les utilisations dans les domaines, et une recherche bibliographique sur les comportements Physico-chimiques et les propriétés des films minces d'oxyde de nickel (NiO) et leurs applications.

Le chapitre II expose quelques techniques (expérimentales) pour fabriquer les films minces. Ensuite, nous présentons l'outil expérimental utilisé. Nous exposons le technique spray pyrolyse et la préparation de la solution de nos échantillons. Nous nous intéressons aux différentes techniques de caractérisations : Diffraction de Rayon X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie Dispersive de Rayons X (EDAX), Spectromètre UV-visible et FTIR (Fourier Transformed Infrared), Quatre points et l'effet de hall. Pour la caractérisation des échantillons de NiO, nous nous sommes limités à une étude nanostructure et électrique à température ambiante. Les paramètres de dépôt sont différentes concentrations de la solution et l'effet de dopage sur la couche dans le substrat.

Le chapitre III présente des résultats expérimentaux obtenus et la discussion de la synthèse de nos films de NiO non dopé en fonction des différentes concentrations et leurs

effets sur les propriétés structurales, optiques (transparence) et électriques (Conductivité) des nos films

Le chapitre IV est consacré aux présentations sur les résultats expérimentaux des films minces NiO non dopé et dopé cuivre à différent pourcentage massique de dépôt. Enfin, on terminera cette thèse par une conclusion générale et des perspectives.

Références

- [1] D. Lamb, S. Irvine, Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD, *Thin Solid Films*, **518** (2009) 1222-1224.
- [2] H. Kamal, E. Elmaghraby, S. Ali, K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *Journal of crystal growth*, **262** (2004) 424-434.
- [3] R. Romero, F. Martin, J. Ramos-Barrado, D. Leinen, Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, **518** (2010) 4499-4502.
- [4] K. Badeker, Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds, *Ann. Phys*, **22** (1907) 749.
- [5] J. Wu, Q. Wang, A. Umar, S. Sun, L. Huang, J. Wang and Y. Gao, Highly sensitive p-nitrophenol chemical sensor based on crystalline α -MnO₂ nanotubes, *New Journal of Chemistry*, **38** (2014) 4420-4426.
- [6] J.-M. Caruge, J.E. Halpert, V. Bulović, M.G. Bawendi, NiO as an inorganic hole-transporting layer in quantum-dot light-emitting devices, *Nano letters*, **6** (2006) 2991-2994.
- [7] Y. Wang, Y.-F. Zhang, H.-R. Liu, S.-J. Yu, Q.-Z. Qin, Nanocrystalline NiO thin film anode with MgO coating for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 4253-4259.
- [8] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors*, **10** (2010) 2088-2106.
- [9] B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, I. Grozdanov, A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films, *Applied Surface Science*, **165** (2000) 271-278.
- [10] A.K. Ramasami, M. Reddy, G.R. Balakrishna, Combustion synthesis and characterization of NiO nanoparticles, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40** (2015) 194-202.
- [11] P. Muthukumar, C.V. Raju, C. Sumathi, G. Ravi, D. Solairaj, P. Rameshthangam, J. Wilson, S. Rajendran, S. Alwarappan, Cerium doped nickel-oxide nanostructures for

riboflavin biosensing and antibacterial applications, *New Journal of Chemistry*, **40** (2016) 2741-2748.

[12] A. Rengaraj, Y. Haldorai, C.H. Kwak, S. Ahn, K.-J. Jeon, S.H. Park, Y.-K. Han, Y.S. Huh, Electrodeposition of flower-like nickel oxide on CVD-grown graphene to develop an electrochemical non-enzymatic biosensor, *Journal of Materials Chemistry B*, **3** (2015) 6301-6309.

[13] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Nanomaterials*, **2017** (2017), doi.org/ 10.1155/2017/5204639.

[14] A. Karpinski, A. Ferrec, M. Richard-Plouet, L. Cattin, M. Djouadi, L. Brohan, P.-Y. Jouan, Deposition of nickel oxide by direct current reactive sputtering: Effect of oxygen partial pressure, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 3609-3613.

[15] R.L. Nigro, S. Battiato, G. Greco, P. Fiorenza, F. Roccaforte, G. Malandrino, Metal Organic Chemical Vapor Deposition of nickel oxide thin films for wide band gap device technology, *Thin Solid Films*, **563** (2014) 50-55.

[16] A. M. Soleimanpour, Y. Hou, A.H. Jayatissa, Evolution of hydrogen gas sensing properties of sol-gel derived nickel oxide thin film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **182** (2013) 125-133.

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS SUR TCOs: ETAT

DE L'ART, L'OXYDE DE NICKEL

& APPLICATIONS.

Chapitre I: Généralités sur TCOs: l'état de l'art, l'oxyde de nickel et applications

I.1.Introduction

Nous rappelons dans ce chapitre les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCOs) et en particulier celles de l'oxyde de nickel, les propriétés de NiO et les méthodes d'élaborations. Nous décrivons également les principales propriétés (TCOs) obtenus par différentes techniques et nous présentons les critères de choix de la technique CVD (spray pyrolysis) et quelques applications des films de NiO dans les littératures.

I. 2.Généralité sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Les oxydes transparents conducteurs (Transparents Conductive Oxides) TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap. Ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électriques et transparent dans le domaine du visible [1].

En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux. Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Baedeker, il a remarqué qu'après expositions à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient tout en maintenant son aspect conducteur [2]. Depuis ce rapport un certains nombres des oxydes conducteurs transparents sont apparus citons en particulier [3].

Les TCOs sont (l'oxyde d'étain SnO₂ en 1931 et 1942, L'oxyde de zinc ZnO en 1971) [2]. D'autre part d'TCOs ont été rapportées la première fois en 1993, de l'oxyde de nickel NiO[4], il y a aussi (CuAlO₂) en 1997. Durant les années 2000, les recherches sur les TCOs sont concentrés sur l'étude et la synthèse des oxydes Transparent conducteurs binaires et ternaires tels que: l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O, l'oxydes de zinc étain ZTO , l'oxyde de titane TiO₂ [5] et l'oxyde de nickel NiO c'est le but de travail.

En générale les TCOs se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type n par exemple (SnO₂, ZnO, TiO₂, CeO₂), SnO₂:Sb et ZnO: Al . Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés et le plus majorité est le oxyde de nickel (Sato et al. 1993). Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement, dans les dégivreurs de pare- brise et dans l'industrie aéronautique [6].

Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [2], fenêtres intelligentes, matériau d'électrode pour batteries Li-ion et Les capteurs de gaz, le revêtement des satellites en orbite et l'émettrices de lumière des diodes (LED) [7].

Aujourd'hui, nous avons expliqués les propriétés physique de l'oxyde de nickel (NiO), le choix le technique élaboration de NiO et les applications de l'oxyde de nickel dans l'industriel.

1.2.1. Propriétés optiques des TCO

a. Transmittance de TCO

Le tableau (I.1), la transmittance des quelques matériaux des oxydes transparents conducteurs varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

Tableau.I.1 : Latransmittance de quelques TCO.

TCO	T(%) (400-800 nm)	Réf.
CdO	78	[8]
ZnO	80	[9]
NiO	40-88	[10]
TiO ₂	60-70	[11]

b. La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 eV [12] et 4,6 eV voir le tableau (I.2). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

Tableau.I.2 Largeursdesbandesinterdites de quelques TCO.

TCO	Gap (eV)	Réf.
S _n O ₂	[3.6-4.2]	[13]
ZnO	[3.25-3.40]	[9]
ITO	4.2 ,3>	[14]
NiO	[3.6-4.0]	[15]

I.2.2. Propriétés électriques des TCO

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [6].

c. Conductivité σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ :

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron q ; voir la formule (I .1) [16]. La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en ($\Omega \cdot \text{cm}$) [17] :

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

d. La résistance surfacique $R_s(\Omega)$:

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique R_s ; voir formule (I .2) ci- dessous, connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde [18]:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (\text{I. 2})$$

e. La mobilité μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) :

Concernant les propriétés électroniques, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes et 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. 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 déterminé selon la relation [19]:

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

Où \mathbf{k} : Le vecteur d'onde de l'électron.

Donc, la mobilité peut également être définie selon la formule suivante :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* V_F} \quad (\text{I. 4})$$

Où τ : Le temps de relaxation entre deux collisions.

l : le Libre parcours moyen.

V_F : La vitesse de l'électron.

Les états 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 dans la figure (Figure. I.1) où les parties grisées représentent les états occupés.

Quand le maximum de BV et le minimum de BC sont localisés à la même valeur de \mathbf{k} (ici $\mathbf{k} = \mathbf{0}$), le semi-conducteur est qualifié de semi-conducteur à gap direct. Pour des valeurs différentes, le semi-conducteur est à gap indirect [12].

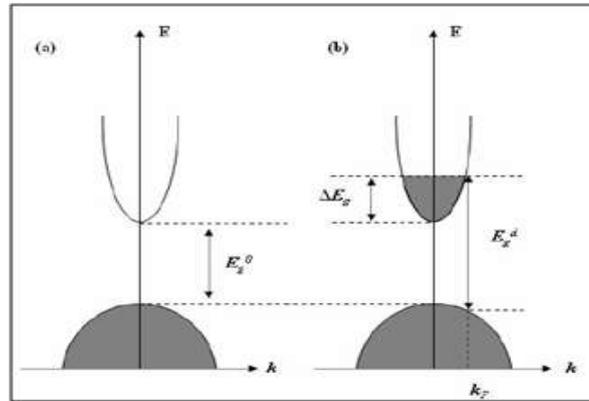


Figure. I.1: Illustration des structures des bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé [12].

Où

E_g^0 : La valeur du gap du matériau intrinsèque.

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

I.3. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

I.3.1. Les TCO intrinsèques

Le semi-conducteur est intrinsèque ou pur quand il n'y a aucun atome dopant. Dans ce cas, il est vérifié cet équilibre: $n=p=n_i$; n_i est la concentration intrinsèque. Afin d'améliorer

leur conductivité, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage qui dépend de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, et induira une conductivité de type n ou p [20].

1.3.2. Les dopages des TCO

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage des TCO, est de type n, qui est réalisé en 1947 par J.M. Mochel [21], qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb). Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCO dopés p.

- **Dopage de type n:**

Dans ce cas, et considérer un réseau cristallin composé par Si, nous avons dopé par des donneurs tel que le phosphore (P) de produire un excès d'électrons porteurs en semi-conducteur dont ils sont substitués à des atomes de silicium. Par conséquent, les électrons sont des porteurs majoritaires, et le courant résultant à ses déplacement est alors négatif, aussi, ces porteurs sont créés un niveau sous BC [22].

- **Dopage de type p:**

C'est l'état inverse de type n, où remplaçant les atomes donneurs par des atomes accepteurs comme les atomes de Bore (B) qui aussi sont substitués à des atomes de silicium. Ce dopage est pour produire un excès de trous celles sont des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires. De plus, les trous ont produites un courant positif [22].

On appelle des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs.

De plus, le gap élevé des TCOs (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques -unes de ces applications sont listées ci-dessous:

- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)
- Ecrans plats
- Cellules solaires [21].

I.4. Choix des oxydes transparents conducteurs (TCO)

De nombreux travaux sont portés actuellement sur la croissance et l'étude des propriétés d'oxydes transparents à large bande interdite ($>3\text{eV}$). 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 (5) [23]:

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = -\left\{R_{sq} \ln(T + R)\right\}^{-1} \quad (\text{I. 5})$$

- ✓ σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]: Conductivité.
- ✓ α [cm^{-1}]: Coefficient d'absorption.
- ✓ R_{sq} [Ω_{sq}]: Résistance carrée.
- ✓ T [%]: Transmission totale.
- ✓ R [%]: Réflexion totale.

A l'aide de l'équation (I. 5) on peut comparer plusieurs TCO, ou si l'absorption du TCO est trop élevée donc sa conductivité est trop faible. Le meilleur TCO présentera une forte conductivité et une faible absorption dans le visible et un grand facteur de qualité entre (0 et 7).

I. 5. L'oxyde de nickel (NiO)

I. 5.1. Définition l'oxyde de nickel (NiO)

L'oxyde de nickel connu sous le nom de (bunsénite) [24] est un oxyde très acide améliore à doux. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus moins noire. L'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert), appelé aussi protoxyde de nickel [25].

L'oxyde de nickel est un matériau de transition métallique et antiferromagnétique, bien étudié qui se constitue des électrodes positives cellules, applications antibactériennes. L'oxyde de nickel présente une sous structure (cubique corps centré, pérovskite, cubique face centré), thermodynamique stabilité, excellente stabilité chimique, le NiO est un matériau anodique et potentiel positive.

Ils sont utilisés dans le dispositif électrochromique, la céramique colorante, les piles et des catalyseurs de réaction chimique [26].

L'oxyde de nickel est obtenu par la pyrolyse de composés nickel divalent comme par exemple Ni(OH)_2 , NiOOH , NiCO_3 ,....etc. On définit quelques phases de NiO:

L'hydroxyde de nickel, Ni(OH)_2

a. Phase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$

L'hydroxyde de nickel (II) [Ni(OH)_2] se présente suivant plusieurs types. Il y a y principalement deux phases différentes sont illustrées à la figure (Figure. I. 2): la phase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ est de type brucite Mg(OH)_2 et cristallise dans le système hexagonal qui est décrit comme une structure **hcp** (hexagonale close-packed) d'ions hydroxyle (remplissage d'oxygène AB) avec Ni (II) occupant demi des interstices octaédriques et (groupe d'espace $P3m1$). Cette structure est en fait une structure en couches. Chaque couche consiste en arrangement planaire hexagonal des ions Ni (II) avec un oxygène coordonné octaédrique. La distance inter feuillet correspond au paramètre de maille $c=4.605 \text{ \AA}$ et la distance Ni-Ni au sein d'un feuillet est donnée par $a=3.126 \text{ \AA}$ (JCPDS n°14-0117) [27].

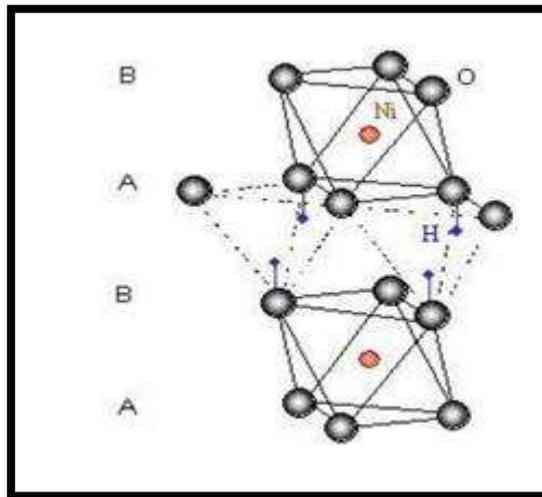


Figure. I.2: Structure d'hydroxyde de nickel, $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [28].

b. Phase α -Ni(OH)₂

La phase α -Ni(OH)₂ a une structure de type brucite Mg(OH)₂ où les couches (001) sont superposées selon l'axe c, mais séparées par des molécules d'eau. D'autres auteurs, ils ont rejeté cet édifice bien organisé pour lui préférer une structure où les couches Ni(OH)₂ sont équidistantes d'environ 8 Å et parallèles comme dans le cas de la phase β , mais orientées au hasard et séparées par des molécules d'eau liées aux groupes hydroxyles par liaisons hydrogène [29]. La phase β peut être obtenue à partir du vieillissement en solution de la phase α en passant par une redissolution de la phase α suivie d'une nucléation et croissance de la phase β . Il est nécessaire de préciser que les hydroxydes α ou β utilisés par les électrochimistes ne peuvent pas être considérés comme des matériaux bien définis [29].

L'oxyhydroxyde de nickel, NiOOH

Il subsiste des controverses sur la caractérisation structurale des phases «NiOOH» stratifiées obtenues par des réactions d'oxydation chimiques ou électrochimiques; les composés ont un degré élevé de division et d'empilement de feuilles désordonnées, ce qui donne une large gamme de motifs de diffraction. Cependant, il existe deux types basiques d'oxyhydroxyde de nickel en couche, NiOOH, qui sont β et γ -NiOOH,.....etc [28]. Les deux types de NiOOH sont brunâtres sous forme de film mince, ce qui est très pratique dans l'application de dispositifs électrochromes en tant que contre-électrode active. Comme le voit dans la figure (Figure.I.3) ci dessous, on illustre que l'état de phase de NiO (β -Ni(OH)₂, α -Ni(OH)₂ et β -NiOOH, γ -NiOOH).

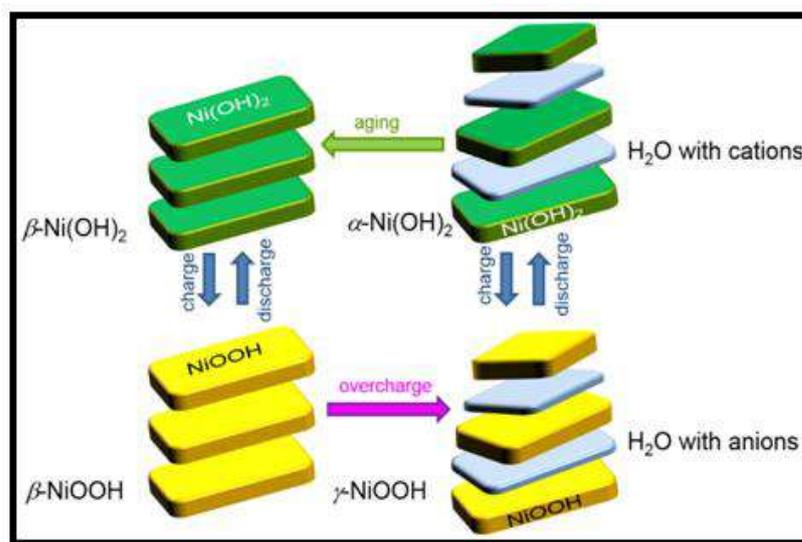


Figure. I.3: État de phase de l'oxyde de nickel.

I. 5.2. Les propriétés de l'oxyde de nickel (NiO)

a. Propriétés cristallographiques de NiO

La forme minéralogique de la bunsenite NiO est rare. Par conséquent, il est synthétisés. Il existe de nombreux types de voies pour synthétiser le NiO. Parmi Ceux-ci, la voie la plus connue est la pyrolyse de Ni^{2+} . Des composés tels qu'hydroxyde, nitrate et carbonate, ce qui donne une poudre vert clair. Le chauffage sous atmosphère d'oxygène ou d'air conduit à une poudre de NiO noir, Ce qui indique un non stœchiométrie [30]. L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl et de paramètre de réseau $a = 4,176 \text{ \AA}$ (JCPDS, 47-1049) [26].

Les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumées dans le tableau (I. 3).

Tableau I.3 Propriétés cristallographiques de NiO.

	<i>Structure</i>	<i>Maile</i>	<i>Réseau</i>	<i>R</i>	<i>Plan</i>	<i>Groupe d'espace</i>
NiO	Cubique.	$a=b=c$ et	A et B	$(\text{Ni}^{+2})=72.0\text{Pm}$	Ni= (0, 0,1/2)	Fm3m
	CFC.	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	L'cation (Ni^{+2}) L'anion (O^{-2})	$(\text{O}^{-2})=140\text{Pm}$	O= (0, 0,0)	

La figure (Figure. I.4) explique la structure cristallographique d'oxyde de nickel et le spectre de DRX de NiO de phase Cubique (CFC) dans les littératures [26].

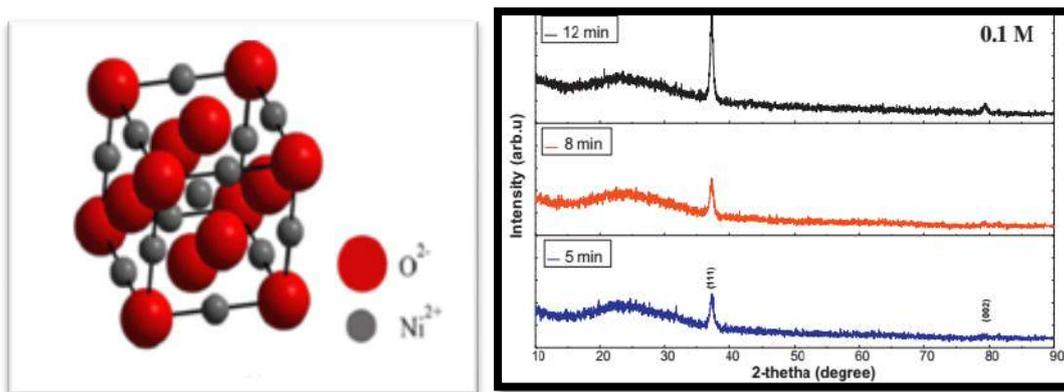


Figure. I.4: Structure cristallographique et spectre de DRX de NiO [31].

b. Propriétés électroniques de NiO

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bande, selon les valeurs des bandes interdites l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi conducteur. L'oxyde de nickel parmi les métaux de transition qui forme une famille importante par leur application. Leur propriété magnétique est dû à la présence d'une bande d'énergie dite «bande d». Les fonctions d'onde de type 3d sont relativement localisées au voisinage du noyau atomique. La bande d pouvant contenir n totale de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV [32].

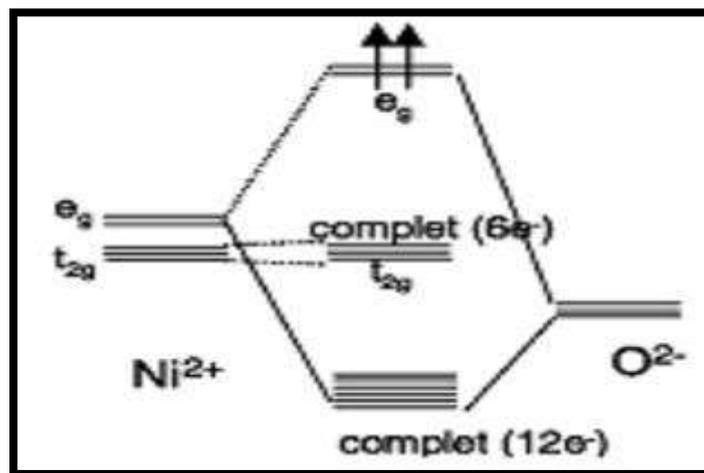


Figure .I.5: Représentation des niveaux d'énergie de NiO [33].

Nous avons donc déterminé la structure électronique de NiO, pour une valeur intermédiaire U de 5 eV, voir la figure (Figure .I.5) montre la densité d'état de Ni (d-d, Ni_{t_{2g}}, Ni_{e_g}) et O (2p).

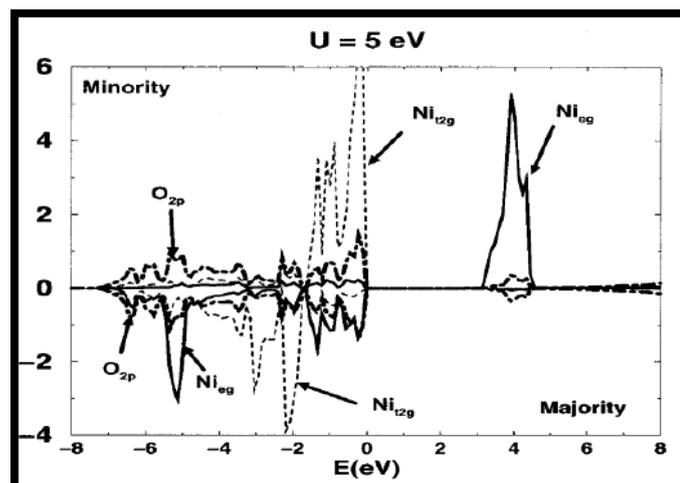


Figure .I.6 Densité l'état de structure de bande de NiO

La figure (Figure I.6) montre le diagramme orbital moléculaire de l'état fondamental de NiO [34].

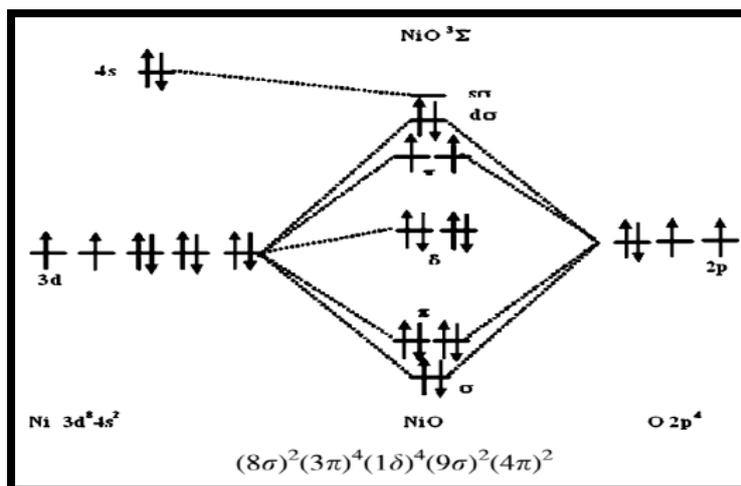


Figure. I.7: Schématique diagramme moléculaire du état fondamental de NiO (Ni atome et O de orbital) [34].

Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4s [35]. Les orbitales 3d constituées de deux niveaux t_{2g} et e_g, les orbitales des ions oxyde en recouvrement avec les orbitales 3d du nickel constituent le niveau liant de basse énergie ; ce niveau et le niveau t_{2g} sont électroniquement complet, le niveau anti liant e_g ne possède que deux électrons. Les configurations électroniques de nickel et de l'oxygène sont :

Ni : 3d⁸, O : 2p⁴ [33].

Pour expliquer l'absorption de NiO, il existe deux théories principales, qui traitent respectivement avec **p** → **d** transitions de l'oxygène au nickel (transfert de charge) et cationique **d** → **d** transitions [36]. Les matériaux dérivés de NiO ont été utilisés dans de nombreuses applications telles que les piles à combustible, les batteries d'ions secondaires, etc...

c. Propriétés électriques de NiO

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur type p, extrinsèque [37], le mécanisme d'origine de la conductivité électrique du type p dans le NiO film est discuté du point de vue de nickel ou d'oxygène vacants, il est reconnu que les défauts majoritaires dans l'oxyde sont des lacunes cationiques si bien que l'oxyde (semi-conducteur de type p) [26]. Les films minces NiO présentent habituellement une conduction de type p due à des trous générés par des lacunes de Ni [24], ayant une faible conductivité type p d'après le mode de

préparation. La conductivité varier entre $10^{-2} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ à 500K et $10^{-1} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ à 30 K. Le tableau (I-4) représente quelques propriétés électriques de NiO.

Tableau I.4 Quelques propriétés électriques de NiO.

	Élément	Unité	Game.	Réf.
NiO	Conductivité. σ	$(\Omega. \text{Cm})^{-1}$	0.1-1	[38]
	Mobilité. μ	$(\text{Cm}^2/\text{V.S})$	0.1-1	
	Densité électronique. n_v	(Cm^3)	$10^{18}-10^{19}$	
	Constante diélectrique	Sans unité	11.9	[39]

d. Propriétés Optiques de NiO

Dans la figure (Figure I.8), il est présenté le spectre de la transmission de NiO dans de la littérature[40] et dans le tableau (I.5) il a été illustré les paramètres des propriétés optiques de film de NiO obtenu par méthode spray CVD dans les études expérimentales.

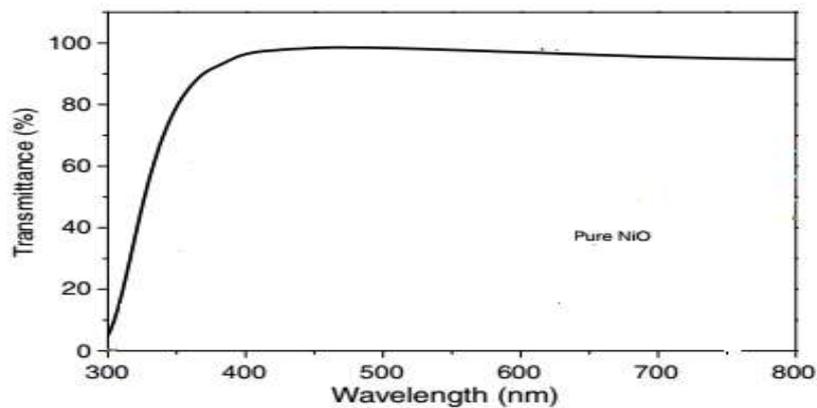


Figure. I.8: Spectre de la transmission de NiO dans de la littérature [40].

Tableau. I.5 Quelque propriété optique de NiO.

Solution précurseur	T(%) -visible	t (nm)	Eg (eV)	Eu (meV)	Réf.
C(NiCl ₂ .6H ₂ O)	30-60	-	3.7-3.84	281-337	[41]
C(Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	57-88%	180-200	3.68-3.56	300-450	[26]
C(C ₂ H ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	80-90	800-900	3.61	-	[42]

1.5.3. Applications de NiO

a. Cellule à colorant de type p

La première cellule photovoltaïque, fondée sur la sensibilisation de semi-conducteurs de type n par un colorant, une nouvelle génération de cellules solaires apparentées à celle de Grätzel a vu le jour. Ces dernières ont été utilisés un semi-conducteur de type p (SC-p). Ainsi, c'est en 1999 que la première cellule à colorant de type p (DSSC-p) fût montée dans l'équipe de S-E. Lindquist en Suède à base d'oxyde de nickel (NiO), intrinsèquement semi-conducteur de type p[43].

Cependant, le rendement de conversion était loin d'atteindre celui de la première DSSC-n (7,9%) et n'excédait pas 0,0076%. Depuis, la recherche autour des DSSCs-p s'est fortement intensifiée. Ainsi, les rendements ont pu évoluer aux cours des années passant de 0,0076% en 1999, à 0,4% en 2012 puis 1,3% en 2013. Le record actuel en 2015 étant de 2,5%.

Principe les Composants d'une cellule (Dye sensitized Solor cell)

Les éléments constituant une DSSC-p sont en tous points similaires à ceux d'une DSSC-n, à savoir un dispositif photovoltaïque à deux électrodes séparées par un électrolyte liquide contenant le médiateur rédox. La cathode est constituée du semi-conducteur de type p (généralement du NiO) enrobé d'un colorant organique, le tout déposé sur un substrat conducteur tels que le FTO ou l'ITO. La cathode devient alors photo-active puisque le colorant photo-excité se trouve à son interface. Enfin l'anode devient photo-passive puisqu'elle se compose uniquement du platine déposé sur un substrat vitreux la figure (Figure. I.9).

Le Mécanisme d'une DSSC-p

Le principe de fonctionnement d'une DSSC-p repose sur le mécanisme inverse d'une DSSC-n. Après photo-excitation du colorant, celui-ci injecte un porteur de charge positive de type "trou" (= lacune électronique) vers le semi-conducteur de type p. Par analogie avec la DSSC-n, le processus peut être décrit de la manière suivante la figure (Figure. I.9) [44].

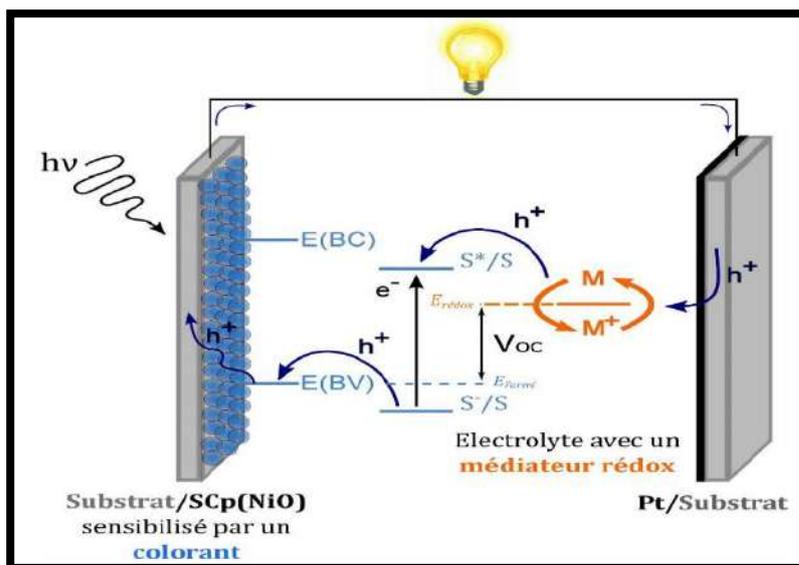


Figure I.9: Représentation schématique d'une cellule à colorant de type p (DSSC-p).

1-Sous un flux lumineux ($h\nu$), le colorant passe d'un état fondamental (S) à un état excité (S^*) par absorption d'un photon.



2-L'énergie étant inférieure au sommet de la bande de valence (BV) du semi-conducteur de type p, le colorant injecte son trou dans le semi-conducteur passant ainsi d'un état excité (S^*) à un état réduit (S^-). Pour comprendre l'analogie avec les DSSCs-n, il est préférable de raisonner sur la mobilité du porteur de charge positive (h^+) au sein de la cellule.



3-Le trou est ensuite transféré au substrat conducteur via le semi-conducteur de type p puis circule dans le circuit extérieur à la cellule pour être finalement recueilli par la contre-électrode en platine (CE_{Pt}).



4-Le médiateur redox capte le trou au contact de la contre électrode en platine qui catalyse la réaction d'oxydation du médiateur d'un état M à un état M^+ .

5-Le médiateur oxydé (M^+) régénère le colorant réduit (S^-) par un transfert de trous retrouvant ainsi leur état fondamental respectif (M et S).



De la même manière que pour les DSSCs-n, ce mécanisme photo-actif par injection de trous dans la bande de valence du SC-p depuis un colorant excité, permet la création d'un courant électrique sans consommation de matière. La tension de circuit ouverte (V_{OC}), est ici égale à la différence d'énergie entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur rédox ($E_{redox}(M/M^+)$) et le niveau de Fermi du semi-conducteur ($E_f(SC-p)$), proche du sommet de la BV (Eq. I.00) [44].

$$qV_{OC} = E_{redox}(M/M^+) - E_f(SC-p) \quad (I.6)$$

Ou:

q : La charge élémentaire de l'électron = $1,602 \cdot 10^{-19}C$.

b. Couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface, la plus simple d'applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants, une application de HMF avec des couches minces d'ITO, l'automobile comme revêtement chauffant multicouches à base de TiO_2 , cellule solaire,etc [45].

Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO de TCO de type-n.

En utilisant dans cette application de TCO de type-p, les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromique. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO_3 . Un exemple de cellule est donné à la figure (Figure. I.10). D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [45].

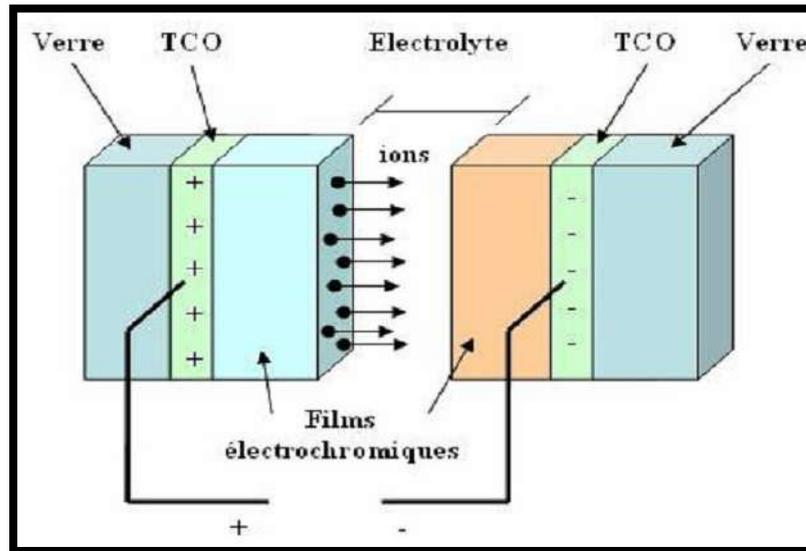


Figure I.10 : Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant [45].

c. Activité antimicrobienne

Les nanotechnologies NiO dopées dans le cerveau sont très prometteuses pour l'application **biomédicale et bio sensibles**. On a étudié dans littérature synthèse de nanostructure Ce-NiO a été préparée, le nanomatériau NiO dopé Ce est une excellente performance avec une grande sensibilité, sélectivité et stabilité. De plus, nous avons également évalué **l'activité antimicrobienne** des nanostructures NiO dopé Ce. Les résultats indiquent que les nanostructures NiO dopé Ce ont montré une excellente activité antibactérienne contre K. pneumonie, S. typhi, P. aeruginosa, B. creusa, B. subtils et S. Aureus. À partir de nos résultats [46]. Cette étude travaillait dans la conduction : NiO: Ce (T=500°C), le bactérienne T=37°C, 24h, diamètre de disc=8mm, la quantité est 10 mg.ml⁻¹, Souches négatif (K. pneumonie, S. typhi and P. aeruginosa) et souches positif (B. creuse, B. subtils and S. aureus) Utilisation de la méthode de diffusion du disque [47]. PC:(contrôle positif) et C: (contrôle négatif) voir le figure (Figure.I.11).

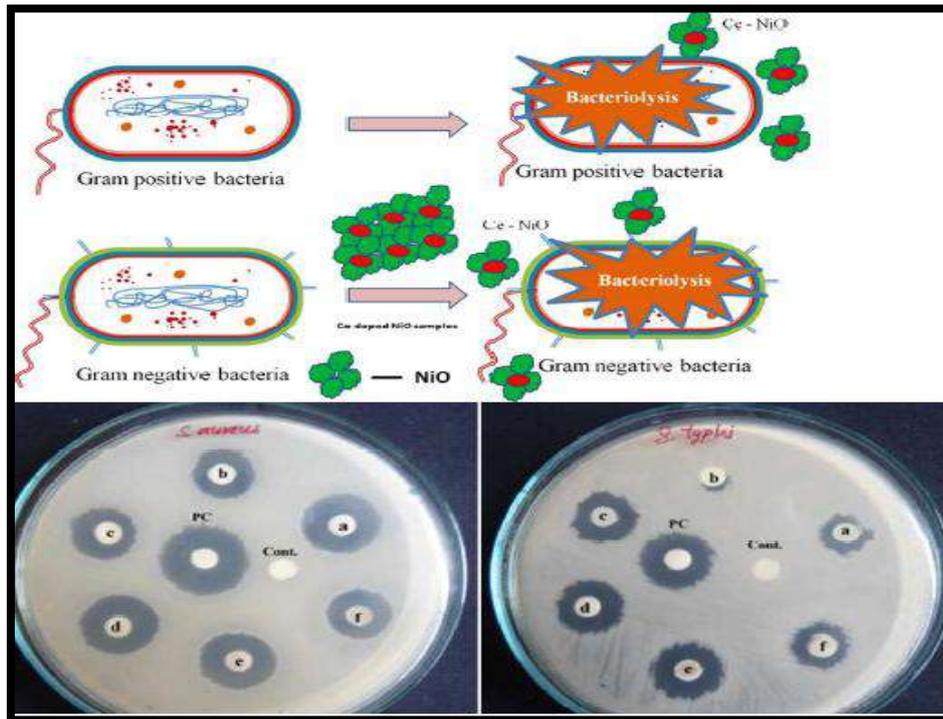


Figure. I. 11 : schéma illustrant l'activité antibactérienne sur les échantillons NiO dopé Ce.

1.5.4. Techniques et méthodes d'élaborations des couches minces TCO

Les techniques d'élaborations peuvent être employées influençant différemment les propriétés des couches. Nous rappelons les principales des techniques de dépôt. Après avoir détaillé les propriétés des quelques méthodes de dépôt des TCO.

a. Les méthodes dépôt physiques en phase vapeur (PVD):

Elle est produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation,...) tandis que la déposition (PVD), la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, la déposition assistée par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition ou PLD),.... etc [48].

b. Les méthodes dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor DepositionCVD):

Le principe de dépôt par CVD est un procédé utilisé dans de nombreux domaines. Il est souvent utilisé dans l'industrie du semi -conducteur. Dans un procédé CVD typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette technique peut être réalisée sous pression réduite. De nombreuses méthodes parallèles se sont développées telles que la déposition (CVD) par voie sol-gel, spray (spray pyrolyse),...etc. Cette technique a

résulté d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule et le dernière méthode spray (CVD) qui ont été utilisés dans le travail de ce thèse [49].

I.6. Conclusion

Partir d'arriver à ce chapitre, on semble que la grande importance d'oxyde de nickel qui est considéré du famille des oxydes transparents et conducteurs, et aussi, il a des propriétés très intéressantes, il est disponible vue à s'introduire aux plusieurs composants, de plus, il est bon conducteur, absorbant, catalyseur, grande capacité et stable dans le domaine électrochimie, faible toxique. Les applications de NiO sont très larges allant du photovoltaïques : le cellule à colorant, Couches protectrices, biomédicale et bio sensibles (l'activité antimicrobienne) et il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique qui nous citrons, dans la prochaine chapitre, les processus ou les méthodes ont été appliquées la plus importante pour former son couches minces de NiO.

Références

- [1] D. Lamb, S. Irvine; Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD; Thin Solid Films, **518** (2009) 1222-1224.
- [2] K. Lagha-Menouer, Etude ET ralisation d'une cellule solaire multi couches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Doctorat en Electronique. Universite Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [3] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [4] L. Diaz, C. Liauw, Edge, N. S. Allen, A. McMahon, N. Rhodes, Investigation of factors affecting the adsorption of functional molecules onto gel silicas: 1. Flow microcalorimetry and infrared spectroscopy, Journal of colloid and interface science, **287** (2005) 379-387.
- [5] B. Ouiza, Etude de j'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium, Mémoire du magister, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, (2001).
- [6] A. Benhaoua, Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016).
- [7] A. Munoz-Paez, Transition Metal Oxides: Geometric and Electronic Structures: Introducing Solid State Topics in Inorganic Chemistry Courses, J. Chem. Educ, **71** (1994) 381.

- [8] R. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, P. Kahol, Effect of oxygen partial pressure on structural, optical and electrical properties of titanium-doped CdO thin films, *Applied Surface Science*, **255** (2008) 2414-2418.
- [9] S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua, The effects of solvent nature on spray-deposited ZnO thin film prepared from Zn (CH₃COO)₂ · 2H₂O, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, **125** (2014) 663-666.
- [10] S. Benhamida, B. Benhaoua, R. Barir, A. Rahal, A. Benhaoua, Effect of Sprayed Solution Volume on Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Thin Films, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **9** (2017) 5
- [11] H.-J. Zhai, L.-S. Wang, Probing the Electronic Structure and Band Gap Evolution of Titanium Oxide Clusters (TiO₂)_n-(n=1-10) Using Photoelectron Spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*, **129** (2007) 3022-3026.
- [12] J. Garnier, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*, Paris, Arts et Métiers ParisTech (ENSAM) CER d'Angers, 2009.
- [13] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, The structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO: Al thin films, *Superlattices and Microstructures*, **68** (2014) 38-47.
- [14] K. Lagh- Menouer, *Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SnO₂-ZnO par APCVD*, Thèse de Doctorat Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou.
- [15] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Nanomaterials*, **2017** (2017), doi.org/ 10.1155/2017/5204639.
- [16] F. Ynineb, *Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)*, Mémoire du magister, Université Mentouri .Constantine, (2010).
- [17] H. Benelmadjat, *Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés*, Thèse de Doctorat, Université Constantine, (2011).
- [18] J. Osuwa, G. Onyejiuwa, Effects of Variations in Annealing Temperature and Annealing Time on the Spectral and Solid State Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, **787** (2013) pp. 262-268.
- [19] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems, Optical and electrical properties of doped In₂O₃ films, *physica status solidi (a)*, **29** (1975) 87-93.

- [20] A. Loucif, Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2012).
- [21] Roy.G. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, MRS bulletin, **25** (2000) 52-57.
- [22] M. Balkanski, R.F. Wallis, Semiconductor physics and applications, Oxford University Press, 2000.
- [23] Sylive. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Ingénieure de EPF, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [24] S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering, Journal of materials science, **42** (2007) 5766-5772.
- [25] S. Perusin, Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
- [26] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, Nanoscale research letters, **10** (2015) 119.
- [27] V.P. Michel A.Petit, Electrochemical study of iridium oxide layers in anhydrous propylene carbonate by cyclic voltammetry and "mirage effect" analysis, Journal of Electroanalytical Chemistry, **379** (1994) 165-172.
- [28] P. Dae.Hoon., Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, Thèse de Doctorat, BORDEAUX 1 (2010).
- [29] H. Moulki, Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces, Thèse de Doctorat, Sciences et Technologies - Bordeaux I, (2013).
- [30] A. Yousef .Sqleh. Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films, in, Faculty of Graduate Studies Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films, Thesis Master of Science in Physics, An-Najah National University, 2012.
- [31] S. Perusin, Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

- [32] M. Gerl, J.-P. Issi, Physique des matériaux, EPFL-Centre Midi, CH -1015 Lausanne ed., PPUR presses polytechniques, (1997).
- [33] D.W. Green, G.T. Reedy, J.G. Kay, Matrix-isolated FeO, NiO, and CoO: Ground-state vibrational frequencies, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **78** (1979) 257-266.
- [34] C.W. Bauschlicher, P. Maitre, Theoretical study of the first transition row oxides and sulfides, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, **90** (1995) 189-203.
- [35] O. Bidault, M. Maglione, M. Actis, M. Kchikech, B. Salce, Polaronic relaxation in perovskites, *Physical Review B*, **52** (1995) 4191.
- [36] A.K. Ramasami, M. Reddy, G.R. Balakrishna, Combustion synthesis and characterization of NiO nanoparticles, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40** (2015) 194-202.
- [37] M. Duclot, C. Deportes, Nombre de transport et conductivité cationique dans l'oxyde de nickel: NiO, *Journal of Solid State Chemistry*, **30** (1979) 231-246.
- [38] B. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J. Bernede, Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis, *Solar energy materials and solar cells*, **90** (2006) 1381-1392.
- [39] S. Le. Pévédic, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni (111), Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [40] S. Chen, T. Kuo, Y. Lin and H. Lin, Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films *Thin Solid Films*, **519** (2011) 4944–4947.
- [41] C. Mrabet, M. B. Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk and T. Manoubi, Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications, *Ceramics International*, **42** (2016) 5963–5978.
- [42] J. Desai, S.-K. Min, K.-D. Jung and O.-S. Joo, Spray pyrolytic synthesis of large area NiOx thin films from aqueous nickel acetate solutions, *Applied Surface Science* **253** (2006) 1781–1786.
- [43] H.Kim, R.C.Y.Auyeung and A. Piqué, Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 5052-5056.
- [44] B. Polteau, Etude de semiconducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Thèse de doctorat, Université De RENNES 1, (2016).
-

- [45] F. Ynieb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire du magister, Université Mentouri - Constantine, (2010).
- [46] P. Muthukumar, C.V. Raju, C. Sumathi, G. Ravi, D. Solairaj, P. Rameshthangam, J. Wilson, S. Rajendran, S. Alwarappan, Cerium doped nickel-oxide nanostructures for riboflavin biosensing and antibacterial applications, *New Journal of Chemistry*, **40** (2016) 2741-2748.
- [47] K. Giriya, S. Thirumalairajan, D. Mangalaraj, Morphology controllable synthesis of parallelly arranged single-crystalline β -Ga₂O₃ nanorods for photocatalytic and antimicrobial activities, *Chemical Engineering Journal*, **236** (2014) 181-190.
- [48] R. Barir, Etude de propriétés thermiques en phase gazeuse lors de la déposition dans les procédés LCVD, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2013).
- [49] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*, Springer Science & Business Media, 2004.

CHAPITRE II :

MÉTHODE D'ÉLABORATION

DES COUCHES MINCES DE NiO

ET CARTÉRISATIONS

Chapitre II : Méthode d'élaboration de couches minces de NiO et des caractérisations

II.1. Introduction:

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par la méthode *spray pyrolyse*. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [1]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats. Nous avons réalisé et qui a servi aux dépôts des couches minces des oxydes transparents conducteurs, l'oxyde de nickel (NiO) et les principes de fonctionnement des différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé pour analyser les films que nous avons élaboré seront aussi présentés dans ce chapitre. Les techniques d'analyses utilisées dans notre travail sont : Diffraction de rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec photons X(EDS), FTIR (Fourier Transformed Infrared), avec lesquelles nous déduisons la structure chimique des matériaux, (MEB) permettant d'avoir la morphologie des films et Utilisé en mode EDS, il permet de déterminer la composition chimique d'un objet solide, FTIR pour obtenir des informations sur la liaison chimique dans un matériau et déterminer la pureté et la nature des matériaux. La spectroscopie UV-visible qui mesure les épaisseurs des films, le gap optique et autre mesures des propriétés optiques des matériaux. Nous présentons également la méthode des quatre pointes pour la mesures des résistivités (ou les conductivités) et des résistances carrées des films, l'effet Hall pour déduire le type de conduction des films déposés ainsi que la mobilité des porteurs de charges.

II.2. Technique de Spray CVD

II.2. 1. Principe

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50Torr. Cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages:

1-Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.

2-Les couches minces préparées par cette technique sont de (bonne qualité, très peu coûteuse et économique, rapidité et simplicité, industrialisable).

3-Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.

4-On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage[2].

Cette technique peut avoir lieu à quatre processus différents, la figure (Figure. II.1) illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

Processus I : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps.

De plus quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Processus II : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

Processus III : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques.

Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

Processus IV : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et/ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD).

La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

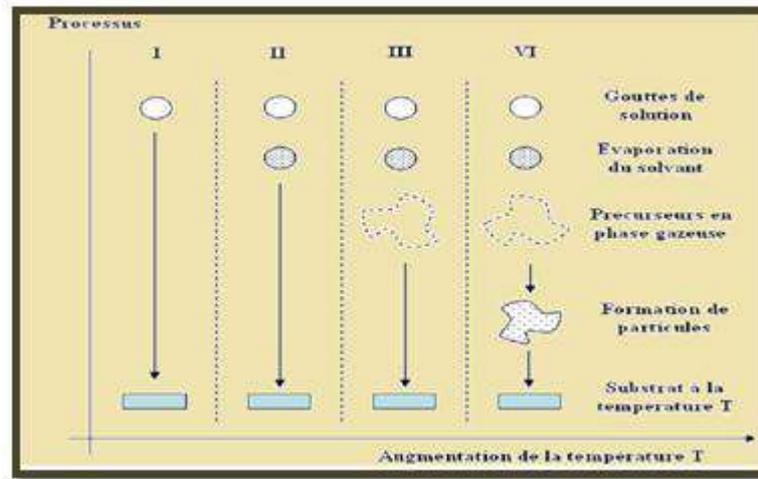


Figure. II.1: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt[3].

La réaction recherchée pour ce travail est le processus III, une réaction équivalente au procédé de CVD mais avec le facilités de dépôts de spray pyrolyse. Cette technique de dépôt est appelée: Spray CVD. Pour optimiser le processus III, une géométrie horizontale a été envisagé. La description complète des réacteurs de Spray CVD. Trois méthodes majeures sont utilisées dans la génération d'aérosol[3].

II. 2.2. Déférentes types de la méthode spray:

a. Le jet d'aérosol pneumatique : Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz compressé pour disperser un jet de liquide. Comparée à la technique ultrasonique, la génération pneumatique donne lieu à une taille de goutte plus grande et une distribution des diamètres plus large. Cette taille dépend du débit de gaz et de liquide, de la forme des orifices et de la tension de surface du liquide. Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important. mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes ne sont pas homogènes [4].

b. Le générateur ultrasonique : Ce système est le plus répandu. Il un brouillard en soumettant une solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de diamètre très faible. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur. Sa distribution est généralement comprise entre 1 et 10 μm [5].

c. L'atomisation électrostatique: Cette génération de spray peut être réalisée par différentes voies. La première est d'utiliser un système autre pour générer les gouttes comme un générateur ultrasonique puis de charger les gouttes en appliquant une différence de potentiel. Elles se dirigent alors vers le substrat chaud. La seconde est de générer directement le spray en appliquant un potentiel électrique à une buse de pulvérisation, entraînant l'atomisation du liquide et formant un cône de Taylor à la sortie du système. Pour cette dernière voie, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué [3].

II.3. La pulvérisation chimique (spray pyrolysis)

II.3.1. Principe

Le procédé de dépôt chimique (spray pyrolysis) consiste à provoquer des réactions chimiques de solution contenant deux composés pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé, la température du substrat qui permet de l'activation de la réaction chimique entre les deux composés variant entre 200°C et 500°C [6]. Nous justifions le choix du spray pyrolyse pour déposer nos échantillons que nous avons utilisé, alors nous allons détailler de cette technique.

II.3.2. Le choix du procédé de dépôt

La technique de spray est une méthode très simple, peu coûteuse, elle est développée pour les dépôts des oxydes transparents conducteurs. En utilisant dans le domaine d'application à grande surface de dépôt [7].

II.3.3. Montage expérimental utilisé

Il s'agit de réaliser le travail au laboratoire des (VTRS) de l'université d'El-Oued. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de nickel. Pour le schéma de principe du système de dépôt, voir la figure (Figure. II.2).

Les principaux composants de ce système de dépôt sont :

- 1- Une chambre de dépôt (Hotte).
- 2- Plaque chauffante.
- 3- Plaque métallique (porte substrat).

4-Flacon porte la solution à déposer.

5-Porte flacon.

6-Le bec.

7-Des substrats de verre.

8-Le jet.

9-Thermocouple de type (Cr-Al) pour contrôler la température.

L'ensemble est mis sous une hotte munie d'un ventilateur absorbant les gaz nocifs lors du spray[8].

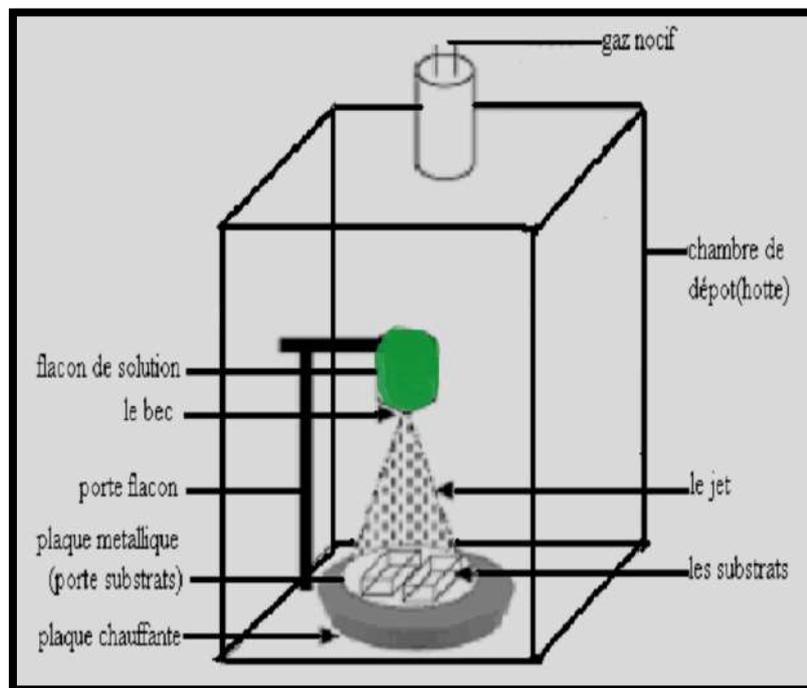


Figure. II.2: Schéma de principe de la technique spray pyrolyse (la pulvérisation chimique)[9].

II.4. Préparation des substrats

II.4.1. Choix les substrats de dépôt

Les choix du substrat est importante pour effectuer de la caractérisation sur la couche en utilisant verre du substrat à l'étude des propriétés structurales et optiques, tandis que celle en silicium monocristallin pour l'étude des propriétés électriques et optiques. On trouve beaucoup des choix du substrat qui est déposé la couche et température forte, $T > 500^{\circ}\text{C}$:

- ✓ Les lames de pyrex: sont les substrats transparents qui sont le plus souvent utilisés, le pyrex étant un verre borosilicate.
- ✓ Les lames de silice pure.
- ✓ Le silicium monocristallin (100).

Mais dans ce travail est utilisé un substrat de lames de verre ; ces substrats sont choisis pour une longueur d'onde de 632,8nm, l'indice de réfraction est faible $n=1,513$. Leurs coûts ne sont pas très élevés. Ce type de verre est limité par la température de 500 °C [10].

- ✓ Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut permettre une bonne adhésion et éviter l'apparition des contraintes lors des traitements thermique, une bonne stabilité chimique [10]. Les tableaux (II.4) suivants donnent quelque coefficient de dilatation thermique des matériaux et de verre.

Tableau II.1 le coefficient de dilatation thermique des matériaux et de verre.

<i>Matériaux</i>	<i>α ($10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ou K^{-1})</i>	<i>Réf.</i>
Ni	13.1 à 298 16.9 à 1298	[11]
Cu	16.5	[12]
NiO	15.21 à 1100	[13]
Verre (glass)	8.5	[14]

II.4.2. Nettoyage

Les substrats sont découpés en carré par un stylo à pointe en diamant et à partir d'une lame de verre de dimension $75 \times 25 \times 1.1 \text{ mm}^3$ (R217102). Le rôle de nettoyage de substrat est joué l'adhérence du revêtement, dépoussiérée et dégraissée de électrode avant le dépôt [8].

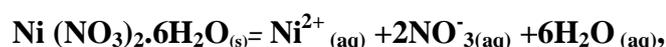
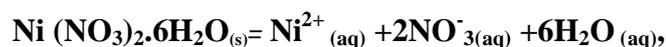
Les substrats sont nettoyés de la manière suivante :

- ❖ Polissage avec un papier (SiC), pour enlever toutes les particules de graisse et il y a est lavé avec la Bétadine trois minutes ensuite rincées avec l'eau distillée.
- ❖ Un nettoyage aux ultrasons pendant dix minutes d'abord à l'eau déionisée, puis à l'acétone($\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$) dans un bêcher. Il est rincé à l'eau distillée.

Finalement tous les substrats ont été nettoyés à l'éthanol .La pureté de plaque métallique de substrat il faut avoir une surface propre et homogène [5].

II.4. 3. Préparation de la solution (précurseur)

L'objectif de ce travail est d'étudier sur le matériau de d'oxyde de nickel élaboré par la méthode spray, nous avons utilisé le précurseur Nitrate de nickel hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, comme matériau source et ajoute quelque goutte de acide nitrique (HNO_3) pour stabiliser les composants dans la solution. Nous avons choisi l'eau bi distillée, comme autre réactant pour fournir les atomes d'oxygène. Ce précurseur sont de composant pour le quel un atome de (Ni) est lié à un ou plusieurs atome d'oxygène suivant ce la réaction chimique.



qui peuvent être facilement préparées en en utilisant cette technique souple et qui a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie de verre et dans la production de pile solaire [15].

a. Variation de la concentration de la solution de NiO

Dans le tableau (II.2) ci-dessous: Ils récapitulent les paramètres expérimentaux des travaux de NiO non dopé.

Tableau. II.2 : Paramètres expérimentaux des travaux de NiO non dopé.

Échantillon	C(M)	Masse de NiO (g)	V (ml)	T(°C)
1	0.015	0.174	40	500
2	0.03	0.349		
3	0.04	0.465		
4	0.05	0.582		
5	0.1	1.163		

b. Variation de la concentration du dopage de Cuivre (Cu)

Dans le tableau (II.3) ci-après : on récapitule les paramètres expérimentaux des travaux de NiO dopé Cu.

Tableau. II.3 Paramètres expérimentaux des travaux de NiO dopé Cu.

Échantillon	C(M)	Cu(wt %)	m de (CuCl ₂ .2H ₂ O) (g)	V (ml)	T(°C)
1	0.1	0	1.1631	40	500
2		1	0.0062		
3		2	0.0125		
4		3	0.0188		
5		4	0.0251		
6		5	0.0314		
V _t (ml)=V _(NiNi) + V _(CuCl₂.2H₂O) =40ml, V _(NiNi) =25ml, V _(CuCl₂.2H₂O) =15ml					

c. Les paramètres expérimental fixés

La formule moléculaire :(Ni(NO₃) +6H₂O)

- Etat physique : Solide
- Masse moléculaire:290.89 (g/mole)
- Densité:6.67 [16].



Figure. II.3: Le nitrate de nickel [16].

- Acide nitrique:(HNO₃), état physique : liquide.
- Solvant utiliser l'eau bi distillé (H₂O).
- La hauteur de bec substrat:45 cm
- Température de la solution 50°C
- Temps de pulvérisation est 10min.

La formule moléculaire :(CuCl₂.2H₂O)

- Etat physique : Solide
- Masse moléculaire:170.48 (g/mole)
- Densité:3.386 g/cm³ [16].



Figure. II.4: Chlorure de cuivre et lame de verre [16].

II. 4. 4. Préparation des films minces de NiO

Alors que le débit d'eau pulvérisée de la solution a été 2 ml / min, chaque temps de pulvérisation a pris 10s séparés par 10s comme intervalle de temps de séjour pour maintenir constante la chaleur des substrats.

II.4. 5. Les avantages de la technique spray pyrolyse

La taille des gouttelettes est de 5 μm ; elle est de $\approx 40 \mu\text{m}$ dans le cas du spray ultrasonique et de 30 μm pour le sol-gel.

- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage [2].

II .5. Techniques de caractérisation

II .5. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est une méthode très employé pour caractériser la structure matériaux. Cette technique ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (poly ou mono cristallins). Son principe est basée sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source de l'appareil, avec l'échantillon à analyser. Le principe du fonctionnement du diffractomètre est établi par la loi de Bragg:

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

Avec n: ordre de réflexion dans notre étude on se limitera au premier ordre, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X de l'appareil, θ est l'angle de diffraction, d_{hkl} est la distance inter réticulaire [17].

Dans ce travail nous allons utiliser un diffractogrammes BRUKER-AXS de type D8, (L'université de Biskra) comme est représenté sur la figure (Figure. II.5). La source de rayons X

ont été produit à partir de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une de longueur d'onde 1.5405 \AA , avec une tension d'accélération de 30-40kV et un courant de 20-30 mA. L'étude du spectre des rayons X permet de déterminer à un grand nombre des informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon à analyser telles que: les structures cristallines, la taille des cristallites, de mesurer les paramètres de maille et sur l'orientation préférentielle d'une texture, les taux de défauts structuraux.

Les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans par la loi de Bragg (Eq.1) et donc d'arriver aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données sous forme des fichées par exemple (JCPDS: Joint Committe for Powder Diffraction Standards NiO 47-1049). La comparaison d'un spectre expérimental avec ces données permet d'identifier la nature de chaque phase constitutive des films minces.

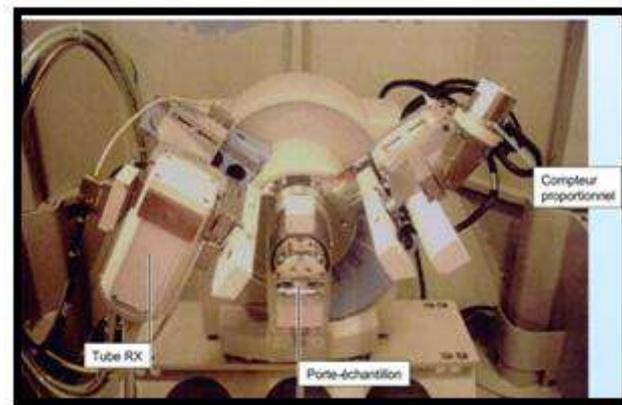


Figure. II.5 Diffractomètre de type (BRUKER-AXS type D8).

a. Calcul de la taille des cristallites

Les valeurs des tailles des cristallites G des différents des échantillons ont été calculées grâce à l'équation de Scherrer donnée ci-dessous [18, 19]:

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 2})$$

Où: G est la taille moyenne des cristallites, β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$) et θ est l'angle de diffraction.

a. Calculus les paramètres de maille

Nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (hkl), la distance inter réticulaire d_{hkl} et les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille cubique (cfc) du NiO dont l'expression est donnée sous la forme suivante:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II. 3})$$

Les paramètres de maille évoluent sous l'effet de macro-contraintes ou la présence de défauts ponctuels tels que les lacunes atomiques ou les atomes en substitution ou en insertion dans la structure. Avec certaines précautions l'étude des positions angulaires des raies de diffraction permet de déterminer le taux de contraintes ou la nature des défauts ponctuels [19, 20].

b. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [17, 19].

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les déformations (ϵ_{kl} [Pa]) et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (\text{II. 4})$$

Les constantes d'élasticité de certains matériau (de SnO₂ et NiO) n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varie d'une manière proportionnelle avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films TCO.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches (JCPDS) et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles.

La densité de dislocation δ , qui est définie comme la ligne de dislocation par unité de volume, et le nombre de cristallites " N " par unité de surface, en utilisant la relation suivante [22].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad ; \quad N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{II. 5})$$

Où d : est l'épaisseur du film, D : est la taille des cristallites.

Les contraintes " ε " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [17].

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{II. 6})$$

La souche moyenne ε dans les films minces de NiO peut être estimée par la formule [23]:

$$\varepsilon = \left(\frac{a - a_0}{a_0} \right) \times 100\% \quad (\text{II. 7})$$

Où a et a_0 sont les constantes de réseaux de films minces de NiO et la constante de réseau standard du matériau ($a_0 = 4.1769 \text{ \AA}$) selon la carte standard (JCPDS, N₀ 47-1049).

II .5. 2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB):

Un microscope électronique à balayage (MEB), comme le montre la figure (Figure. II. 6) (les éléments de MEB), fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultat d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

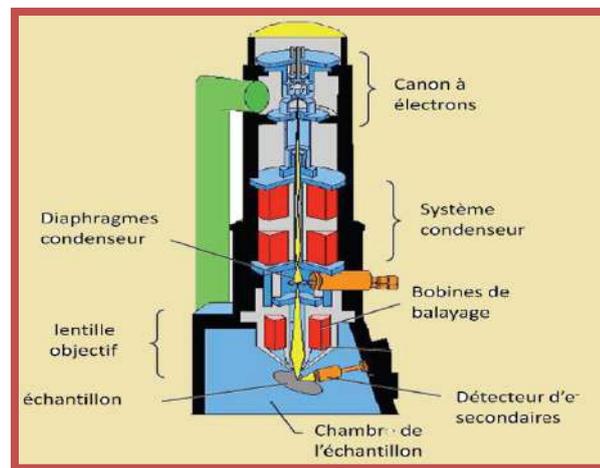


Figure. II.6: Représentation schématique d'un MEB [24].

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

Le procédé d'analyse MEB est basé sur la détection de:

- **Les électrons primaires**, issus du canon à électron, frappent la Certains électrons sont rétrodiffusés d'autre transmettent une partie de leurs énergie ce qui va donner naissance à des électrons dit secondaires et à des rayons X.
- **Les électrons secondaires**, les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface ($10 < \text{nm}$) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés, voir la figure (Figure. II.7) [2].

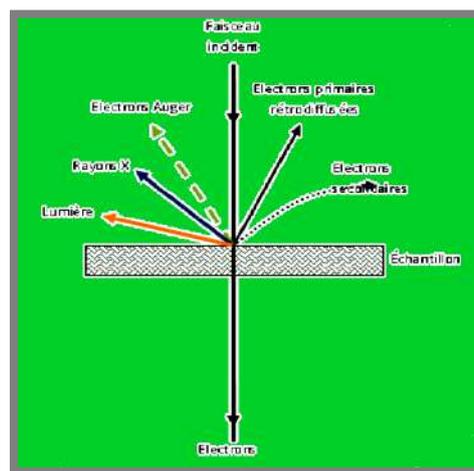


Figure. II.7: Analyse de l'échantillon [25].

- **Les électrons rétrodiffusés**, les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

II.5.3. Les Rayons X (ou photons X) analyse EDS

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé, sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence

d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X (émission secondaire) soit d'un électron Auger comme il est schématisé dans la figure (Figure. II.8).

Ces photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies ((Electron Dispersion Spectroscopy (EDS)) ou leurs longueurs d'onde (Wave Dispersion Spectroscopy (WDS)) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon à étudier. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube. Le nombre d'électrons arrivant au détecteur dépend de la morphologie de la surface où se fait la détection. Le mode classique d'observation de la morphologie de la surface est basé la détection des électrons secondaires voir la figure (Figure. II.8).

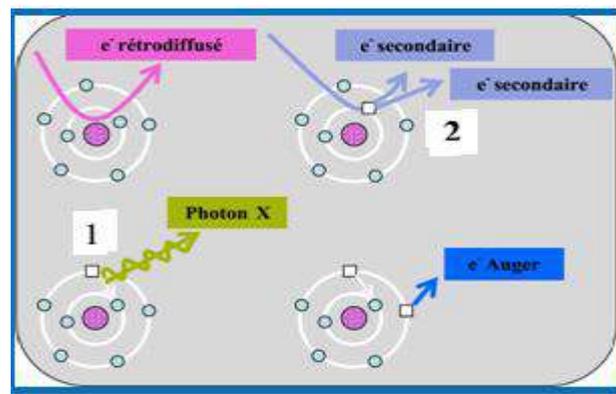


Figure. II.8: Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie. Utilisé en mode EDS, il permet de déterminer la composition chimique d'un objet solide; Toute en notant que la profondeur de mesure ne dépasse pas les quelques centaines de nm [2].

II.5.4. Techniques de caractérisations FTIR

Cette un modèle classique assimile les deux atomes et unis par une liaison covalente à deux masses m_A et m_B qui seraient reliées par un ressort de constante de raideur k . Les masses peuvent osciller autour de leur position d'équilibre avec une fréquence donnée par la loi de Hooke comme elle est représentée ci-dessous (Eq.8) [26]. Lorsque cette molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique caractérisée par la fréquence ν (en cm^{-1}).

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II. 8})$$

Où μ : La masse réduit de système ($\mu = 1/m_A + 1/m_B$), k = Constant de force

($k = 5 \cdot 10^5 \text{ dyne.cm}^{-1}$) et m_A, m_B = Masses atomiques entre deux atomes A et B voir la figure (Figure. II.9) ci-dessous.

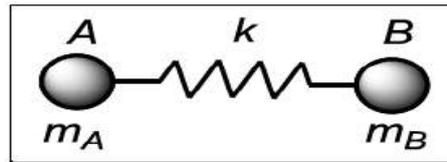


Figure. II.9: modélisation de la liaison covalente [26].

❖ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La FTIR est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, qui est utilisée pour obtenir des informations sur la liaison chimique dans un matériau et déterminer la pureté et la nature des matériaux [27].

Si la longueur d'onde fournie par rayonnement infrarouges égale à une des fréquences de l'énergie de vibration des molécules, il y aura absorption du rayonnement par le matériau analysé et on enregistrera une augmentation ou de l'intensité ou diminution (la transmittance ou l'absorbance).

Toutes des modes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de symétrie et de la géométrie la molécule. Par conséquent un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Les mesures FTIR de nos des échantillons de NiO ont été enregistrée à laide (Shimadzu modèle IR Affinity-1) opérant dans la gamme $400-4000\text{cm}^{-1}$; le principe de cette technique est schématisé sur la figure (Figure. II.10).

Les modes avec lesquelles on a travaillé sont les modes d'absorption infrarouges sur pastis de KBr qui contient des poudres gratté des films minces de NiO, les mesures sont prises à température ambiante.

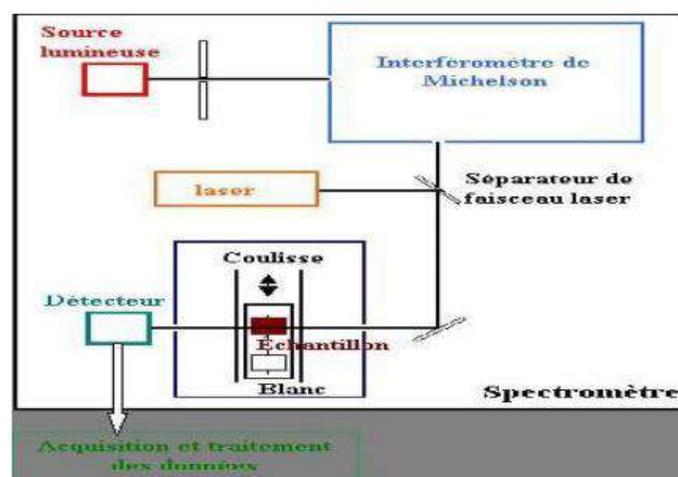


Figure. II.10 Schéma de principe de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [27].

II.5.5. Techniques de caractérisations Optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques [28]:

1-Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que les mesures de transmittance, de réflectance, permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction alors que les mesures éllipsométriques déterminent uniquement les épaisseurs des échantillons. Il est intéressant à noter qu'une méthode par simulation a été employée dans l'estimation l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.

2-Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathode-luminescence et le photo-courant qui détermine directement le gap du matériau ne sont pas utilisées dans ce travail.

a. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans laquelle les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines suivants: UV-visible, UV-visible-proche infrarouge, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un UV-visible spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de marque, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (Figure. II.11), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de (200-900nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film et déterminer ses caractéristiques optiques tels que: le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.

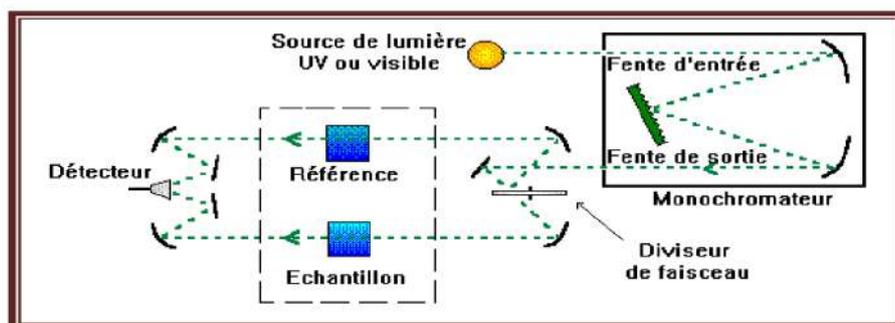


Figure. II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [28].

b. Mesure des propriétés optiques

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) présentent des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs [28]. Aussi la caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques: l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, l'épaisseur, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

❖ **Mesure de l'épaisseur**

Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons dont le premier est une méthode de simulation, en utilisant programme (*Hebal Optic*) qui permet la détermination des constantes optiques à partir des données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible et le second est le pesé de l'échantillon comme on va le voir sus dessous.

Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type (SHUMATZU 1800) à double faisceaux, l'un pour la référence (le verre: parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de NiO); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 300- 900 \text{ nm}$ avec une résolution de 8 nm .

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de la couche en fonction de la longueur d'onde $\lambda(\text{nm})$. Sur la Figure (Figure. II.12), nous avons rapporté une allure typique d'un spectre obtenu dans l'un de nos couches minces élaborée [16].

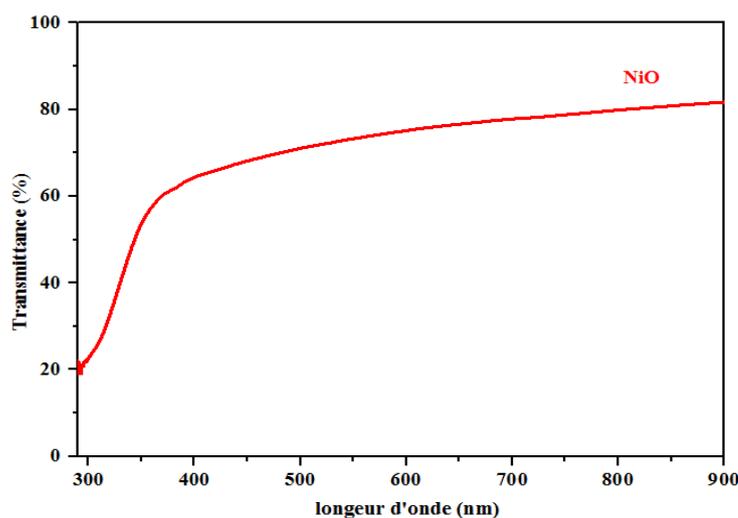


Figure. II.12: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de NiO déposée par spray [16].

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures dans l'intervalle (300-370 nm) [30], correspond au seuil de l'énergie d'absorption de nos de NiO

due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction de ce matériau. Alor que la valeur moyenne mesurée entre 400 et 700µm donne la transmittance de la couche élaborée.

La seconde méthode qui estime l'épaisseur (t) est la méthode gravimétrique de différence de poids en tenant compte et la densité ρ du NiO qui à égale 6.7 gm/cm³, on a définie par [31]:

$$t = \Delta m / A \cdot \rho \quad (\text{II. 9})$$

Ou: t est l'épaisseur de la couche, Δm est la différentes des masses (avant-après) dépositions, ρ est la densité et A est la surface de la couche mince.

IL existe une troisième méthode qui est la méthode des franges d'interférences mais malheureusement on l'a pas utilisée à cause de l'absence des interférences dans presque la totalité des nos échantillons du NiO.

❖ Détermination du coefficient d'absorption

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 habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [30]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (\text{II. 10})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement, (T) la transmittance en (%) et α est le coefficient d'absorption en (cm⁻¹) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [32].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right); k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II. 11})$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchie. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

❖ Détermination de la largeur de bande interdite et de l'énergie d'Urbach

De nombreux auteurs se sont intéressés à décrire les fonctions de distribution des états d'énergie $g(E)$ dans les bandes d'énergie. Dans le cas de matériaux cristallins, l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par E_v et E_c . L'énergie $E_c - E_v$ correspond à l'énergie de la bande interdite. L'allure des fonctions de

distribution des états d'énergie est une parabole voir la figure (Figure. II.13). Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction la figure (Figure. II.14). Pour des énergies supérieures à E_c et inférieure à E_v , se trouvent les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter [33].

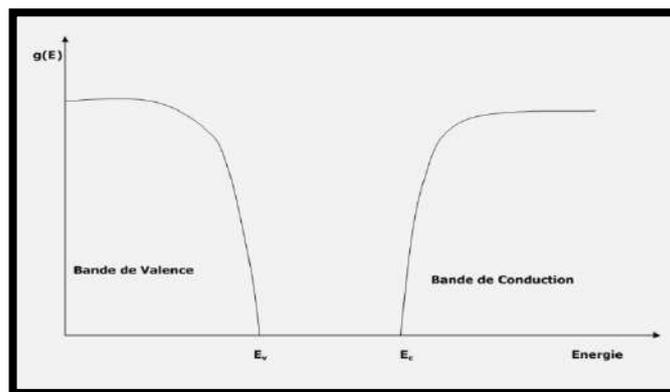


Figure. II.13: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes pour un semi-conducteur cristallin.

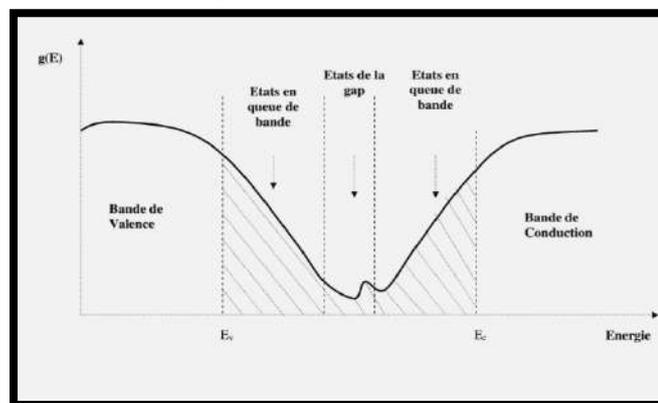


Figure. II.14: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes: Empiètement des queues dans les bands [33].

Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_u) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. La détermination du gap optique est basée sur le modèle [33].

$$(ah\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{II.12})$$

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est le gap optique exprimé en eV, $h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , voir la figure (Figure. II.15) dans la littérature [34].

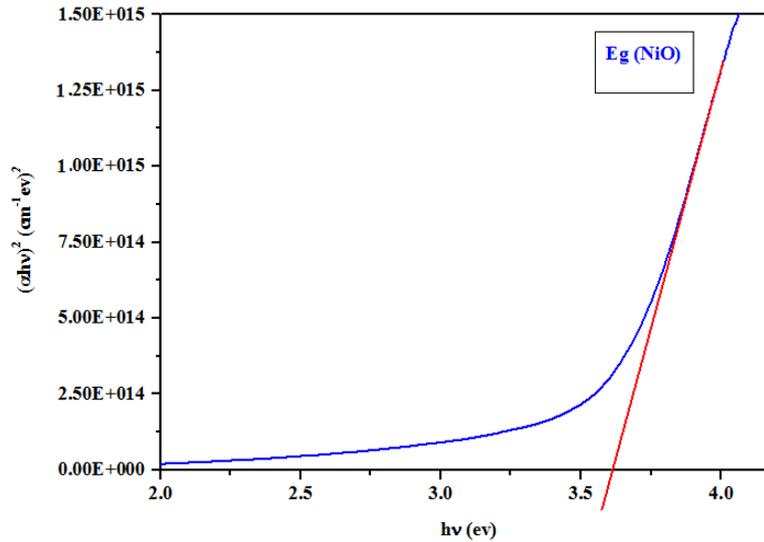


Fig. II.15: Détermination du gap d'énergie de une couche mince de NiO[16].

Un autre paramètre import qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach [35]. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [36].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{II. 13})$$

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder la valeur de $E_U = E_{00}$. En calculant la pente logarithmique, $1/E_{00}$, dans cette région, le désordre du film, E_{00} , en prenant l'inverse de cette pente, peut être donc déduite.

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.14})$$

En général, on a montré que la bande de l'interdit est inversé à l'énergie d'Urbach [37].

II. 5.6. La spectroscopie de photoluminescence (PL) :

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semi conducteurs et isolants. Lorsque la lumière passe à travers le matériau une partie est absorbée en cédant son énergie au matériau, l'énergie du matériau

augmentera et on dit alors que le matériau est excité. L'état excité est un état métastable, le matériau doit retourner dans son état d'équilibre en émettant de l'énergie sous forme de photon ($h\nu$) ou de chaleur (Phonons ou vibration du réseau). Par émission d'un photon ou luminescence cette énergie est dissipée de la part de ce matériau. Dans le cas de la photo excitation, cette luminescence est appelée photoluminescence abrégée en (PL) [5].

La photo- excitation induit la transition des électrons dans le matériau de l'état d'équilibre vers des états excités permises. Quand ces électrons retournent à leurs états d'équilibre, l'excès d'énergie est émis soit sous forme de lumière (processus radiatif) soit sous forme de chaleur (non radiatif) ou émission de phonon optique. L'énergie du photon émis est proportionnelle à la différence en énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition selon l'équation de conservation ($h\nu=\Delta E$). L'intensité de la lumière émise est proportionnelle à la contribution relative des processus radiative.

La photoluminescence est une mesure directe des propriétés énergétiques du matériau notamment la population des éléments dopants, des défauts et leurs niveaux énergétiques. Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL (Figure II-16) consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur. Dans notre travail nous avons utilisés un appareil du type LS50B Perkins-Elmer équipé d'une lampe à Xénon de longueur d'onde, utilisée pour le cas de nos expériences, est 266 nm [5].

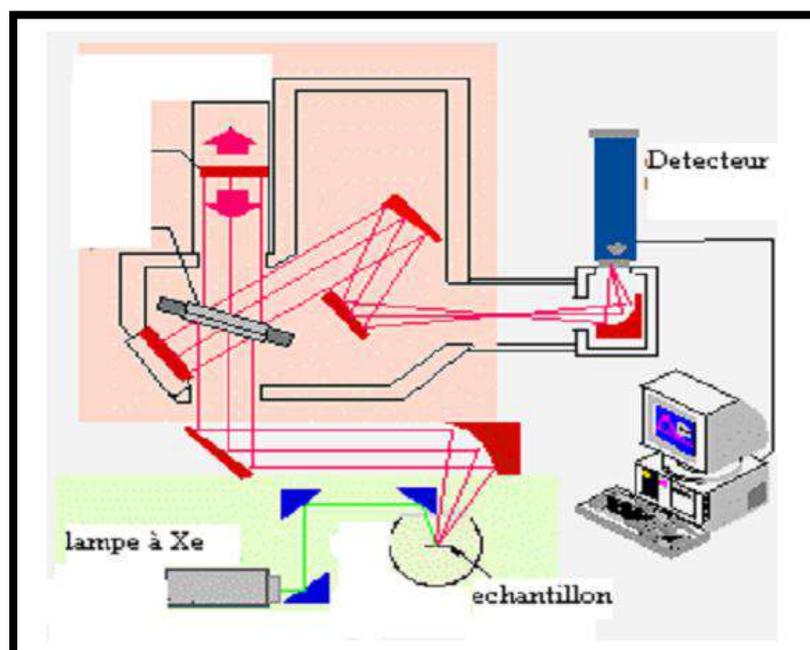


Figure. II.16: Montage de spectromètre de photoluminescence [5].

II. 5.7. Dispositif à quatre pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif à quatre pointes. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés la figure (Figure. II.16). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [38]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II. 15})$$

Où : ρ la résistivité de la couche; d : l'épaisseur [39].

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 et $R_{sq}(a)$: est participé par (Ibe and Mgbenu, 1997) [40]:

$$R_{sq} = K \frac{U}{I} = \frac{\rho}{d} \quad (\text{II. 15.a})$$

A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\frac{\ln(2)}{\pi}$ est égale 4.532. D'après la relation (II.15.a) et les considérations précédentes, nous avons la formule (II.15.b) pour déduire la résistivité ρ (b) de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left(\frac{\ln(2)}{\pi} \cdot \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_{sq} \cdot d \quad (\text{II. 15.b})$$

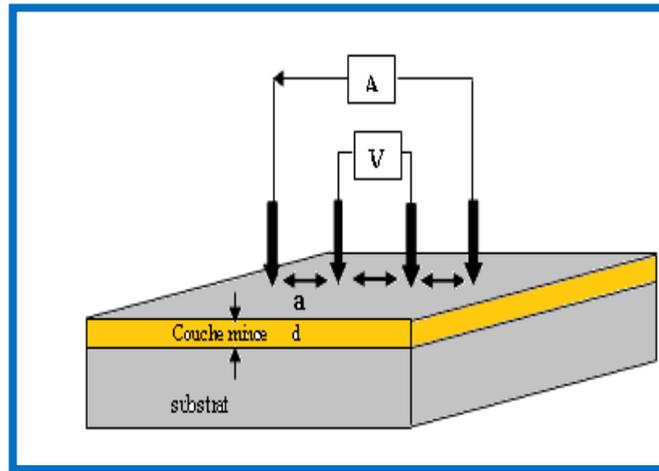


Figure. II.16. Schéma d'un dispositif quatre points [38].

a. Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). Pour calculer la résistance de la couche, le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques (distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section de la couche conductrice S).

La conductivité σ est reliée à ces paramètres par la relation suivante [41]:

$$\sigma = \left(\frac{L}{S} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{II.16})$$

II.6. Conclusion

Nous provenons de faire une description du technique spray CVD (la méthode spray pyrolyse). Nous allons discuter maintenant l'effet des différents paramètres (Concentration, le dopage de (Cu)) et les conditions opératoires pour préparer une couche mince de NiO et les techniques expérimentales pour mesure cette couches de NiO, l'objet des chapitres suivants est d'expliquer l'effet de la concentration sur les propriétés physiques des couches minces de NiO non dopé et les résultats des mesures par les techniques expérimentales.

Références

- [1] B.A. Reguig, L. Kheli, L. Catin, M. Morsli, J. C. Bernède, The Optical, Electrical and surface difference, Applied Surface Science, **253** (2007) 4330-4334.

- [2] B. Habiba, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, Mémoire du magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [3] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat , Université à Paris, (2009).
- [4] A. Thabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Mémoire du magister, Université Mohamed Khider de Biskra, (2013).
- [5] A. Benhaoua, Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires , Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016).
- [6] K. Daoudi, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé l'étain obtenus par voie Sol-gel potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I. Français, (2003).
- [7] D. Minkov, Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **22** (1989.) 1157.
- [8] B. Hayet, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO),Thèse du magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [9] J. Desai, S.-K. Min, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Spray pyrolytic synthesis of large area NiO x thin films from aqueous nickel acetate solutions, *Applied Surface Science*, **253** (2006) 1781-1786.
- [10] R. Brook, Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes. Edited by LC Klein. Noyes Publications, New Jersey, USA 1988. xxi, 407 pp., bound, US \$72.–ISBN 0-8155-1154-X, *Advanced Materials*, **1** (1989) 309-309.
- [11] B. Ouedraogo, Développement de couches absorbantes à base de composites Al₂O₃-NiO pour des applications en énergie solaire thermique, Mémoire du magister, École Polytechnique de Montréal, (2013).
- [12] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [13] K. N'ZI. Amoin. C. Bintou, Etude de la pertinence de la prescription des paramètres biochimiques au sein de l'HMIMV de Rabat, Mémoire du magister, Université Mohammed.V.Rabat (2013).

- [14] Sung.-Soon. Park, Haixing. Zheng and J. Mackenzie, Ethanol gas sensing properties of SnO₂-based thin-film sensors prepared by the sol-gel proces., *Materials letters*, **17** (1993) 346-352.
- [15] C. H. Lee, L. Y. Lin, Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films, *Applied surface science*, **92** (1996) 163-166.
- [16] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Nanomaterials*, **2017** (2017), doi.org/ 10.1155/2017/5204639.
- [17] J. Am. Chem. Soc, Temperature—Its Measurement and Control in Science and Industry, *Journal of the American Chemical Society*, **78** (1956) 5707-5708.
- [18] A. Riad, S. Mahmoud, A. Ibrahim, Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Physica B: Condensed Matter*, **296** (2001) 319-325.
- [19] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer, (1912) 387-409.
- [20] Hao.-Long. Chen, Yang.-Ming. Lu, Weng.-Sing. Hwang, Effect of film thickness on structural and electrical properties of sputter-deposited nickel oxide films, *Materials transactions*, **46** (2005) 872-879.
- [21] D. P. Padiyan, A. Marikani, K. Murali, Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films, *Materials Chemistry and Physics*, **78** (2003) 51-58.
- [22] M. Mekhnache, A. Drici, L.S. Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J. Bernede, M. Guerioune, Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO: Al) substrates, *Superlattices and Microstructures*, **49** (2011) 510-518.
- [24] A. Chennoufi, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique, *Mémoire du magister, Université Mohamed Khider de Biskra*, (2012).
- [25] M. Castignolles, Etude de la synthèse et de la structure par microscopie et spectroscopie électroniques de nanotubes de carbone purs et dopés à l'azote ,*Thèse de Doctorat, Montpellier II*, (2004).
- [26] John. Wiley & Sons. Inc - WO.George, P. S. McIntyre, *Infrared spectroscopy*, (1987).

- [27] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, *Optical Materials*, **34** (2012) 1946-1953.
- [28] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire du Magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [29] S. Benramache, B. Benhaoua, Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique, *Superlattices and Microstructures*, **52** (2012) 807-815.
- [30] V. Patil, S. Pawar, P. Godse and others, *Journal of Surface Engineering Materials and Advanced Technology*, **1** (2011) p 35.
- [31] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal and others, Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications, *Superlattices and Microstructures*, **83** (2015), p 78-88.
- [32] H. C. Casey, Jr. D. D. Sell and K. W. Wecht, Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p- type GaAs between 1.3 and 1.6 eV, *Journal of Applied Physics*, **46** (1975) 250-257.
- [33] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)*, **15** (1966) 627-637.
- [34] H.A. Juybari, M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, Nickel–lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (2011) 2770-2775.
- [35] A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, (2004).
- [36] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Physical Review*, **92** (1953) 1324.
- [37] S. Laksimi. S. Rao. G. Ramadevudu and others, Optical properties of alkaline earth borate glasses, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, **4** (2012) 25-35.
- [38] A. Rahal, *Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires*, Mémoire de Magister, Université Achahid Hamma Lakhdar-El-Oued, (2013).
- [39] I. Guesmi, *Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymères de forme complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur*, Université Paris Sud-Paris XI, 2012.

[40] J. Osuwa, G. Onyejiuwa, Structural and electrical properties of annealed nickel oxide (NiO) thin films prepared by chemical bath deposition, *J Ovonic Res*, **9** (2013) 9-15.

[41] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).

CHAPITRE III:

L'EFFET DE LA

CONCENTRATION DE NiO SUR

LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Chapitre III: L'effet de la concentration des films minces de NiO sur les propriétés physiques

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous essayerons d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de NiO non dopé préparé avec différentes concentrations, dans le but d'améliorer ses propriétés pour les appliquer dans le domaine industriel. Nous expliquerons l'effet de la concentration des films minces de NiO sur les propriétés physiques (la structure, morphologie et opto-électrique) des échantillons.

III.2. Propriétés structurales

III.2.1. Spectres des rayons X

Les diffractions des rayons X des films de NiO non dopé à différentes concentrations sont illustrées dans la figure (Figure. III.1), ces spectres sont traités par le logiciel X'Pert High Score. Tous les films ont des structures cristallisés selon la direction (111),sauf celle de la concentration 0.015M a une structure amorphe. Ces couches appartiennent au système cubique à face centrée (FCC) que l'on appelle cubique NaCl type [1].

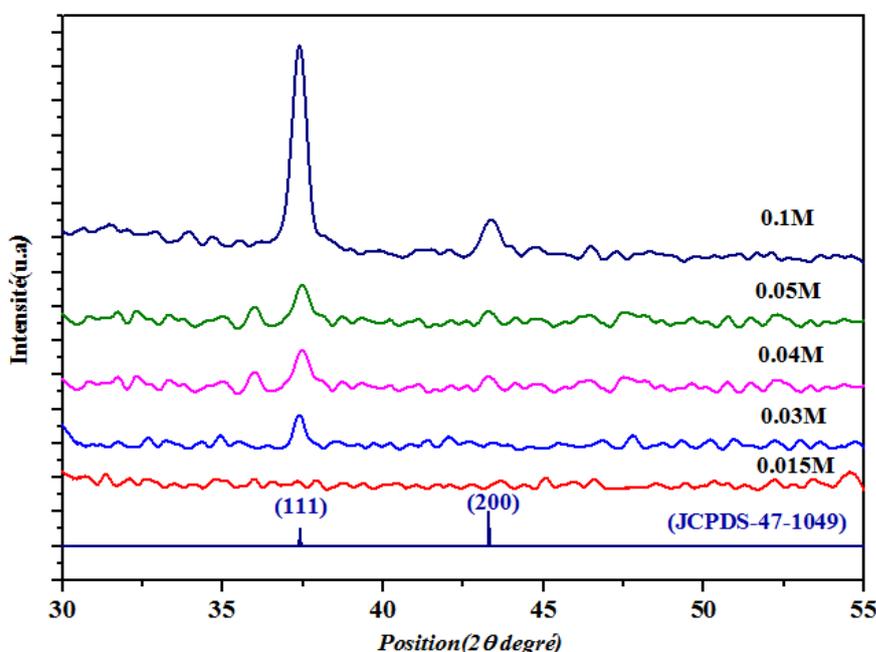


Figure. III.1: Spectres des rayons X des couches NiO non dopé élaborées par spray pyrolyse en différentes concentrations.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des films minces de NiO non dopé élaborés par spray pyrolyse (pulvérisation chimique) ont été enregistrés pour les différentes concentrations des précurseurs C (0.015- 0.1 M) et dans la gamme 2θ (30-55°) (voir la figure (Figure.III.1)). La structure du film mince déposé à 0,015 M est amorphe, indiquant la faible cristallinité du film. Cela peut être dû à la formation incomplète du film de NiO à cette concentration [2]. La cristallisation a commencé avec l'augmentation de la concentration du précurseur de (0.03 à 0.05 M). On constate aussi que, à partir des diagrammes DRX, un pic unique apparaît à $2\theta = 37,24^\circ$. Ceci est attribué au pic de diffraction (111) indiquant clairement que la phase de NiO existe sous forme NaCl type (cfc) et s'accord avec les systèmes Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S - No: 47-1049) [3].

D'après les diagrammes de DRX concernant la détection de limite, aucun autre pic d'impuretés ne soit détecté. On peut observer un film mince de NiO non dopé, déposé à C (0.1 M) a présenté avec un pic plus élevé et plus net, indiquant une meilleure cristallisation du film et de la direction (111) par rapport aux autres. On peut noter aussi que d'autres pics à (200) sont apparus dans les films lorsque la concentration de la solution dépasse 0.03 M. Pour obtenir plus d'informations structurelles, on a calculé les paramètres structurels différents, tels que les paramètres de maille a , (hkl) les indices de Miller et la distance inter réticulaire d_{hkl} [4, 5] et la taille du grain D (la taille des cristallites) [6], les contraintes moyenne ε [7] et la densité de dislocation δ [8] des couches minces de NiO revêtues à différentes concentrations du précurseur. Dans ce cas de la structure cubique (FCC), en rappelant tous les équations de calculent dans le chapitre (II. Eq.1-7) et le tableau suivant résume les variations des différents paramètres structurels des films minces de NiO élaborés en différentes concentrations du précurseur:

Tableau.III.1 les paramètres structurels des films minces de NiO non dopé en différentes concentrations.

C(M)	2θ (deg)	a (Å)	β (deg)	D (nm)	ε (%)	$\delta \cdot 10^{15}$ (lines /m ²)
0.015	-	-	-	-	-	-
0.03	37.396	4.160	0.576	15.207	-0.397	4.323
0.04	37.377	4.163	0.432	20.275	-0.313	2.432
0.05	37.496	4.153	0.472	18.552	-0.562	2.905
0.1	37.392	4.165	0.236	37.085	-0.284	7.271

La variation de la taille de cristallite du plan (111) en fonction de la concentration du précurseur sera étudiée dans ce chapitre. A partir de cette figure, on observe que, lorsque la concentration à C(0.03-0.1M), les tailles des cristallites des films minces étaient de voisinage 15.20, 20.27, 18.55 et 37.08 nm pour les échantillons déposés en utilisant respectivement 0.03 M, 0.04 M, 0.05 et 0.1 M. Le film préparé à une concentration 0.1M présente la valeur la plus élevée de la taille du grain (37.08 nm), révélant la nanostructure du produit.

L'augmentation de la taille du grain indique une diminution des défauts de structure, ce qui réduit la contrainte interne et la densité de dislocation [9] comme on le constate dans le tableau (III.1).

Pour vérifier l'évolution de la qualité cristalline des couches minces de NiO non dopé avec les différentes concentrations C (0.015-0.1M), nous avons utilisé la taille de cristallite a été déterminée à partir des spectres DRX et les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) du pic correspondant aux plans (111) du NiO ont été réalisées. Ces résultats sont indiqués dans le tableau (III.1) et (Figure III.2), la taille de cristallite évolue dans le sens inverse de la FWHM de la C (0.015-0.05M) et (0.05-0.1M).

L'augmentation de la taille de cristallite a été indiquée par l'amélioration de la cristallinité et une diminution des défauts de structure[9].

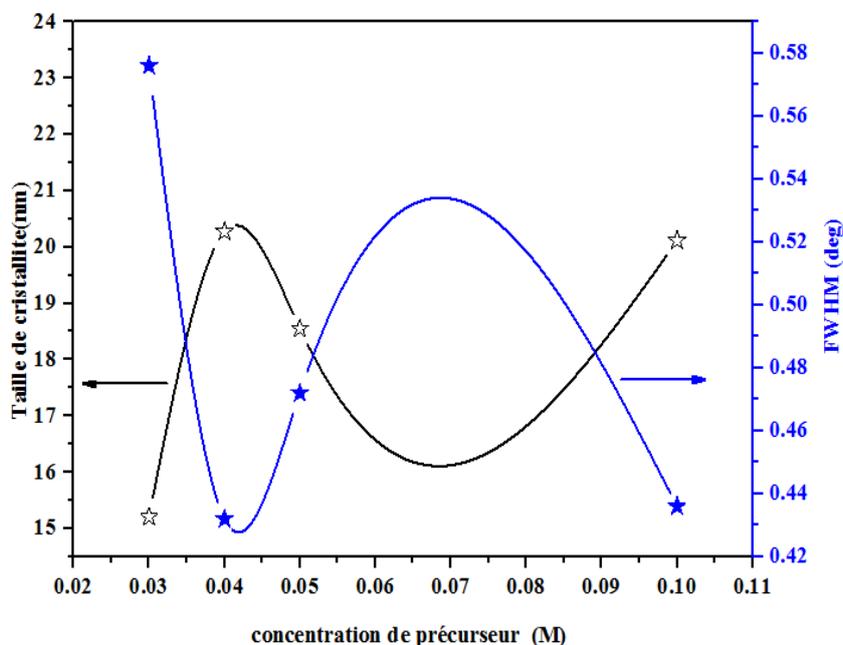


Figure. III.2: Variations de la taille de cristallite et FWHM en fonction de la concentration (0.015-0.1M) pour des couches minces de NiO non dopé.

Comme on le voit dans la figure (Figure.III.3) et les valeurs dans le tableau (III.1) L'augmentation de la taille du grain indique une diminution des défauts de structure, ce qui réduit la contrainte interne et la densité de dislocation, les valeurs des contraintes sont été augmentés et déminés la dislocations à $C=0.04M$, il y a une déformation sur la couche des surface de NiO et dans la concentration à $0.05M$ la contrainte ont été déminés les surface non déformation et la concentration à $C=0.05-0.1M$, les valeurs des contraintes et dislocations ont été augmentés et la taille des grains augmentations en fonction de la concentration, c'est dire que les défauts des structuraux tels que: les défaut ponctuels: lacunes et interstitielles, défauts linéaires: dislocations ,défauts de surface,...etc. Les défauts de structure formés lors de la déformation ne se trouvent pas généralement en équilibre thermodynamique [10].

La contrainte légèrement en traction se génère lors de la croissance de la couche d'oxyde contrôlée par diffusion cationique (NiO non dopé). Cela semble être dû à l'oxydation interne du substrat (par un équilibre mécanique), et à la limite de la diffusion anionique aux joints de grain ,...etc. [11, 12].

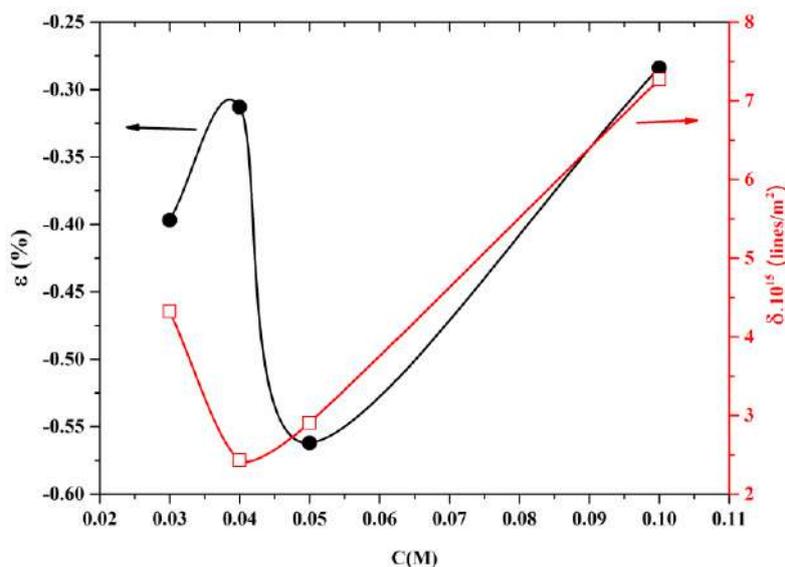


Figure. III.3: Variations de la contrainte et la dislocation en fonction de la concentration C (0.015-0.1M) pour des couches minces de NiO non dopé.

III.2.2. Caractérisation morphologique

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la taille des grains et la rugosité. C'est dans ce contexte que nous avons adopté la microscopie électronique à balayage (MEB) et la

Spectroscopie à dispersion d'énergie (Electron Dispersion Spectroscopy : EDS en anglais).

a. Morphologie de la surface des films NiO

La figure (Figure.III.4a-d) représente la morphologie de la surface des échantillons avec des différentes concentrations du précurseur C (0.015-0.1M). On peut noter que le film mince préparé avec la concentration 0.015M, la matière commence à croître sur la surface de substrat d'une façon non homogène (Figure. III.4a). Pour la concentration 0.03M le film mince continue à croître sous forme des agglomérations séparées (Figure. III.4b). Pour les échantillons préparés avec la concentration 0.04M la surface des substrats devient bien couverte avec la présence des nano-agglomérations sur toute la surface (Figure. III.4c). Au-delà de la concentration 0.04 M, le substrat est complètement recouvert avec le film mince de NiO les nano-agglomérations continuent à croître pour former des micro-agglomérations au sommet de la surface de l'échantillon (Figure. III.4d).

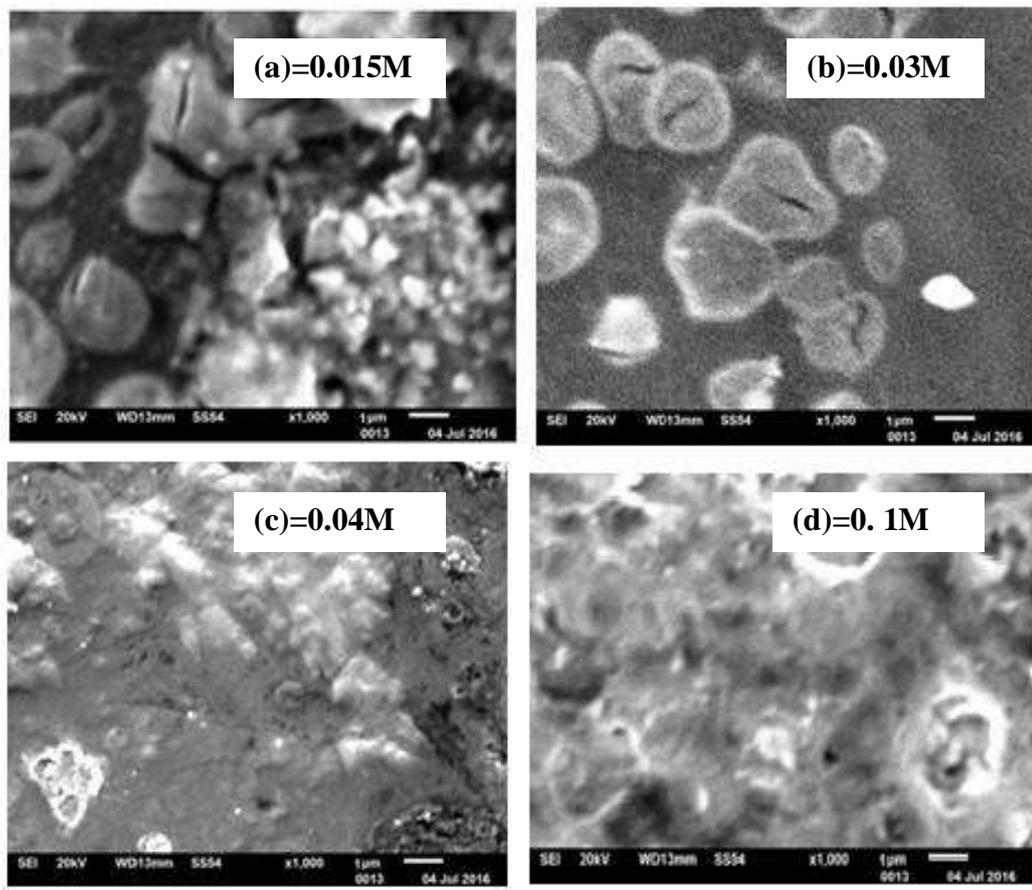


Figure. III.4: Images MEB des films NiO non dopé obtenus par spray pyrolyse.

b. Analyse par EDS (Spectroscopie à dispersion d'énergie)

L'analyse de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) des films de NiO permis d'effectuer des analyses chimiques et de déterminer la composition chimique minéralogique des échantillons sont élaborés par spray pyrolyse.

Le tableau (III.2) présente la composition élémentaire des échantillons préparés à 500°C avec des différentes concentrations C (0.015-0.1M).

Tableau .III.2 Pourcentage atomiques et massiques de la composition chimique des couches minces de NiO non dopé en différentes concentrations.

T=500°C			
C(M)	Elément	Ni	O
0.015	wt%	35.84	64.16
	at%	13.21	86.79
0.03	wt%	30.10	69.90
	at%	10.50	89.50
0.04	wt%	4.45	95.55
	at%	1.25	98.75
0.05	wt%	22.31	77.69
	at%	7.26	92.74
0.1	wt%	73.74	26.26
	at%	43.36	56.64

Les résultats de l'analyse par EDS de tous les échantillons préparés à 500°C avec des différentes concentrations, ils montrent que les films minces sont purs.

On observe que pour la C (0.015-0.1M), les réactions ne sont pas complètes d'où la présence le pourcentage atomiques et massiques *Si* est due au substrat de verre et d'autres éléments en absence (voir la figure (Figure. III.5a-b)).

Le spectre EDS, mis en évidence la présence de chaque espèce dans la couche et leur proportion. La figure (Figure.III.5a) montre que les raies correspondant aux composées des couches minces. Les quantitatives des éléments (O, Ni) de raie (K) par une énergie ($E_O=0.525$ keV, $E_{Ni}=7.471$ keV), on observe que pour la C (0.015-0.05M) la quantité de (oxygène, Si de verre, autre élément) sont à plus forte par la quantité de nickel saisir la figure (Figure.III.5a) par conséquence le rapport de O/Ni sont très faible, c'est dire qu'appelle la micro-agglomération de la surface (voir le tableau (III.2)) et image de MEB. Mais la concentration 0.1M la quantité de nickel est augmenté par de oxygène percevoir la figure (Figure. III.5b) et le tableau (III.2), le rapport de O/Ni est égale 1.30 % la structure de la surface de NiO croissance ce qu'appelle la nano-agglomération de structure cristalline, observer la taille de grain dans le tableau (III.1).

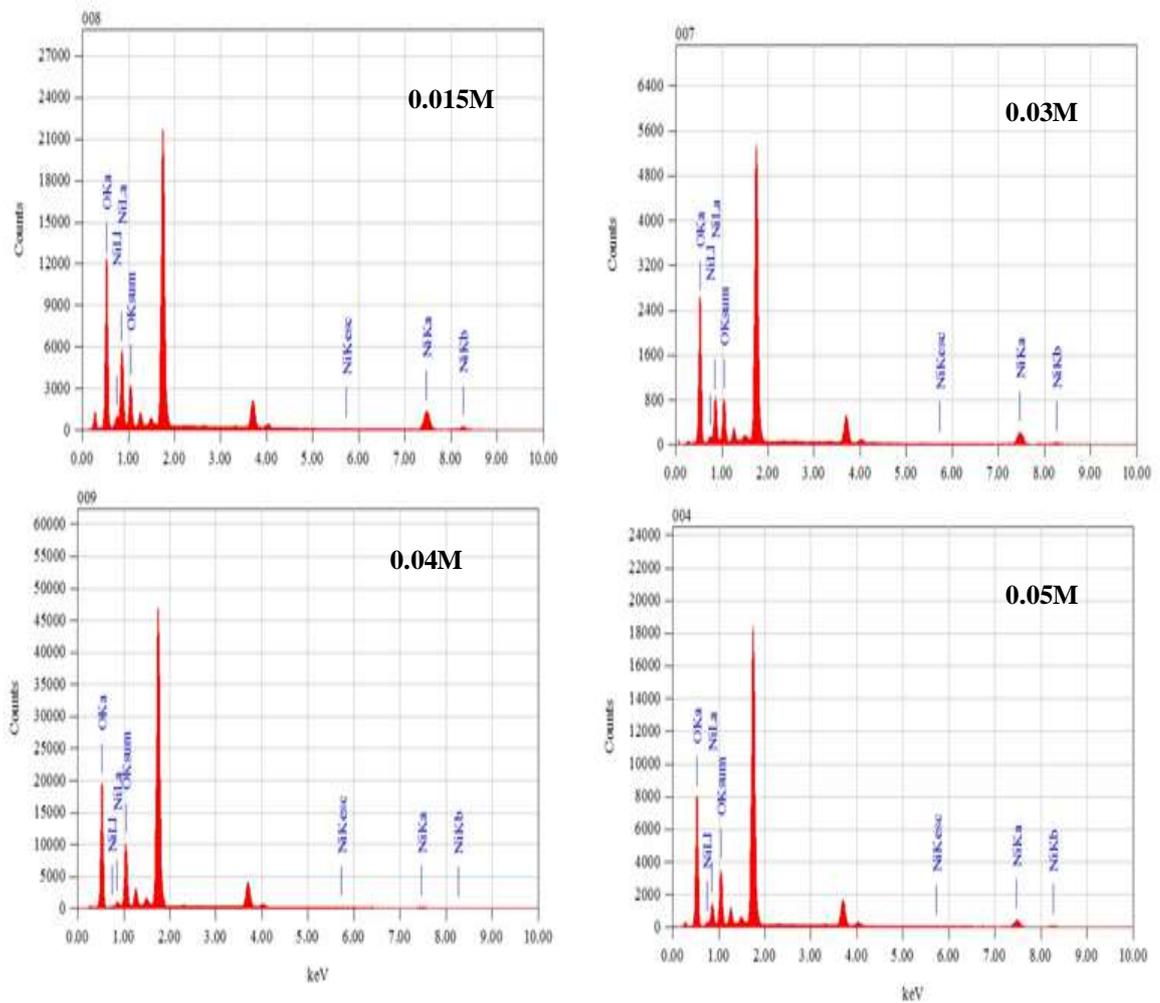


Figure. III.5a: Spectre EDS des films minces de NiO non dopé dans la gamme de la concentration C (0.015-0.05M).

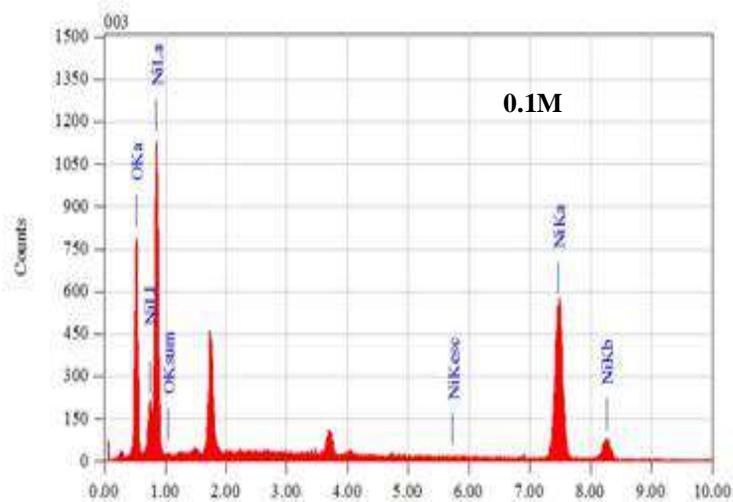


Figure. III.5b: Spectre EDS de film mince de NiO non dopé de la concentration C(0.1M).

III.3. Structure des films NiO par la technique de FTIR

Pour confirmer les résultats de DRX, la qualité et la composition des films minces NiO élaborés; les échantillons ont été étudiés par spectroscopie FT-IR (Fourier Transform Infrared).

❖ Les spectres FTIR

Les spectres FTIR ont été enregistrés sur une gamme de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre infrarouge (Shimadzu IR-Infinity1).

L'analyse par spectroscopie FT-IR a été effectuée car ses spectres qui peuvent donner une idée précise sur la nature des oxydes métalliques obtenus. En général, les oxydes et les hydroxydes des nanoparticules métalliques donnent des pics d'absorption dans la région des nombres d'onde inférieure à 1000 cm^{-1} qui provient des vibrations interatomiques [13-15].

La figure (Figure. III.6 a-e) représente le spectre FT-IR des films minces de NiO non dopé en différentes concentrations ont été variés respectivement à la C (0.015 -0,1 M). Comme indiqué dans le spectre, pour tous les échantillons, les pics caractéristiques à 407, 437, 475, 500, 520, 560, 607, 668 et 820 cm^{-1} correspondent aux liaisons des modes vibrations de Ni-O comme indiqué dans les littératures [16-18].

Pour démontrer la vibration observée de la fréquence absorbante à 820 cm^{-1} dans le cas des échantillons pulvérisés 0.05 et 0.1M (Figure.III.6 d-e), le nombre d'onde a été calculé (en cm^{-1}) en utilisant la loi de Hooke en modèle oscillateur harmonique simple démontrée par la formule dans le chapitre (II. Eq.8) [19]. D'après cette formule, il on résulte une vibration théorique de molécule de NiO égale à 821 cm^{-1} , ce qui correspond aux échantillons pulvérisés observés de 0.05 et 0.1 M (Figure.III. 6 d-e) correspondent au mode de vibration Ni-O.

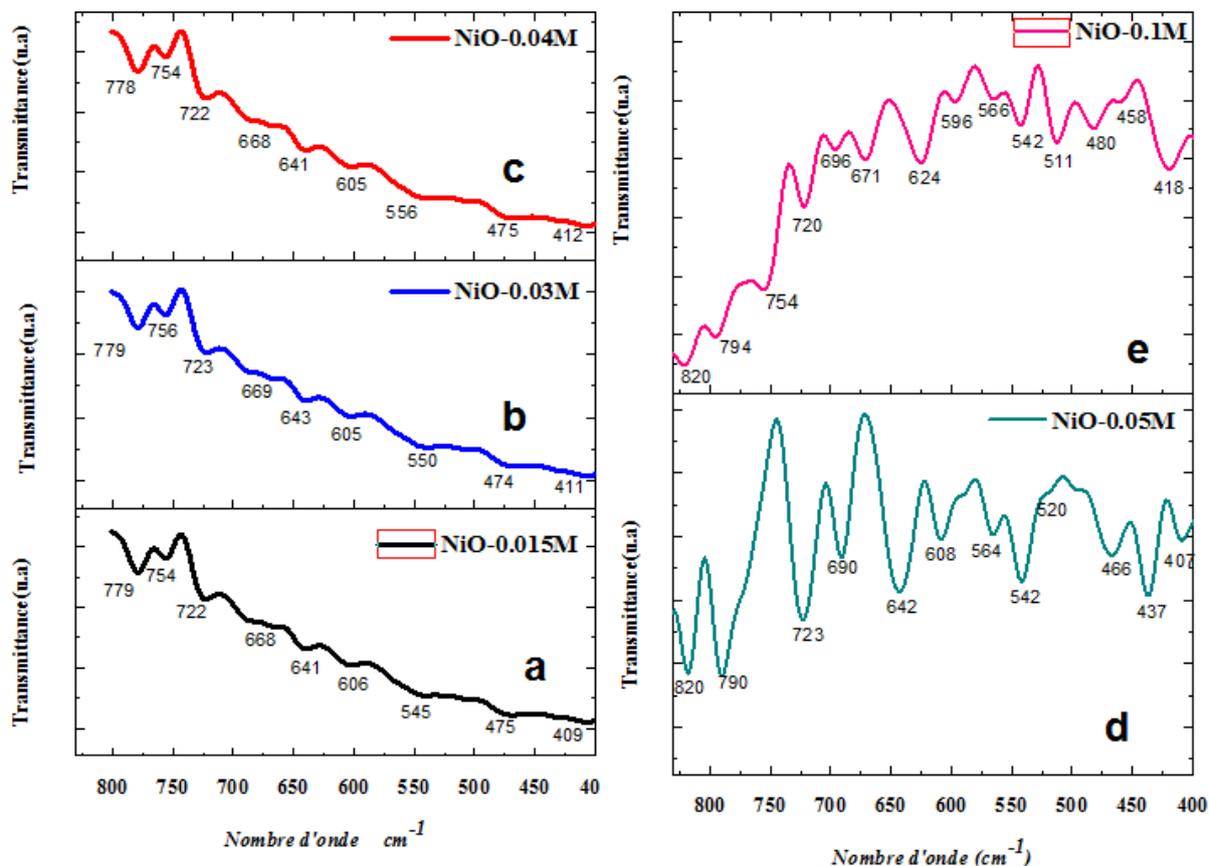


Figure. III.6: Spectres FT-IR des films minces NiO non dopé en différentes concentrations C (0.015-0.1M).

Le tableau (III.3) récapitule les résultats obtenus dans cette étude qui sont en accord avec d'autres résultats présentés dans les littératures [3, 14, 16-18, 20-38].

Tableau. III.3 Modes des vibrations de l'oxyde de nickel non dopé en différentes concentrations C (0.015-0.1M).

Échantillons	Positions (cm ⁻¹) dans ce travail	Affectations	Positions (cm ⁻¹) dans les littératures
0.015- 0.03 - 0.04M	(409), (411), (412)	Interaction Nickel-oxygène	410 ^[13-35]
	(475), (474)	Ni-O vibration d'élongation	474.5-475-475 ^[3-15-11]
	(545),(550),(556)	métal bandes - vibrations d'oxygène - étirement	450-550 ^[18] , 450-560 ^[19] , 552 ^[20] ,
	(605), (606)	Ni-O-H bande d'étirement	607-619 ^[21-22]
	(643-669), (641-668),(641)	Ni-O vibration d'élongation	600-700 ^[23] , 660 ^[24] , 663 ^[25]
	(779-756-723), (778- 754-722),	Modes de flexion de mode O-M- O	400-820 ^[26] , 400-850 ^[13-26]

0.05 - 0.1M	(407), (418)	Interaction Nickel-oxygène	410, 413 ^[13-16]
	(437), (437)	Ni-O bande d'absorption	435.93-437 ^[27-30]
	(466-546-564), (458-480)	Vibration d'étirement de liaison Ni-O	450-560 ^[31] , 460 ^[32] , 445-490 ^[33] , 470 ^[13-15] ,
	(511),(-)	Modes de flexion O-M-O	400-500 ^[17]
	(520), (520)	Étirement en oxyde de nickel	520-520-524 ^[11-22]
	(-),(566-596)	vibrations liaison Ni-O	660 ^[24] , 663 ^[34]
	(608-690),(624- 696-671)	bande d'étirement Ni-O-H Flexion entre Ni et O	607 ^[13] , 600-700 ^[23] , 624 ^[35] ,
	(723-790-820), (720-754-794-820)	Modes de flexion de mode O-M- O	400-820 ^[26] , 400-850 ^[13-26]

III.4. Les propriétés optiques

III.4.1. Spectres de transmission

a. Transmittance

Les spectres de transmission optique des films minces de NiO non dopés ont été enregistrés dans l'intervalle de la longueur d'onde varie entre 300-900 nm.

La figure (Figure. III.6), montre que les spectres de transmission optique pour tous les films minces préparés à différentes concentrations du précurseur présentent deux régions:

La première région à une longueur d'onde supérieure à 400 nm montre pratiquement la transmission moyenne entre 88-51% et révèle une diminution de ($T\%$) en augmentant les concentrations du précurseur et en fonction de l'épaisseur du film calculée (t).

On constate que la transparence dépend de l'épaisseur des échantillons exposé dans la loi de Beer-Lambert comme montré dans le tableau (Tbleau.III.4)

La deuxième région est à une longueur d'onde inférieure à 400 nm, la transparence diminue rapidement pour tous les échantillons représentant l'absorption fondamentale due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction [39].

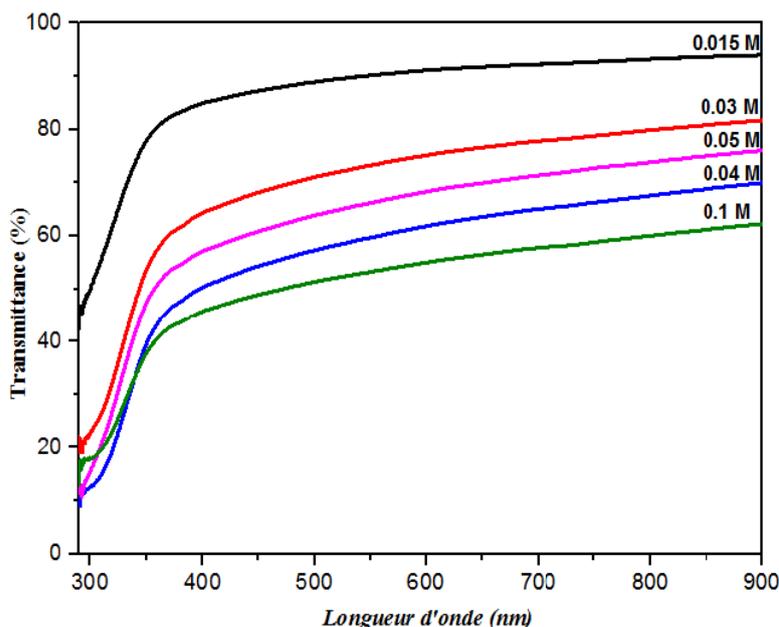


Figure. III.6: Spectre de la transmission des films minces de NiO élaborés par spray pyrolyse en différentes C (0.015-0.1M).

a. Énergie du gap optique

En calculant les valeurs optiques, comme le coefficient d'absorption (α), l'énergie du gap (E_g) et le désordre (l'énergie d'Urbach) (E_u), cette paramètre ont définie comme le propriétés optiques et caractérisation de la structure cristalline des films minces [40].

En utilisant les équations dans le chapitre (II. Eq.10.12.14) des films minces de NiO non dopé, ils ont été déterminés à partir des mesures de la transmittance par la méthode de Swanepoel et le calculs en utilisant programme optique (Hebal optic) [41, 42].

En utilisant l'équation dans le chapitre (II. Eq.12) pour déterminer l'énergie du gap optique est basée sur le modèle de la loi de Tauc [43].

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g dans la littérature [41, 44]. Au delà du seuil d'absorption fondamental le coefficient d'absorption décrit suit une variation en fonction d'énergie $h\nu$.

La figure (Figure.III.7) montre que de gap optique (E_g) des films minces de NiO non dopés préparés à 500°C avec des différentes concentrations C (0.015-0.1M).

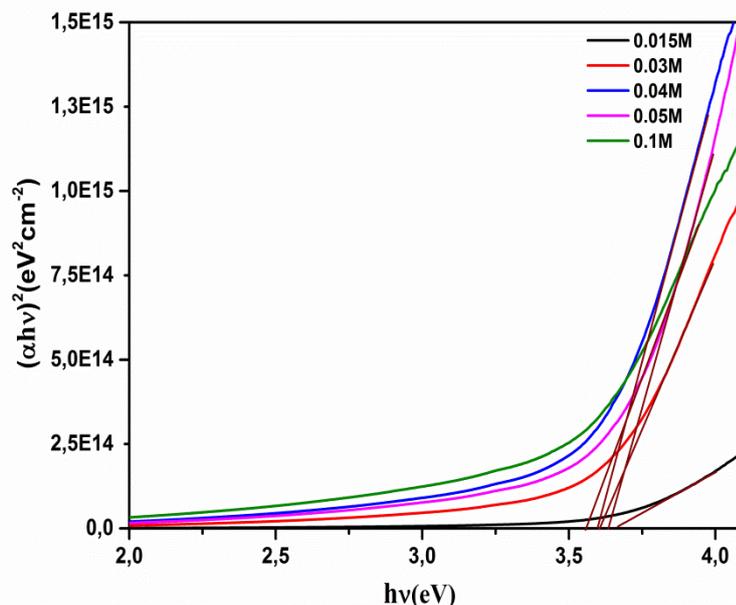


Figure. III.7 Détermination du gap optique des couches de NiO non dopé en des différentes concentrations C (0.015-0.1M).

Les valeurs de la bande interdite optique pour les films NiO non dopés en différentes concentrations C (0.015-0.1M) ont été estimées à E_g (3,68 à 3,56eV) indiquant dans le tableau(IV.4). Pour le film NiO non dopé, on voit clairement que les valeurs d' E_g varient graduellement avec l'augmentation de la concentration, cette modification l'énergie de bande peut être liée à l'influence de divers facteurs tels que l'état de préparation, l'épaisseur du film, la taille des grains et la présence d'impuretés dans les films [45, 46].

b. Désordre (L'énergie d'Urbach)

Dans ce travail, nous avons observé que la méthode de dépôt par spray pyrolyse, induit la croissance du film. Cette dernière, se fait par décomposition thermique au niveau du substrat. Le matériau qui se formerait renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure.

Dans ce cas, les barrières de bande du réseau cristallin borné par la bande de valence E_V et la bande de conduction E_C peuvent disparaître. Les états localisés dans la bande interdite qui apparaissent en queues des bandes aux frontières des bandes de (E_V et E_C). Lorsque le désordre devient trop important dans l'impureté de matériau, la cristallinité de structure et les états étendus, pour des énergies supérieures à E_V et inférieures à E_C [46].

Alors qu'on définit le paramètre caractéristique de ce désordre (ou l'énergie

d'Urbach), le coefficient d'absorption peut s'exprimer par l'équation (voir le chapitre II. Eq.13) [47] et E_{Urb} ($=E_{00}$) mesure l'extension de la queue d'Urbach et constitue une mesure indirecte du désordre de structure. Srikant et al [48]. En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder la valeur de $E_u = E_{00}$.

En calculant la pente logarithmique, $1/E_{00}$, dans cette région, le désordre du film, E_{00} , en prenant l'inverse de cette pente, peut être donc déduit. Ils ont interprété l'énergie d'Urbach [49] comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite E_g . La figure (Figure.III.8), qui lie la variation de $\ln\alpha$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$, décrit les régions où se produisent différents types de phénomènes d'absorption optiques. Pour nous on s'intéresse à l'absorption fondamentale (bande E_v et E_c) et l'énergie d'Urbach voir le tracé de la tangente dans la figure (Figur.III.8).

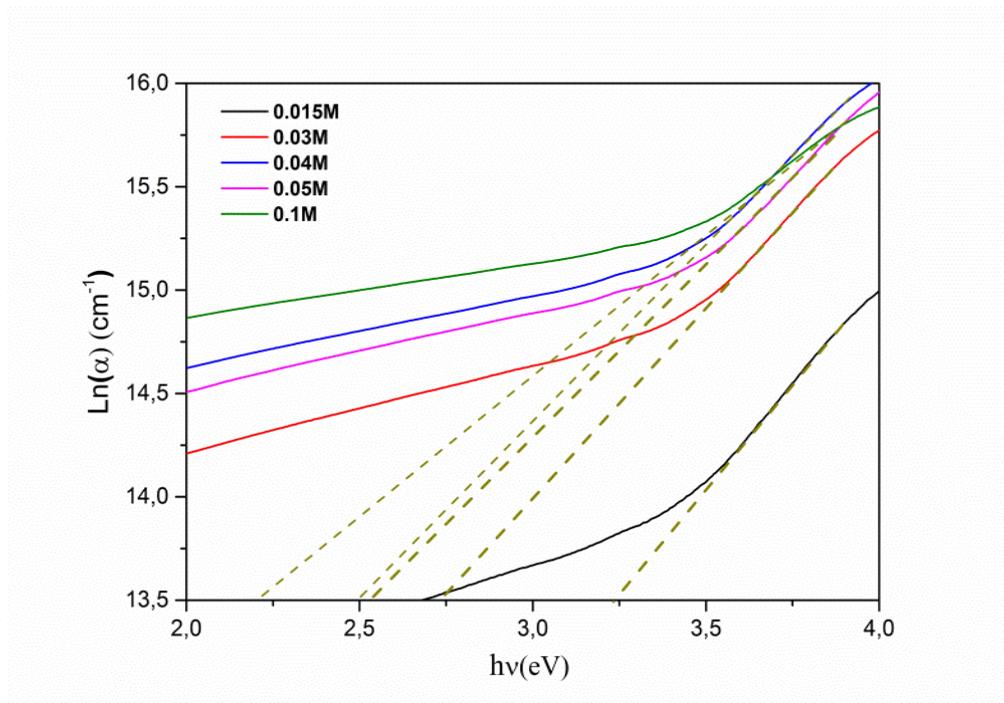


Figure. III.8: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$.

Comme le voit dans la figure (Figure.III.9), ils illustre que tous les échantillons ont été calculés des films minces NiO non dopés préparés à 500°C en différentes concentrations C (0.015-0.1M) les valeurs expérimentales de la bande de l'interdite sont été inversés à les valeurs expérimentales de l'énergie d'Urbach [50]. Dans le littérature, la bande de l'interdite est inversé à l'énergie d'Urbach [50]. En concluant le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons d'un semi-conducteur de film mince est résultat la présence de défauts ponctuels, les dislocations, l'état de contrainte, l'impureté et de limites de grains. En

conséquence, le coefficient d'absorption, dans ce cas, peut différer de celui d'un monocristal parfait sans contrainte [51].

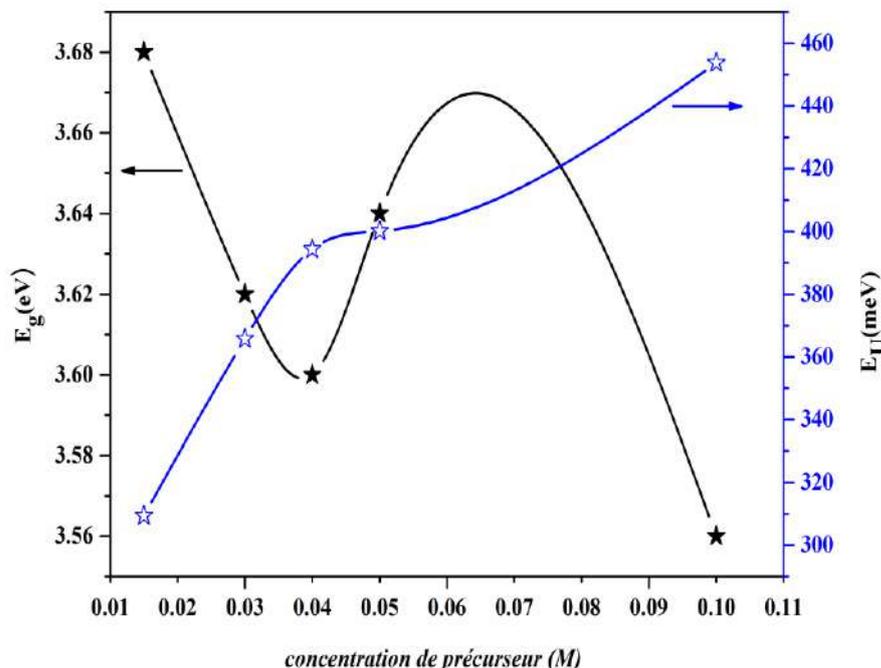


Figure. III.9: Variation du gap optique et désordre en fonction de la concentration C (0.015-0.1M) des couches de NiO non dopés.

Comme on peut le voir dans le tableau ci dessous (Tableau III.4), l'intervalle de bande d'énergie est entre 3.68-3.60eV. La diminution de l'intervalle de bande optique en différentes concentrations de précurseur à C (0.015-0.1M) peut être attribué à l'augmentation de la taille des grains et la diminution du désordre structural dans les films tels qu'observés à partir de l'analyse de l'énergie d'Urbach. Les valeurs de gap optique (E_g), l'épaisseur (t), la transmittance moyenne et l'énergie d'Urbach (E_u) des films minces NiO préparés à 500°C en différentes concentrations calculées sont listées dans le tableau (Tableau.III.4).

Tableau .III.4 Les valeurs optiques des films minces de NiO non dopé.

C (M)	t (nm)	T_{moy} (%)	E_g (eV)	E_u (meV)
0.015	181.57	88.30	3.68	309.40
0.03	191.66	71.01	3.62	365.76
0.04	170.36	57.56	3.60	394.36
0.05	190.34	64.28	3.64	400.16
0.1	200.00	51.66	3.56	453.72

On remarque que les valeurs de bande gap sont obtenues en corrélation avec les résultats réalisés dans la littérature [43, 44, 52].

C. Relation entre de la taille du grain et l'énergie du gap

La relation ci-dessous donne l'équation de l'énergie de bande du film, liée à la taille du grain, on définit que la taille du grain est égale diamètre de rayon cristallin [53]:

$$E_{gn} = E_{gb} \left(1 + \frac{2\hbar^2 \pi^2 / m^*}{E_{gb} R^2} \right)^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

Où

E_{gn} est l'énergie du gap de film,

E_{gb} est l'énergie du gap du matériel (bulk), m^* et R sont respectivement la masse efficace des électrons et le rayon des nano-cristallites (ou des grains).

De plus, cette relation peut être développée en série en négligeant l'ordre supérieur des termes ($\frac{2\hbar^2 \pi^2 / m^*}{E_{gb} R^2} \ll 1$).

Concédant à l'expression finale, bienfaisant la variation de E_g en fonction de la taille des cristallites par différente concentration de films minces de NiO non dopées, ce qui se trouve dans cette étude et observé à partir ci-dessus dans la figure (Figure.III.10).

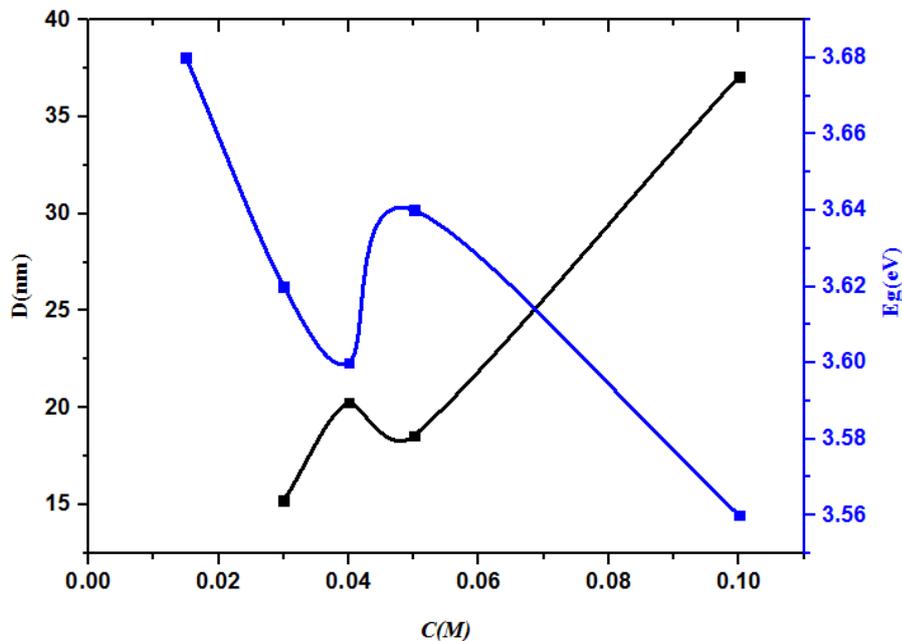


Figure. III.10: Variations de la taille du grain et l'énergie de gap des films minces NiO non dopé en fonction de la concentration C (0.15-0.1M).

III.5. Les propriétés électriques des films minces de NiO

III.5.1 Conductivité électrique

Les propriétés électriques des films minces NiO élaborés ont été corrélées à la concentration des précurseurs. En utilisant la méthode de la sonde chaude (effet Seebeck) pour déterminer la nature des semi-conducteurs du NiO type p ou n qui se fait suite au signe (positif ou négatif du potentiel).

On peut noter que NiO est connu comme un semi-conducteur de type p en raison de Ni^{+2} vacances qui est le défaut considéré pour sa conductivité de type p [54, 55].

- ❖ L'effet Seebeck ont été effectués sur tous les échantillons confirmant que la nature de porteurs de charges libre est de type p.
- ❖ La méthode de quatre points a permis de tracer conductivité électrique en fonction de la concentration conjointement avec l'épaisseur.

La figure (Figure.III.11) ci-dessous représente la conductivité électrique et l'épaisseur des films minces de NiO en fonction de la concentration du précurseur C (0.015-0.1M).

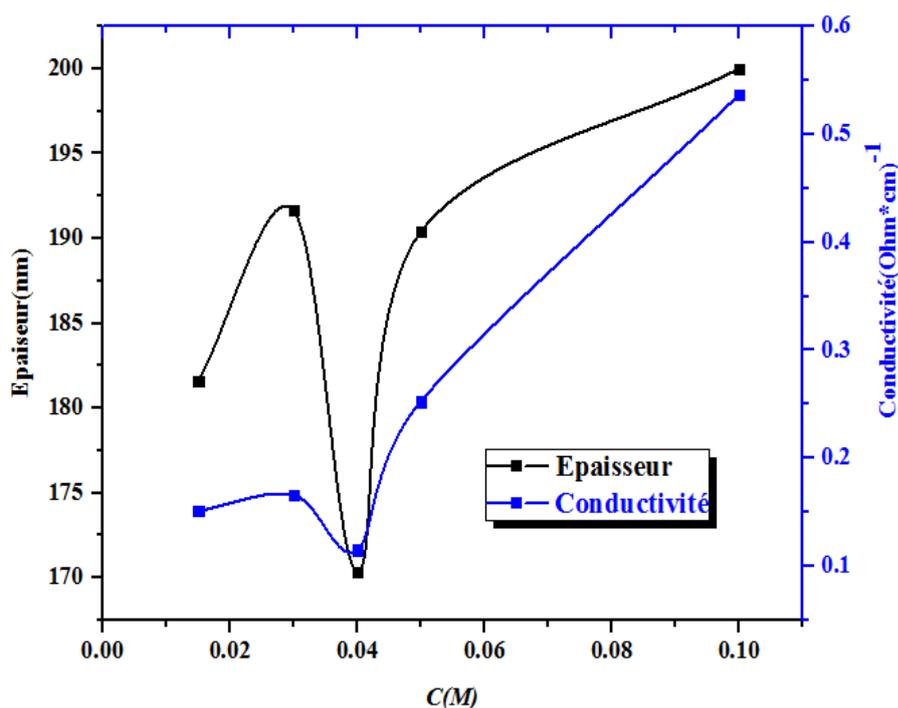


Figure. III.11: Variation de la conductivité et de l'épaisseur des films minces NiO en fonction de la concentration C (0.015-0.1M).

On peut constater que, à partir de ce schéma, la conductivité des films minces NiO diminue de ($0.16 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) pour un film mince déposé avec 0.015 M à une faible valeur ($0.11 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) à 0.04 M. Puis, elle augmente pour atteindre ($0.53 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) à 0.1 M. La conductivité électrique (σ) a été corrélée à l'épaisseur du film révélant le même comportement sur la

concentration du précurseur.

On remarque que l'origine de la conductivité électrique du NiO non dopé est la formation de défauts micro structurels, Tels que les lacunes de nickel ou d'oxygène interstitiel. Cependant, un traitement thermique (non stœchiométrique) appelé à acquérant un excès d'oxygène et l'état d'oxydation Ni^{+2} à Ni^{+3} . dans l'état fondamental, la charge de Ni^{+3} est piégée près la lacune de Ni [54, 56].

III.6. Conclusion

Les diffractogrammes des couches minces de NiO non dopé et NiO: Cu montrent qu'elles sont poly cristallines avec une structure cristalline (FCC) et ont une orientation préférentielle suivant le plan (111). En effet, les travaux similaires ont été déposés des films minces de NiO par la technique spray pyrolyses. L'étude des propriétés physiques sont été effectuées sur des couches minces de NiO non dopé à différentes concentrations et sur des substrats en verre chauffés à 500 °C.

La caractérisation structurale des couches de NiO non dopé présentent les paramètres de maille : $a=b=c=4.17\text{\AA}$ et la taille des grains varie entre (15-37nm) et l'effet de la contrainte et la dislocation sur la surface de NiO. La morphologie de NiO est non couverte à 0.015M, croître et micro-parcelles à 0.03M, recouvert micro-agglomérations à 0.04M et nano-agglomérations à 0.1M. Les spectres de (FTIR) ont montré les bandes des vibrations de NiO et les fréquences de vibrations bande (Ni-O) est égale (423cm^{-1} ou $400-820\text{cm}^{-1}$), ce mode est de type (étirage ou pliant).

La caractérisation optique a montré que la transmittance moyenne a diminué de 88 à 51% dans la gamme de la C (0.015-0.1M). L'énergie de gap des couches minces de NiO non dopé, qui a été déterminée à partir des spectres de transmission, a des valeurs de l'ordre de 3.6 à 3.56 eV et le désordre ou l'énergie d'Urbach (Eu) devient trop important dans l'impureté de matériau, les valeurs de (Eu) à (300-453meV) et relation le de l'énergie de gap et l'énergie du d'Urbach, suivant la variation de la concentration engendre une augmentation de la conductivité ($0.11-0.53\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Enfin, on va voir l'effet de dopage de cuivre sur les propriétés physiques des films minces de NiO. Est ce que l'objectif du chapitre. IV.

Références

- [1] S. SASAKI, K. FUJINO, Y. TAKÉUCHI, X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms, Proceedings of the Japan Academy, Series B, **55** (1979) 43-48.
- [2] P. Baraldi, G. Davolio, G. Fabbri, T. Manfredini, A spectral and thermal study on nickel

- (II) hydroxydes, *Materials chemistry and physics*, **21** (1989) 479-493.
- [3] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, *Nanoscale research letters*, **10** (2015) 119.
- [4] P.V. Kamath, G. Subbanna, Electroless nickel hydroxide: synthesis and characterization, *Journal of applied electrochemistry*, **22** (1992) 478-482.
- [5] R.C. Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar, A.Š. Vuk, B. Orel, G. Dražič, Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiO x films made via the sol-gel route, *Solid State Ionics*, **165** (2003) 191-200.
- [6] A. Lagashetty, V. Havanoor, S. Basavaraja, S. Balaji, A. Venkataraman, Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8** (2007) 484-493.
- [7] Y. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Thermochimica Acta*, **437** (2005) 106-109.
- [8] A.S. Adekunle, J.A. Oyekunle, O. Oluwafem, A.O. Joshua, A.O. Makinde, A.O. Ogunfowokan, M.A. Eleruja, E.E. Ebenso, Comparative catalytic properties of Ni (OH) 2 and NiO nanoparticles towards the degradation of nitrite (NO₂⁻) and nitric oxide (NO), (2014).
- [9] K. Sajilal, A.M.E. Raj, Effect of thickness on physico-chemical properties of p-NiO (bunsenite) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis (CSP) technique, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, **127** (2016) 1442-1449.
- [10] R. Azzouz, Affinement des grains dans les aciers hypoeutectoides in: *Mémoire du Magistère, Université Mohamed Khider – Biskra*, (2010) Algérie.
- [11] A.M.Huntz, Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales, *Materials Science and Engineering: A*, **201** (1995) 211-228.
- [12] J. Xiao, Etude de la cinétique d'oxydation et contraintes résiduelles de l'Inconel 600 sous air humide, in: *Thèse Du Doctorat Université Paris-Sud*, (2014) France.
- [13] S. Al-Heniti, A. Al-Hajry, A. Umar, M. Vaseem, M. Al-Assiri, F. El-Tantawy, M. Bououdina, Y.-B. Hahn, Low-temperature growth and properties of flower-shaped β-Ni (OH) 2 and NiO structures composed of thin nanosheets networks, (2008).
- [14] P. Oliva, J. Leonardi, J. Laurent, C. Delmas, J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. De Guibert, Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxyhydroxides, *Journal of Power Sources*, **8** (1982) 229-255.

- [15] X. Song, L. Gao, Facile synthesis of polycrystalline NiO nanorods assisted by microwave heating, *Journal of the American Ceramic Society*, **91** (2008) 3465-3468.
- [16] N. Das, B. Saha, R. Thapa, G. Das, K. Chattopadhyay, Band gap widening of nanocrystalline nickel oxide thin films via phosphorus doping, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **42** (2010) 1377-1382.
- [17] F. Davar, Z. Fereshteh, M. Salavati-Niasari, Nanoparticles Ni and NiO: synthesis, characterization and magnetic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **476** (2009) 797-801.
- [18] D. Fernandes, A.W. Hechenleitner, M. Silva, M. Lima, P.S. Bittencourt, R. Silva, M.C. Melo, E.G. Pineda, Preparation and characterization of NiO, Fe₂O₃, Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, **118** (2009) 447-452.
- [19] W.O. George, P.S. McIntyre, *Infrared spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc, 1987.
- [20] M. Alagiri, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol-gel method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **23** (2012) 728-732.
- [21] K. Ashok, Characterization Of Nickel Oxide Thin Film—Dc Reactive Magnetron Sputtering, *Surface Review and Letters*, **18** (2011) 11-15.
- [22] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Effect of film thickness on structural and electrical properties of sputter-deposited nickel oxide films, *Materials transactions*, **46** (2005) 872-879.
- [23] B. Cullity, S. Stock, *Principles of X-ray diffraction*, Rading, MA: Addison-Wesley, (1978).
- [24] D. Devadatha, R. Raveendran, Structural and dielectric characterization of nickel-cobalt oxide nanocomposite, *J. Mater. Sci. Eng. S-11*, (2013).
- [25] M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb, Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **16** (2013) 1747-1752.
- [26] Y.W.L. Fang, Z. Zhao, Preparation and Characterization of Mesoporous Nickel Oxide Templated by Different Mixed Surfactants, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **4** (2013) 024.
- [27] S.V. Ganachari, R. Bhat, R. Deshpande, A. Venkataraman, Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles by self-propagating low temperature combustion method, *Recent Research in Science and Technology*, **4** (2012) 50-53.
- [28] P. Godse, R. Sakhare, S. Pawar, M. Chougule, S. Sen, P. Joshi, V.P. Patil, Effect of

annealing on structural, morphological, electrical and optical studies of nickel oxide thin films, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, **1** (2011) 35.

[29] N. Khedmi, M.B. Rabeh, M. Kanzari, Structural Morphological and Optical Properties of SnSb₂S₄ Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method, *Journal of Materials Science & Technology*, **30** (2014) 1006-1011.

[30] M. Mekhnache, A. Drici, L.S. Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J. Bernede, M. Guerioune, Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO: Al) substrates, *Superlattices and Microstructures*, **49** (2011) 510-518.

[31] D.P. Padiyan, A. Marikani, K. Murali, Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films, *Materials Chemistry and Physics*, **78** (2003) 51-58.

[32] A. Rahdar, M. Aliahmad, Y. Azizi, NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization, *Journal of Nanostructures*, **5** (2015) 145-151.

[33] A. Riad, S. Mahmoud, A. Ibrahim, Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Physica B: Condensed Matter*, **296** (2001) 319-325.

[34] A.S.a.P. S.Kumar, synthesis and characterization of NiO-ZnO nano composite, *Nano Vision*, **1** (2011) 112-115,.

[35] A.E.-A.A. Said, M.M.A. El-Wahab, S.A. Soliman, M.N. Goda, Synthesis and Characterization of Nano CuO-NiO Mixed Oxides, *Nanoscience and Nanoengineering*, **2** (2014) 17-28.

[36] A. Sonavane, A. Inamdar, P. Shinde, H. Deshmukh, R. Patil, P. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*, **489** (2010) 667-673.

[37] L.G. Teoh, K.-D. Li, Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol-gel method, *Materials Transactions*, **53** (2012) 2135-2140.

[38] I. Van De Polluenten, I. Des Polluants, Projekt Zeé Projet Mer.

[39] S. Benramache, B. Benhaoua, Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique, *Superlattices and Microstructures*, **52** (2012) 807-815.

[40] J. Tian, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, J. Chu, Effects of Co doping on structure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 5179-5183.

- [41] H. Casey Jr, D. Sell, K. Wecht, Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p- type GaAs between 1.3 and 1.6 eV, *Journal of Applied Physics*, **46** (1975) 250-257.
- [42] R.Y. Mohammed, S. Abduol, A.M. Mousa, Correlation between Optical and Structural Properties of Chemically deposited CdS Thin Films, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, **11** (2014) 146-158.
- [43] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)*, **15** (1966) 627-637.
- [44] H.A. Juybari, M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokoooh-Saremi, Nickel–lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (2011) 2770-2775.
- [45] M.B. Amor, A. Boukhachem, K. Boubaker, M. Amlouk, Structural, optical and electrical studies on Mg-doped NiO thin films for sensitivity applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **27** (2014) 994-1006.
- [46] A. Oliva, O. Solí, R. Castro-Rodríguez, P. Quintana, Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques, *Thin solid films*, **391** (2001) 28-35.
- [47] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Physical Review*, **92** (1953) 1324.
- [48] V. Srikant, D. Clarke, Optical absorption edge of ZnO thin films: the effect of substrate, *Journal of applied physics*, **81** (1997) 6357-6364.
- [49] G. Fang, D. Li, B.-L. Yao, Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum*, **68** (2002) 363-372.
- [50] S.S. Rao, G. Ramadevudu, M. Shareefuddin, A. Hameed, M.N. Chary, M.L. Rao, Optical properties of alkaline earth borate glasses, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, **4** (2012) 25-35.
- [51] M. Gerl, J.-P. Issi, *Physique des matériaux*, PPUR presses polytechniques, 1997.
- [52] J. Desai, S.-K. Min, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Spray pyrolytic synthesis of large area NiO x thin films from aqueous nickel acetate solutions, *Applied Surface Science*, **253** (2006) 1781-1786.
- [53] K. Han, K. Kang, Y. Chen, K. Yoo, J. Kim, Effect of annealing temperature on the conduction mechanism for a sol–gel driven ZnO Schottky diode, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42** (2009) 125110.
- [54] S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on

the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering, *Journal of materials science*, **42** (2007) 5766-5772.

[55] P. Mohanty, C. Rath, P. Mallick, R. Biswal, N. Mishra, UV-visible studies of nickel oxide thin film grown by thermal oxidation of nickel, *Physica B: Condensed Matter*, **405** (2010) 2711-2714.

[56] B. Subramanian, M.M. Ibrahim, K. Murali, V. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Structural, optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **20** (2009) 953-957.

CHPITRE IV:

L'EFFET DUDOPAGE DE

CUIVRE SUR LES LES

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Chapitre IV: L'effet du dopage de cuivre sur les propriétés physiques des films minces de NiO

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous étudions l'effet de dopage de cuivre (Cu) sur les propriétés optiques, structurales des films de NiO déposés par la technique de spray pyrolyse dans les mêmes conditions opératoires de l'oxyde de nickel non dopé. Nous expliquons comment le dopage de cuivre améliore les propriétés physiques des films minces de NiO.

IV.2. Propriétés structurales des films NiO dopée Cu:

IV.2. 1. Spectre de rayon X

La figure (Figure .IV.1) représente par les diffractions des rayons X des films de NiO non dopé et dopé de cuivre à différentes concentrations dans le précurseur Cu (0-5%) en masse. sont illustrés ci-dessous, On observe que tous les films sont poly cristallins[1, 2] et la structure cubique (cfc) NaCl type [3]. On peut le voir, trois pics de direction (111), (200) et (220) avec les angles de diffraction correspondant à $37,74^\circ$, $43,51^\circ$ et $62,87^\circ$ respectivement. Pas de phase des composés à cuivre ou d'un autre dans nos spectres, on implique que la structure du NiO dopé n'est pas modifiée par l'incorporation du dopage de Cu [4].

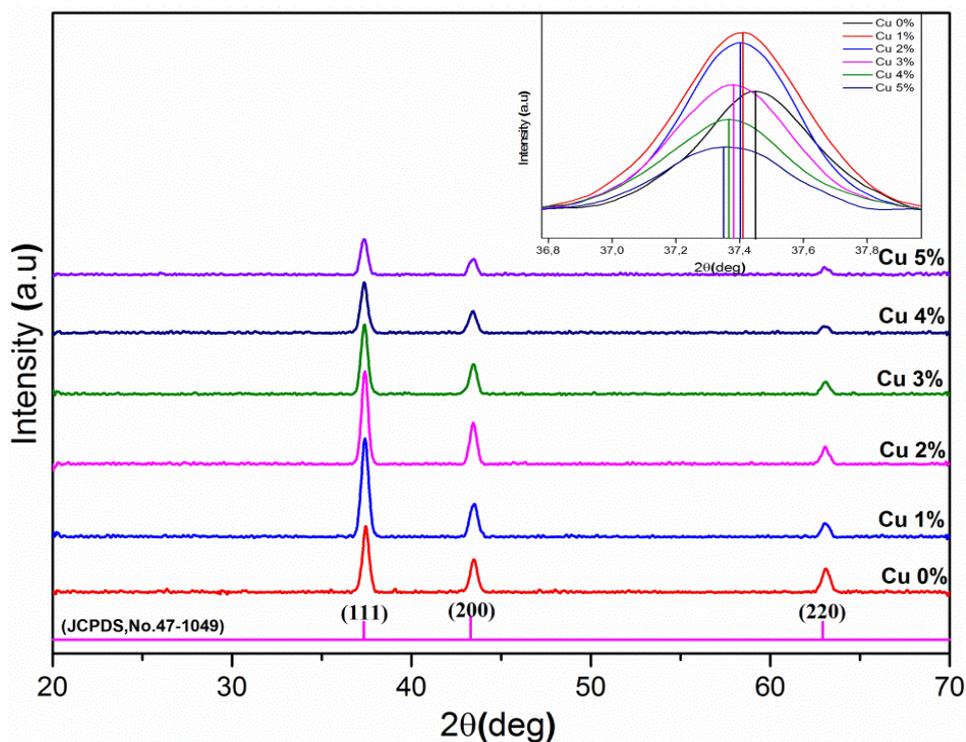


Figure. IV.1: Spectres des rayons X des couches de NiO élaborées par spray pyrolyse non dopé et dopé Cu.

Les pics (111) présentent des intensités plus élevées indiquant ainsi l'orientation préférée. Les spectres montrent que tous les films de NiO non dopés et dopés Cu donnent seulement des pics de NiO; on constate que l'augmentation du dopage de Cu, décalent vers les angles inférieurs de pic (111), comme on le voit dans la figure (Figure .IV.2) ci-dessous.

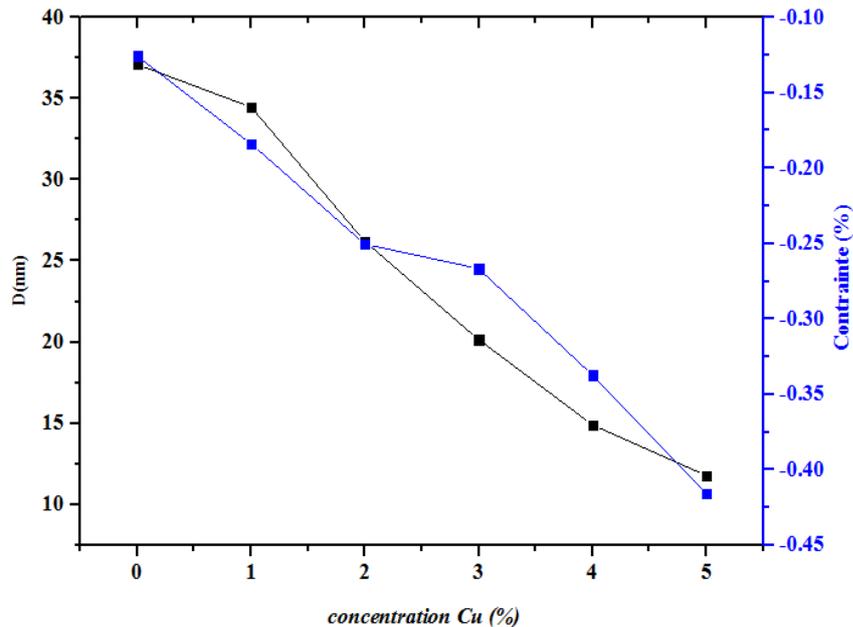


Figure. IV.2: Variation de la taille des cristallites et la contrainte moyenne des couches minces NiO non dopé et dopé Cu.

Ce qui signifie que l'effet de dopage a diminué la constante de réseau du film de NiO cristallin et le réseau souffre d'une contrainte abondante (voir dans le tableau (IV.1) ci-dessous).

On pense que la différence des rayons ioniques de Ni^{+2} et Cu^{+2} , la substitution de Ni^{+2} (rayons = 0,78 Å) par Cu^{+2} (rayons = 0,96 Å), dans le réseau Ni et a été effectuée entraîne la réduction du cristal de NiO, des résultats sont rapportés par d'autres chercheurs [5, 6]. D'après, on a observé que l'intensité du pic (111) diminue doucement avec l'augmentation de Cu, indiquant une diminution graduelle de la cristallinité des films.

Ils sont calculées les paramètres structurels des films minces de NiO non dopée et dopée Cu, en utilisant l'équation de la constante de réseau de NiO (a) de structure cubique (cfc) [7], la taille des cristallites (D) au pic (111) dans la longueur d'onde $\lambda = (1.54056 \text{ \AA})$ et la contrainte moyenne ε utilisent la relation de Scherrer [8], la densité de dislocation δ [9].

Ils utilisent les constantes des films minces NiO indiquant que a_0 est la constante de réseau standard du matériau ($a_0 = 4.1769 \text{ \AA}$), et s'accorde avec les systèmes Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S - No: 47-1049) [10].

Les paramètres structurels des films de NiO non dopés et dopés Cu sont évalués et donnés dans le tableau (IV.1).

Tableau. IV.1 Les Valeurs des paramètres structurels des films minces de NiO non dopé et dopé Cu.

Echant.	(Cu %) en masse	2 θ (deg)	$a(\text{\AA})$	$\Delta a = a - a_0(\text{\AA})$	D (nm)	$\delta \times 10^{15}$ (lignes /m ²)	ϵ (%)
1	0	37,450	4,1716	-0,00525	37,108	7.261	-0,1258
2	1	37,416	4,1692	-0,00768	34,477	8.412	-0,1838
3	2	37,399	4,1664	-0,01045	26,191	14.577	-0,2502
4	3	37,382	4,1657	-0,01114	20,150	24.628	-0,2668
5	4	37,365	4,1628	-0,01408	14,905	45.010	-0,3373
6	5	37,348	4,1595	-0,01737	11,783	72.016	-0,4160

On peut voir que la variation de la constante de réseau (a) diminue avec le taux de dopage en Cu. Il est intéressant de dire que si on tient compte des rayons ioniques de $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$ un shift des angles de diffraction doit être observé ce qui est le cas des échantillons dopés 4-5% où les ions Cu ont occupé la position de certains ions de Ni et ce qui a entraîné des déformations des couches en déplaçant les atomes par rapport à leur position de réseau. Par ailleurs une compression dans les couches entraînant une suite à la diminution de la constante de réseau trouve son origine dans la petitesse de la taille de grain en fonction du dopage comme en va le voir dans le paragraphe suivant.

On le voit dans le tableau (IV.1), les augmentations des valeurs des contraintes des ϵ moyens et le taux de dopage de Cu ont diminué avec la constante de réseau et les mesures des valeurs des tailles de cristallite ont été trouvées de l'ordre de (37,1 à 11,7nm), ce qui confirme la détérioration de la cristallinité des films de NiO non dopé et dopé Cu.

IV.2. 2. Morphologie et la composition chimique des films NiO dopé Cu

La figure (Figure .IV.3) représente la morphologie de la surface des films de NiO dopé Cu dans la gamme Cu (0-5%) en masse a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (SEM), en indiquant la surface du film de NiO non dopé présentent une croissance moins uniforme et une surface relativement non homogène, mais avec un substrat entièrement bien recouvert. En général, lorsque la concentration de Cu augmente dans le film, les particules sphériques de différentes tailles, dispersées de manière homogène dans toutes les surfaces du substrat, sont observées dans la micrographie. Les particules en forme de sphère deviennent denses, lisses, et leur nombre augmente avec la concentration en Cu, comme le montrent les échantillons Cu (3-4%) en masse dans de la figure (Figure .IV.3). En outre, la diminution de la taille des grains a observé avec une concentration croissante de Cu, s'accorde avec la diminution de la taille des cristallites, a calculé à partir de l'analyse XRD, ce qui conduit à la formation du grain.

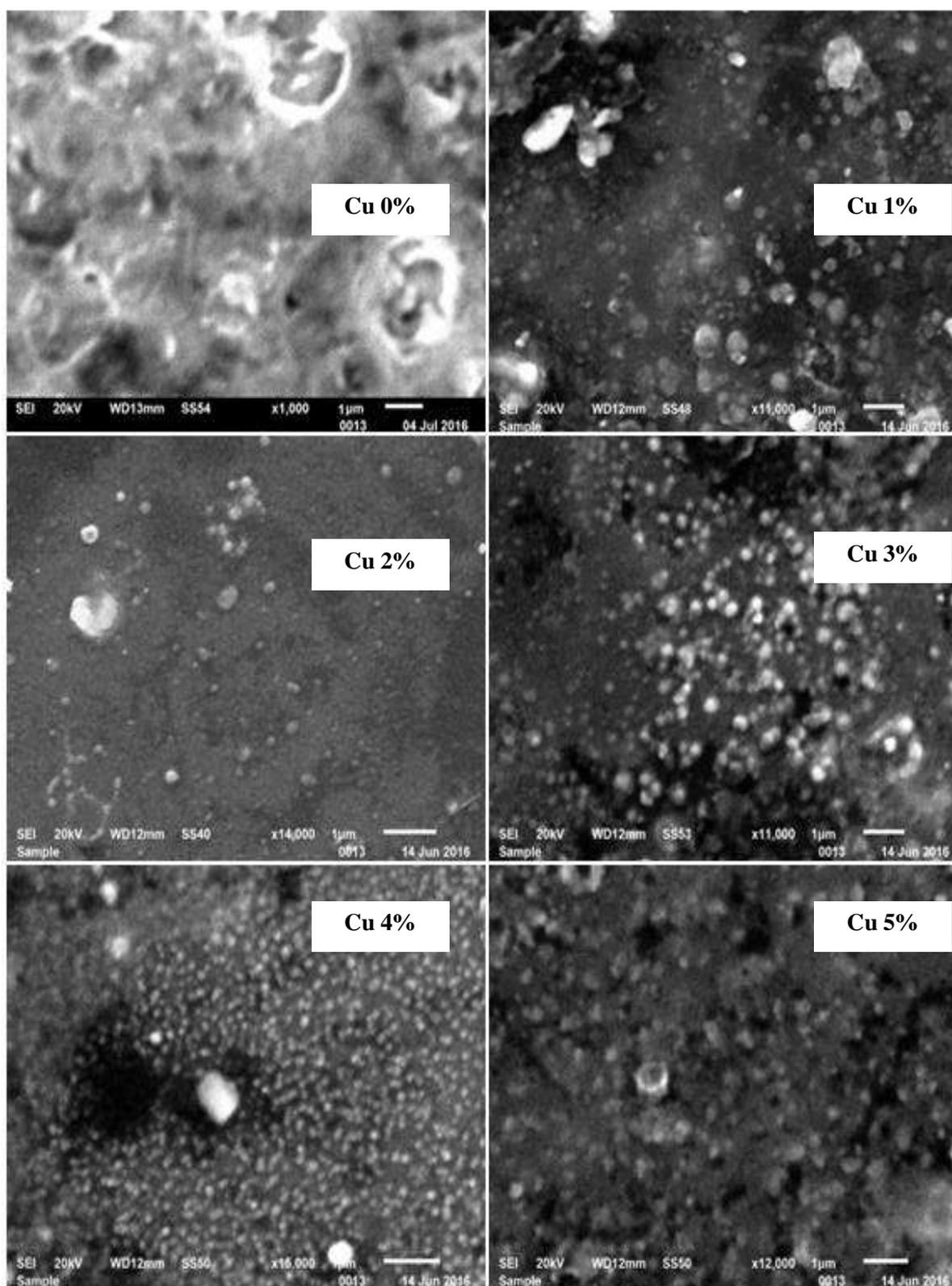
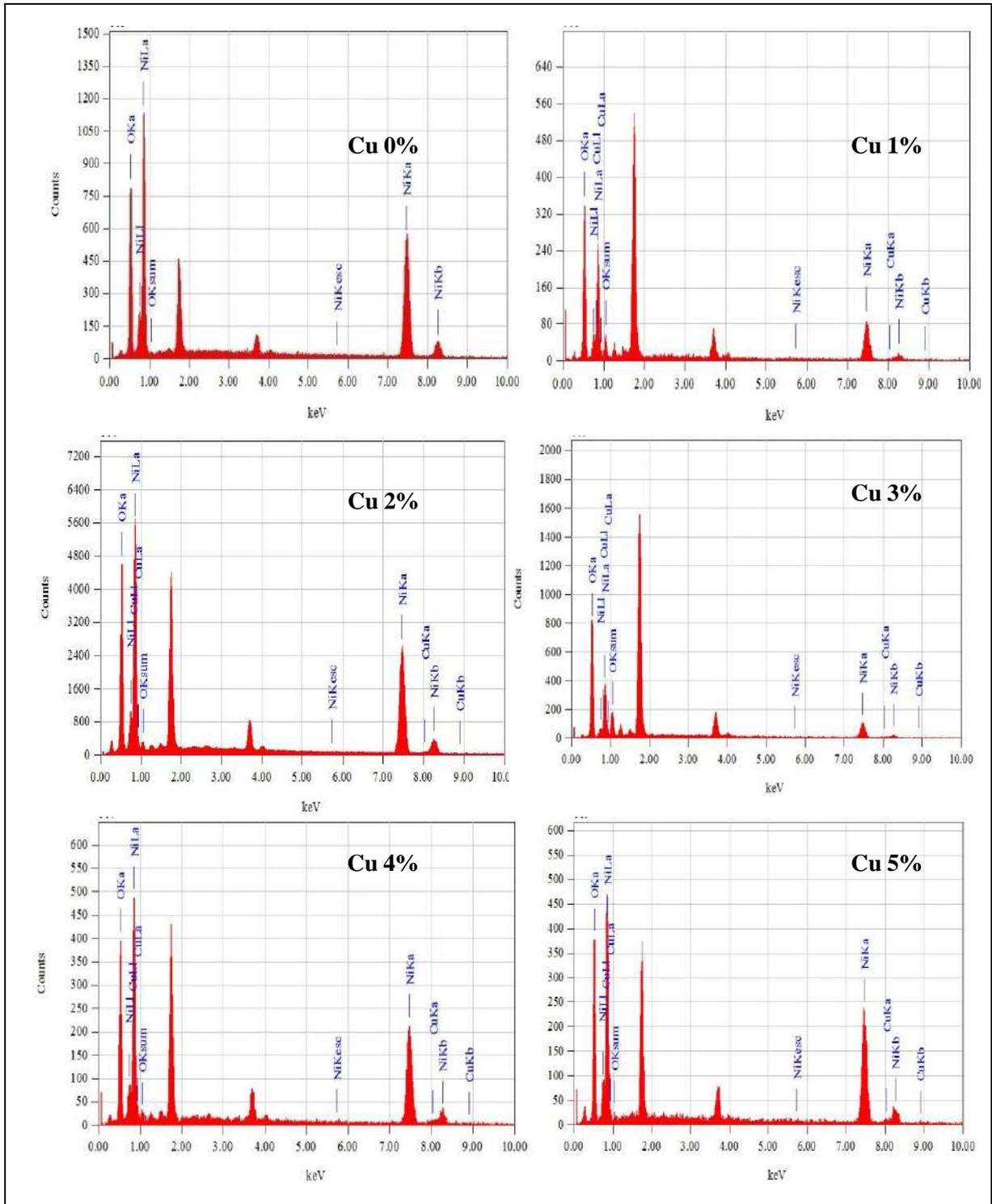


Figure. IV.3: Micrographies (SEM) des films minces de NiO non dopé et dopé Cu.

L'analyse de l'énergie dispersive (EDS) des films NiO non dopés et dopés Cu (0-5%) en masse a été réalisée et montrée à la figure (Figure .IV.4).



Il est clair que tous les films déposés sont composés d'oxygène au nickel et de cuivre avec différentes pourcentages atomiques.

Le rapport (Cu /Ni) incorporé à l'intérieur de l'hôte de NiO augmente progressivement à (0 -1.11%). En outre, on observe que dans les spectres EDS les pics supplémentaires, non signalés, qui sont attribués à la présence de matières minérales importantes du substrat en verre comme Si, Mg, Al et K comme mentionné dans la fabrication du substrat en verre.

L'information détaillée de la composition élémentaire par rapport au pourcentage atomique est illustrée dans le tableau (IV.2).

Tableau. IV.2 Les compositions quantitatives des films minces NiO non dopé et dopé Cu.

Echant.	(Cu %) en masse	O (at. %)	Ni (at. %)
1	0	56.94	43.36
2	1	77.69	21.74
3	2	61.94	37.65
4	3	84.94	14.36
5	4	63.52	35.65
6	5	60.73	37.17

IV.3. Analyse par transformée de Fourier à infrarouge (FT-IR)

La figure (Figure .IV.5) montre que les spectres FTIR des films minces de NiO non dopé et dopé cuivre.

Ces spectres obtenus montrent une bande absorbée centrée à 460cm^{-1} [11], qui a assigné au mode de vibration de bande Ni-O [12, 13]. On observe qu'un autre pic d'absorption à 640cm^{-1} seulement dans les films minces de NiO non dopé et dopé Cuivre (Cu), comme cela a été montré dans l'insert de la figure (Figure .IV.5), qui correspond à la bande d'énergie vibratoire Cu-O et indique la présence de cuivre dans les échantillons de NiO non dopé et dopé Cu [14, 15].

Ces travaux des analyses utilisent sur le substrat en lame de verre dans les même conditions opérations dans le chapitre (II .III).

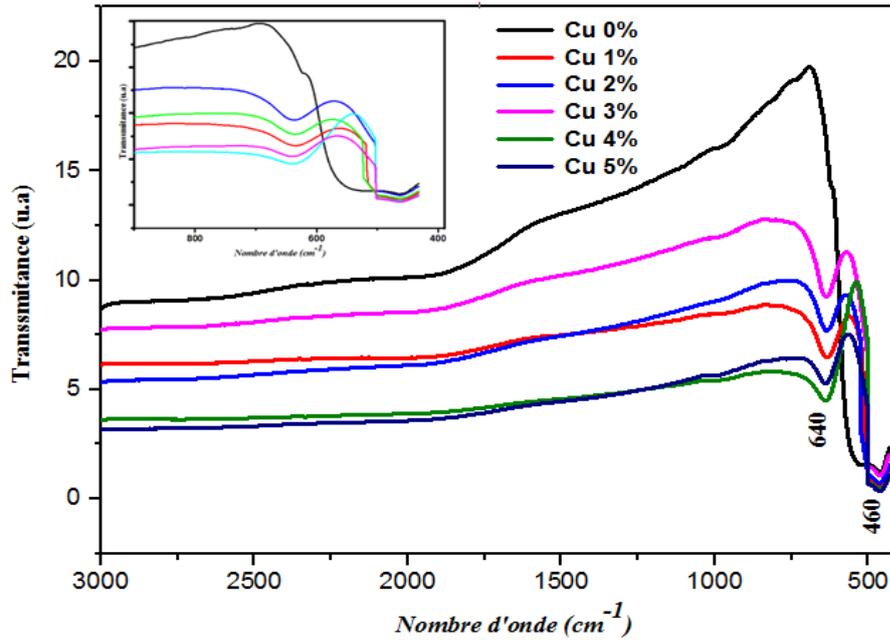


Figure. IV.5: Spectres FT-IR des films minces NiO non dopé et dopé Cu.

On a gratté cette couche sur le substrat en lame de verre pour obtenir les bandes des vibrations dans la gamme:

- Organique bande ($\nu(\text{Ni-O})$ - $\nu(\text{Cu-O})$ - $\nu(\text{Cu-N})$ $\nu(\text{Ni-N})$): (400-1000 cm^{-1}).
- (700-1000 cm^{-1}):(mode de vibrations: CO_3^{2-} - CO_2 [16, 17].
- Inorganique bande ($\nu(\text{OH})$ - $\nu(\text{H-OH})$, $\nu(\text{NO}^-)$):(1000-4000 cm^{-1}) [11, 18-21].

Le figure (Figure IV.6) on a constaté spectre de FTIR-KBr de NiO non dopé et dopé cuivre voir le bande vibration de NiO et mixte de NiO et de CuO.

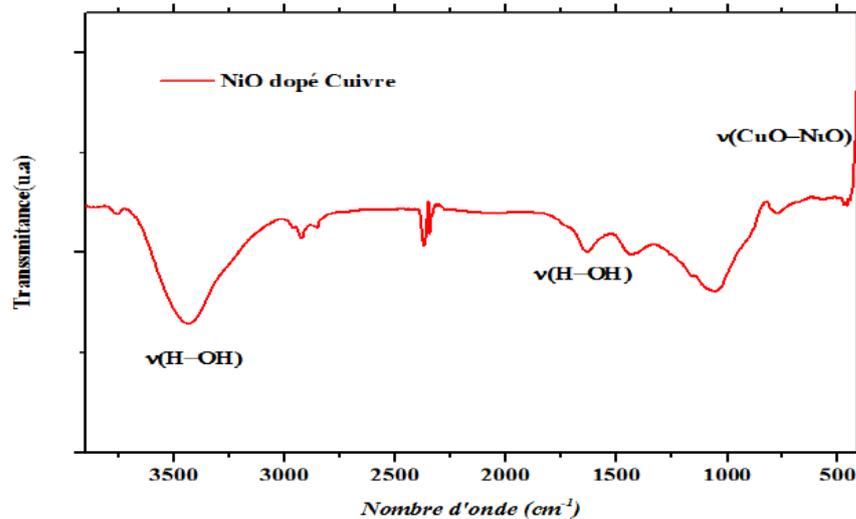


Figure. IV.6: Spectre de FTIR-KBr des films de NiO non dopé et dopé Cu.

IV.4. Propriétés optique de film NiO dopé Cu:

IV.4. 1. Spectre de la transmittance

Les spectres de transmission optique des films minces de NiO non dopés et dopés Cu par le technique spray pyrolyse, dans la gamme de la longueur d'onde entre 300 et 900 nm, sont représentés sur la figure (Figure. IV. 7).

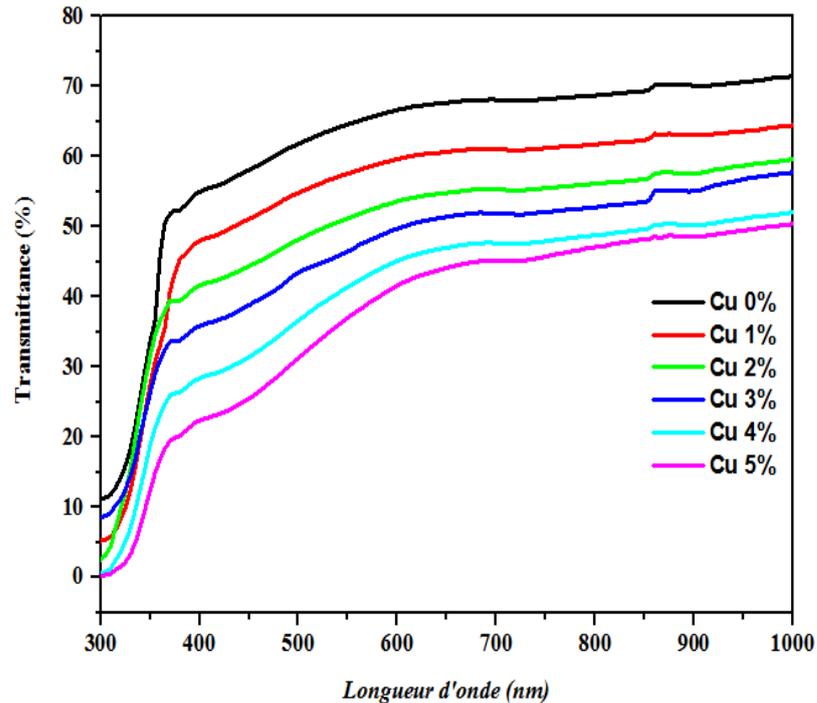


Figure. IV.7: Spectres de la transmission des films minces de NiO non dopé et dopé Cu.

Comme on peut le voir, les échantillons de NiO présentent une faible transmittance ($T\%$) et la transmission moyenne en gamme visible diminue de 64% à 35% avec les augmentations de la concentration de Cu.

Cette diminution de la transmission optique peut être causée par l'augmentation de l'épaisseur (t), la diffusion des photons, le dopage par le cuivre, peut être une autre raison de cette diminution de la transmittance optique [22].

Dans la gamme inférieure à 350nm, on a observé que l'absorption inter-bande dans cette région déduisait que (Eg) était l'intrigue par loi Tauc et le coefficient d'absorption (α) peut être calculé à partir des valeurs (T) et (t) au bord l'absorption de la loi de Lambert [23].

L'énergie de bande optique Eg des films peut être déterminée à partir des spectres de transmission en utilisant la relation de loi de Tauc [24], pour les transitions directement

autorisées, de bande optique peut être obtenu à partir de l'intrigue de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ l'extrapolation de la partie linéaire du graphe avec l'axe d'énergie a illustré à la figure (Figure IV.8).

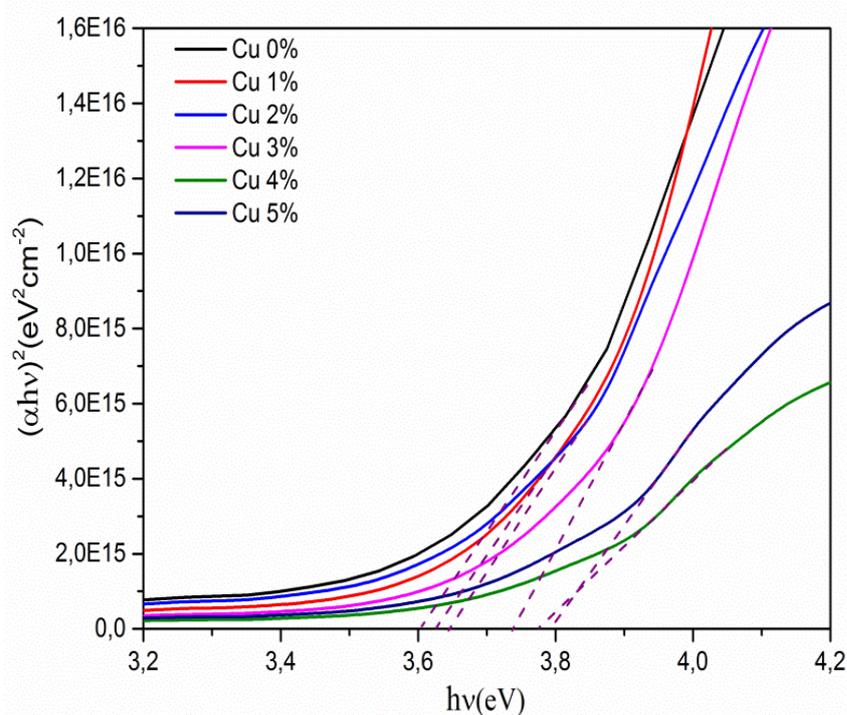


Figure. IV.8: Détermination du gap optique des couches minces de NiO non dopé et dopé Cu.

Les valeurs de la bande interdite optique (Gap optique E_g) pour les films de NiO non dopés et dopés Cu ont été estimées E_g à (3,60 à 3,95 eV) indiquant dans le tableau (IV.3). Pour le film de NiO non dopé, la valeur d' E_g est de 3,60 eV, ce qui correspond profondément obtenu à partir du NiO bulk [25].

On voit clairement que les valeurs d' E_g augmentent graduellement avec l'augmentation de la concentration de Cu, cette modification l'énergie de bande peut être liée à l'influence de divers facteurs tels que l'état de préparation, l'épaisseur du film, la taille des grains, la tension du réseau et la présence d'impuretés dans les films [26, 27].

La figure (Figure. IV.9) ci dessous a été représenté la variation de désordre (L'énergie d'Urbach (E_u)) en fonction du dopage de Cu (0-5%) en masse des films minces de NiO.

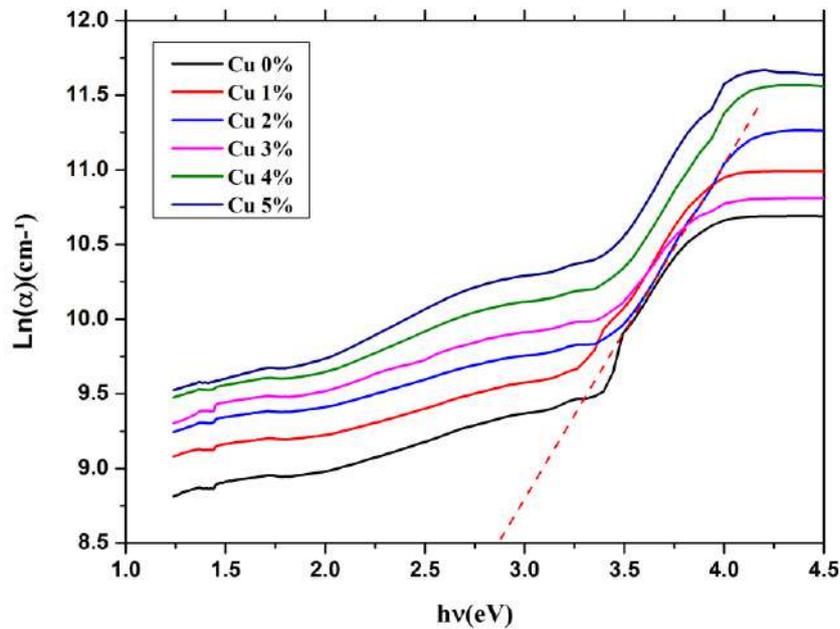


Figure. IV.9: Variation de désordre en fonction du dopage de Cu des films minces de NiO.

L'énergie d'Urbach (E_u) donne l'étendue de la queue des états localisés dans l'espace de bande optique, ce qui a été considéré comme un paramètre utile pour évaluer le degré de désordre structural [28, 29].

L'énergie d'Urbach du film a calculé par la relation dans le chapitre (II. Eq.13) [56]. En peut être déterminé à tracer $\ln(\alpha)$ par rapport à $(h\nu)$ et de ses pentes linéaires, les valeurs évaluées de désordre (E_u) sont indiquées dans le tableau (IV.3).

Les valeurs de calculs (E_u) varient entre (330,79-299,94meV), ils présentent une diminution à mesure que l'augmentation de dopage de Cuivre et les diminutions des valeurs (E_u) peuvent être attribuées au désordre structural réduit et à la création d'états moins localisés.

Dans littérature l'énergie d'Urbach est inversement avec l'énergie de gap optique[30], voir les valeurs de calcul de (E_u) et (E_g) inversement montre que dans le tableau (IV.3).et la figure (Figure .IV.10) représente la variation, en fonction de la dopage de Cu, du gap optique et du désordre des couches minces de NiO.

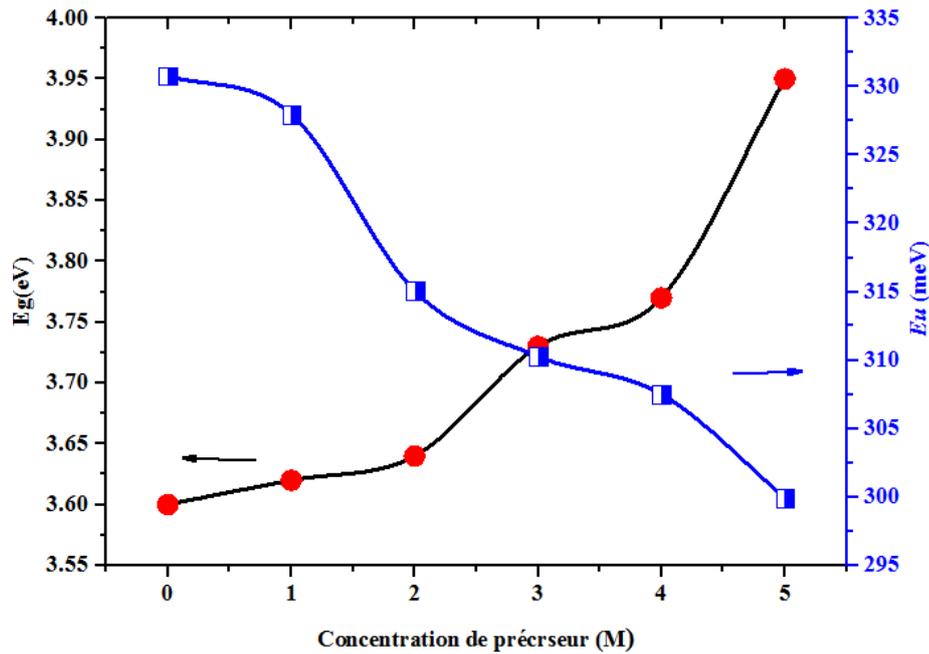


Figure. IV.10: la variation, en fonction de la dopage de Cu, du gap optique et du désordre des couches minces de NiO.

Cette courbe (Figure IV.10) montre que le désordre des échantillons diminue avec l'augmentation du dopage de Cu et atteint sa valeur minimale de 229.94meV au dopage 5% en masse, ensuite il augmente de nouveau.

Cette diminution du désordre avec l'augmentation du dopage de Cu peut être interprétée par le désordre structural diminue et que la stœchiométrie s'améliore. ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de (O) ou les lacunes de (Ni) dans la couches minces de NiO non dopé et l'effet du dopage de Cu (NiO: Cu).

Tableau. IV.3 Récapitulation des résultats de l'épaisseur t , l'énergie de bande gap E_g et énergie d'Urbach E_u dans les films de NiO non dopés et dopés Cu.

Echant.	(Cu %) en masse	t (nm)	E_g (eV)	E_u (meV)
1	0	102	3.60	330.79
2	1	114	3.62	327.97
3	2	125	3.64	315.05
4	3	131	3.73	310.26
5	4	138	3.77	307.50
6	5	144	3.95	299.94

IV.4. 2. Spectres de la photoluminescence (PL)

Les spectres de la photoluminescence (PL) des films minces de NiO non dopé et dopé Cu par le technique spray pyrolyse, en utilisant cette technique pour étudier les défauts de réseau. La figure (Figure. IV.11) montre que les spectres (PL) des films minces de NiO non dopé et dopé Cu (0-5%) en masse à l'aide d'une longueur d'onde fixe (340nm) pour l'excitation.

On peut constater dans les spectres PL, tous les échantillons présentent des bandes d'émission centrées à 470 nm, ce qui peut être attribué à la présence des niveaux de défauts profonds inter-bandes (vacance au nickel et / ou oxygène interstitiel) dans la structure de NiO [29, 30].

En outre, on voit clairement que les spectres PL sont fortement liés au niveau de dopage de Cu, donc l'intensité des spectres de PL augmente avec l'augmentation de la concentration de dopage en Cu. Ce résultat confirme l'incorporation d'ions Cu^{+2} dans le réseau de NiO tel qu'il a été trouvé dans la littérature [31].

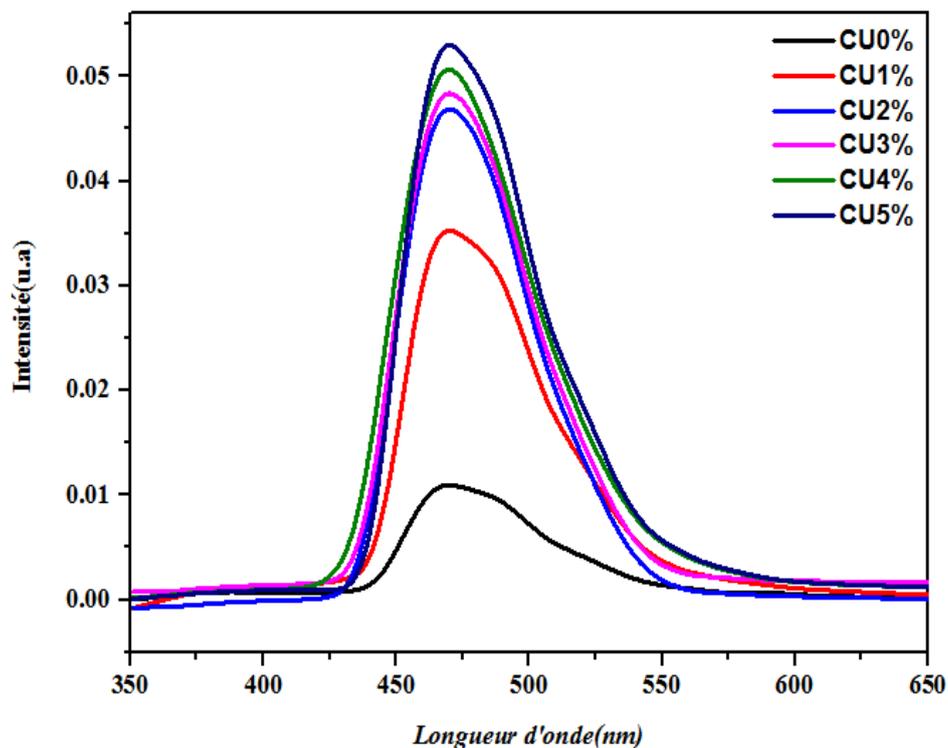


Figure. IV.11: Spectres de la photoluminescence des films minces de NiO non dopé et dopé Cu.

IV.5. Propriétés électriques des films de NiO dopé Cu

IV.5.1. La conductivité électrique

Afin d'étudier les propriétés électriques des films de NiO non dopé et dopé Cu, on a examiné la méthode de la sonde chaude (effet Seebeck). Un signe positif confirme que la conductivité du type p des échantillons déposés a été observée pour déterminer la nature des semi-conducteurs du type de NiO p ou n. Alors que la résistivité des films de NiO a été mesurée par la méthode des quatre sondes en utilisant la relation dans le chapitre (II .Eq.15) [31].

La figure (Figure .IV.12) montre la variation de la conductivité des films des échantillons de NiO non dopée et dopée Cu. Comme on le voit, la conductivité des films minces de NiO a augmenté de $2.3 - 5.9 \times 10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$, lorsque la concentration de dopage de Cu augmente dans la gamme Cu (0-5 %). Pour le cas d'échantillonnage non porté, la conductivité ($\sigma = 2.3 \times 10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$).

Le spectre montre la présence de défauts microstructuraux existant dans les cristallites de NiO, tels que les interstitiels de nickel et les postes vacants en oxygène [32, 33]. Mais pour les échantillons dopés, il augmente avec l'augmentation du dopage de Cu qui peut être due à la substitution de Ni^{+2} par Cu^{+2} , ce qui crée plus de niveaux d'accepteur. Donc la plus grande conduction électrique que le niveau de dopage de Cu augmente [26, 34].

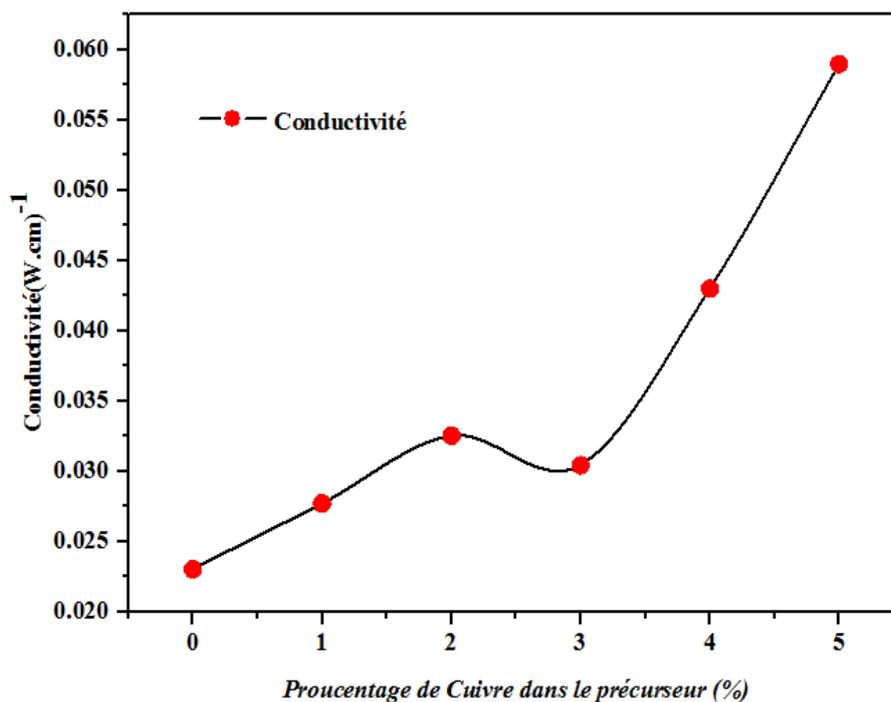


Figure. IV.12: Variation de la conductivité des films minces NiO non dopé et dopé Cu.

Le tableau (IV.4) suivante ci- dessous ont été résumés les valeurs de calculs de la conductivité électrique des films de NiO non dopé et dopé Cu.

Tableau. IV.4 Récapitulation la conductivité et la résistivité électriques dans les films de NiO non dopés et dopés Cu à différentes concentrations.

Echant.	(Cu %) en masse	σ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)$\times 10^{-2}$
1	0	2.33
2	1	2.77
3	2	3.25
4	3	3.04
5	4	4.30
6	5	5.91

IV. 6. Conclusion

Nous avons pu élaborer des couches minces de NiO non dopés et dopés Cu (0-5%) en masse. L'effet du dopage sur les propriétés structurales et optiques du NiO a été étudié. La caractérisation par DRX a permis de constater que le cuivre influe sur la structure, l'orientation et les tailles des cristallites, montrent qu'elles sont poly cristallines avec une structure cristalline cubique face centrée (cfc) et une orientation préférentielle suivant le plan (111). La présence d'autres orientations telles que (200) et (220) a été obtenus. L'analyse de pic (111) indique que le rayon ionique de $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$ sont déformés des couches des films minces et en déplaçant les atomes par rapport à leur position de réseau. Cela implique la pression dans la constante de réseau et explique les contraintes; les augmentations le dopage par Cu sont démunis avec désordre (la contrainte) voir la figure (Fig. IV.2) et on constate le rôle des donneurs des trous sont les lacunes de nickel ou l'impureté substitutionnelle par Cuivre. Les caractérisations par MEB et EDS ont montré que le taux de dopage influe aussi sur la morphologie des couches de NiO qui se développe au mesure que le taux de dopage augmente et les caractérisations par FTIR ont donné les vibrations de $\nu(\text{Ni-O})=(423,480-475\text{cm}^{-1})$ et bande $\nu(\text{Cu-O})=(640\text{cm}^{-1})$.

Dans la gamme du visible, la transmittance moyenne a été trouvée 84-35%, elle diminue quand en augmente la concentration du dopage en Cu. Le gap optique E_g a augmenté à 3,6-3.95 eV, l'énergie d'Urbach (E_u) varient entre (330,79-299,94meV) et la corrélation

entre E_g et (E_u). La technique de (PL) montre que la présence de pics liés à l'existence de défauts dans la structure de NiO varie à la concentration du dopage en Cu. L'étude électrique des couches de NiO: Cu montre que l'effet Seebeck : confirmant que la nature de porteurs de charges libre est de type **p**, la conductivité électrique des films de NiO non dopés et dopés Cu a augmenté de $2.3 - 5.9 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ dans la gamme du dopage de Cu (0-5 %). ceci est dû à la substitution de Ni^{+2} par Cu^{+2} , ce qui crée plus de niveaux d'accepteur.

Références

- [1] J. M. Perrow, W.W. Smeltzer, J.D. Embury, The role of structural defects in the growth of nickel oxide films Role des défauts de structure dans la croissance des films d'oxyde de nickel Die rolle der strukturdefekte beim wachstum von nickeloxidschichten, *Acta Metallurgica*, **16** (1968) 1209-1218.
- [2] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D-S. Suh, Y. S. Joung, I.K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J. S. Kim, J. S. Choi, B. H. Park, Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films, *Applied Physics Letters*, **85** (2004) 5655-5657.
- [3] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takéuchi, X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms, *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, **55** (1979) 43-48.
- [4] S. Chen, T. Kuo, Y. Lin, C. Chang, Preparation and properties of p-type transparent conductive NiO films, in: *Advanced Materials Research, Trans Tech Publ*, 2010, pp. 181-184.
- [5] S. Moghe, A. Acharya, R. Panda and others, Effect of copper doping on the change in the optical absorption behaviour in NiO thin films, *Renewable Energy*, **46** (2012) 43-48.
- [6] M. Yang, Z. Shi, J. Feng and others, Copper doped nickel oxide transparent p-type conductive thin films deposited by pulsed plasma deposition, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 3021-3025.
- [7] Hao.-Long. Chen, Yang.-Ming. Lu, Weng.-Sing. Hwang, Effect of film thickness on structural and electrical properties of sputter-deposited nickel oxide films, *Materials transactions*, **46** (2005) 872-879.
- [8] B. Cullity, *Elements of XRD*, USA Edison-Wesley P Inc, (1978).
- [9] G. Williamson, R. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philosophical Magazine*, **1** (1956) 34-46.

- [10] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, *Nanoscale research letters*, **10** (2015) 119.
- [11] Abd El-Aziz. A. Said, Mohamed. M. Abd El-Wahab, S. A. Soliman, M. N. Goda, Synthesis and Characterization of Nano CuO-NiO Mixed Oxides, *Nanoscience and Nanoengineering*, **2** (2014) 17-28.
- [12] R.Cerc. Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar and others, Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiO x films made via the sol-gel route, *Solid State Ionics*, **165** (2003) 191-200.
- [13] B. Subramanian, M.M. Ibrahim, V. Senthilkumar, K. Murali, V. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Physica B: Condensed Matter*, **403** (2008) 4104-4110.
- [14] N. Dhineshbabu, V. Rajendran, N. Nithyavathy, R. Vetumperumal, Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles, *Applied Nanoscience*, **6** (2016) 933-939.
- [15] S. Gandhi, R.Hari.Hara. Subramani, T. Ramakrishnan and others, Ultrasound assisted one pot synthesis of nano-sized CuO and its nanocomposite with poly (vinyl alcohol), *Journal of materials science*, **45** (2010) 1688-1694.
- [16] R. A. Nyquist and R.O.Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic press, New Yourk and London, 1971.
- [17] D. Stoilova, V. Koleva, V. Vassileva, Infrared study of some synthetic phases of malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)–hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) series, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **58** (2002) 2051-2059.
- [18] B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, I. Grozdanov, A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films, *Applied Surface Science*, **165** (2000) 271-278.
- [19] Y. Mahaleh, S. Sadrnezhad, D. Hosseini, NiO nanoparticles synthesis by chemical precipitation and effect of applied surfactant on distribution of particle size, *Journal of Nanomaterials*, **2008** (2008) 78.
- [20] M. Azarkish, T. Sedaghat, Synthesis, spectral studies, thermal behavior, and antibacterial activity of Ni (II), Cu (II), and Zn (II) complexes with an ONO tridentate Schiff base, *Chinese Chemical Letters*, **23** (2012) 1063-1066.

- [21] Raid.A. Ismail, Sa'ad. Ghafori, Ghada.A. Kadhim, Preparation and characterization of nanostructured nickel oxide thin films by spray pyrolysis, *Applied Nanoscience*, **3** (2013) 509-514.
- [22] K. Usha, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, Optical constants and dispersion energy parameters of NiO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering technique, *Journal of Applied Physics*, **114** (2013) 123501.
- [23] S. Benramache, B. Benhaoua, Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique, *Superlattices and Microstructures*, **52** (2012) 1062-1070.
- [24] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, London, (1974).
- [25] E. Avendano, L. Berggren, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. Azens, Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films, *Thin Solid Films*, **496** (2006) 30-36.
- [26] M.B. Amor, A. Boukhachem, K. Boubaker, M. Amlouk, Structural, optical and electrical studies on Mg-doped NiO thin films for sensitivity applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **27** (2014) 994-1006.
- [27] A. Oliva, O. Solí, R. Castro-Rodríguez, P. Quintana, Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques, *Thin solid films*, **391** (2001) 28-35.
- [28] C.R. Bamford, Colour generation and control in glass, in: Part of a collection of research on crystalline glazes donated (c. 1990) to CSAD by CI Brown. See Shelf 8, Boxes **5, 6, 7**, Elsevier Scientific, 1977.
- [29] G. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein, Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon, *Physical Review Letters*, **47** (1981) 1480.
- [30] S. Lakshimi. Srinivasa. Rao, G. Ramadevudu, M. Shareefuddin and others, Optical properties of alkaline earth borate glasses, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, **4** (2012) 25-35.
- [31] S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua, The effects of solvent nature on spray-deposited ZnO thin film prepared from Zn (CH₃COO)₂ · 2H₂O, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, **125** (2014) 663-666.
- [32] M. Gerl, J.-P. Issi, *Physique des matériaux*, PPUR presses polytechniques, 1997.

- [33] S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering, *Journal of materials science*, **42** (2007) 5766-5772.
- [34] H.-Long. Chen, Y.-Ming.Lu, W.-Sing. Hwang, Thickness dependence of electrical and optical properties of sputtered nickel oxide films, *Thin Solid Films*, **498** (2006) 266-270.
- [35] P. Mohanty, C. Rath, P. Mallick and others, UV-visible studies of nickel oxide thin film grown by thermal oxidation of nickel, *Physica B: Condensed Matter*, **405** (2010) 2711-2714.
- [36] S. Nandy, B.Saha, M. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering, *Journal of materials science*, **42** (2007) 5766-5772.
- [37] E. Antoini, Sintering of Li_xMi_{1-x}O solid solutions at 1200°C, *Journal of materials Science*, **27** (1992) 3335-3340.
- [38] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, in, Thèse de Doctorat, Université Constantine, (2011) Algérie.
- [39] H.SatoT.MinamiS.TakataT.Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **236** (1993) 27-31.
- [40] S.C. Chen, T.Y.Kuo, Y.C. Lin, H.C. Lin, Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 4944-4947.
- [41] D. Paul. Joseph, M. Saravanan, B. Muthuraaman and others, Spray deposition and characterization of nanostructured Li doped NiO thin films for application in dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology* **19** (2008) 485707.
- [42] Van der PAUW L. V, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shapes, *Philips Research Reports*, **13** (1958) 1-9.
- [43] S.C. Chen, T. Y. Kuo, Y. C. Lin, H. C. Lin, Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films *Thin Solid Films*, **519** (2011) 4944-4947.

***CONCLUSION
GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES***

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré et nous avons caractérisé des couches minces de NiO pures pour différentes concentrations (0.015-0.1M) et dopées par Cu (0-5%) en masse par le technique spray pyrolyse (pyrolysis) sur des substrats de lame de verre.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons, plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, MEB et FTIR ; alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible et la méthode de quatre points.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de NiO non dopée et dopé Cu (0-5%). L'élaboration a été faite par spray pyrolyse alors que le dépôt a été réalisé par la même technique. La caractérisation structurale par DRX a confirmé la formation de couches de NiO de structure cubique à faces centrées ; ils sont orientées préférentiellement suivant l'axe (111).

L'analyse par MEB et EDS ont donné la composition chimique des éléments de pourcentage de (Ni, O, Cu; Si,...etc) et la morphologie voir l'homogénéité de structure pour observer la croissance de la surface de couches et spectre de FTIR a prouvé l'incorporation de dopant Cu par l'apparition des modes de vibration qui leur correspondent. On a optimisé les conditions opératoires de ce matériau pour arriver à ses propriétés optoélectroniques qui lui confiée d'être en premier lieu; ceci a nécessité une étude fondamentale pour déterminer ces grandeurs optoélectroniques (Transparence, gap optique, la conductivité électrique...etc) en fonction de la concentration (0.015-0.1M) et par le dopant de cuivre. L'étude et la détermination de ces grandeurs optoélectroniques et structurales avant et après dopage par ces éléments a fait l'objet de cette thèse.

Le premier objectif de ce travail a été de trouver l'effet de la concentration et de faire des dépôts des couches minces de NiO non dopé et dopées, pour différentes concentrations et taux de dopage par cuivre, en utilisant la méthode de Spray pyrolyse, sur des substrats en verre et de les caractériser structuralement, optiquement et électriquement.

Le deuxième objectif, en raison de l'intérêt croissant que révèle le NiO, était d'élaborer des couches minces de NiO non dopé et dops en cuivre C (0-5%) dans le

but d'améliorer leurs propriétés structurales, optiques et électriques pour des applications dans l'industrie des photovoltaïques (Celle à colorant, Couches protectrices) et le domaine biologie (l'activité antibactérienne),...etc.

Dans cette thèse, il a été expliqué et il a été rappelé par les méthodes et les techniques des caractérisations employées dans ce travail; les techniques sont respectivement DRX, MEB et EDS, FT-IR, UV-Visible, la photoluminescence (PL) et la méthode de quatre points. Les résultats obtenus sont comme suit :

L'effet de la concentration:

D'abord, l'effet de la concentration de l'oxyde de nickel qui est un résultat en accord avec la technique d'analyse dans cette thèse. En effet, les XRD du NiO non dopé ont été travaillés pour déposer un film mince par la technique Spray pyrolyses en différentes concentrations sur des substrats en verre chauffés à 500 °C.

Tous les films du NiO présentent la même direction à (111) et la taille des grains est entre (15 à 37nm) et l'effet de la contrainte et la dislocation ; les valeurs des contraintes ont été variées entre (-0.397à -0.284 %) et on a diminué avec l'augmentation de la taille des grains et la concentration C (0.015-0.1M), c'est dire que on une déformation sur la couches de NiO dans la concentration minimale mais la concentration maximale à 0.1M a été diminué la valeur de la contrainte, la structure de couche mince de NiO non déformation et la dislocation ont été augmentés entre à (4.323-7.271.10¹⁵lines /m²) avec la taille des grains et la concentration, les défauts structuraux tels que: les défaut ponctuels: lacunes et interstitielles, défauts linéaires: dislocations ,défauts de surface,...etc. Ils ont été formés lors de la déformation, ils ne se trouvent pas généralement en équilibre thermodynamique.

La morphologie de NiO est non couverts à 0.015M, croître et micro-parcelles à 0.03M, recouvert micro-agglomérations à 0.04M et nano-agglomérations à 0.1M. Le spectre de (FTIR) montrent les bandes des vibrations de NiO et la fréquence de vibrations bande (Ni-O) qui est égale à (423 ou 400-820cm⁻¹) ; ce mode est de type étirage ou pliant.

Ensuite, la transmittance moyenne maximale a été trouvée à C=0.015M qui était de l'ordre de 88% et la concentration (0.03-0.1M) a varié (71-51%). Le gap optique **E_g** a augmenté de 3,68 eV pour les couches de NiO non dopé à 3,95 eV pour le dopage de 5% Cu. Le désordre ou l'énergie d'Urbach (**E_u**) devient trop important

dans l'impureté de matériau, les valeurs de (E_u) à (300-500meV) et relation le de l'énergie de gap et l'énergie du d'Urbach.

L'étude électrique des couches NiO non dopées engendre une augmentation de la concentration et la conductivité qui était à ($0.11-0.53\Omega^{-1}.cm^{-1}$). En fini, cette croissance des valeurs de la conductivité a conduit les électrons dans la bande de valence à la bande de la conduction.

L'effet du dopage en Cuivre:

Nous nous sommes intéressés au dopage de NiO par le cuivre. Nous avons étudié l'effet du dopage par le Cu à (0- 5%) sur les propriétés de NiO élaboré par la méthode spray pyrolyse. La caractérisation structurale par DRX a permis de prouver la formation de NiO de structure cubique à faces centrées et d'estimer les tailles des cristallites, le paramètre de maille et les micro-contraintes qui s'exercent sur les couches.

Les valeurs trouvées indiquent que le dopage par Cu (3%) donne les meilleures propriétés structurales. Des images par MEB et EDS ont été analysées afin d'étudier la morphologie des couches ; nous avons conclu que le dopage par Cu favorise une croissance granulaire avec la formation de structures et donner la composition chimique et à mesure que le taux de dopage augmente et les tailles de cristallites démunie ce qui confirme les valeurs trouvées par DRX.

Les caractérisations optiques par UV-visible indiquent que l'augmentation du taux de dopage démunie la transparence moyenne et augmentation l'absorption des couches. L'estimation du gap optique indique que le dopage de NiO par Cu a augmenté à 3,6-3.95 eV, l'énergie d'Urbach (E_u) varie entre (330,79-299,94meV) et la corrélation entre E_g et (E_u). L'étude par la spectroscopie de la photoluminescence montre que la bande d'émission centrée à 470 nm de NiO non dopé et dopé Cu.

L'étude électrique des couches de NiO:Cu, ils montrent que l'effet Seebeck : confirmant que la nature de porteurs de charges libre est de type **p** ; la conductivité électrique des films de NiO non dopé et dopé Cu a augmenté de $2.3 - 5.9 \times 10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$ dans la gamme du dopage de Cu (0-5 %). Ceci est du à la substitution de Ni^{+2} par Cu^{+2} , ce qui crée plus de niveaux d'accepteur.

A partir de ces résultats se concluent que l'effet de la concentration et l'effet de dopage par Cu sur les propriétés physiques de NiO permettent d'obtenir des couches minces de NiO avec des propriétés structurales et optiques très intéressantes, faisant

de bonnes couches pour des applications en optoélectronique telles que les LED, photovoltaïques (la cellule à colorant), couches protectrices, biomédicale et bio sensibles (l'activité antimicrobienne).

Finalement, on peut dire que nous avons réussi à élaborer des couches minces de NiO susceptible d'être utilisées dans plusieurs domaines selon le type et le taux de dopage utilisé dans les domaines électrochimiques, biochimie (l'activité antimicrobienne).

Perspective ils continueront l'influence des paramètres expérimentaux: (grande concentration, temps de dopage, distance entre substrat et nozzel) et l'effet de la température (sans recuit et recuit) sur les propriétés physico-chimiques des films minces de NiO non dopé et dopé cuivre.

Vu que le NiO peut être utilisé comme couche intermédiaire dans le DSSCs pour assurer la conduction de tous vers la cathode, une étude dans ce sens fera l'objet d'un axe de recherche.

Production Scientifique :

Publications Internationales:

[1] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Nanomaterials*, **2017** (2017), doi.org/10.1155/2017/5204639.

[2] S. Benhamida, B. Benhaoua, R. Barir, A. Rahal, A. Benhaoua, Effect of Sprayed Solution Volume on Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Thin Films, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **9** (2017) 5

Communications Internationales :

[1] R.Barir, A. Rahal B. Benhaoua,S. Benhamida, R. Gheriani, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par spray ultrasonique, Congrès International sur les Plasmas et les Matériaux, 2014, Université Abou Bekr Belkaid.

[2] R.Barir, O. Babahani et F. Khelfaoui, Distribution de la température du gaz du substrat lors déposition par procédé LCVD, Séminaire International sur la Physique des Plasmas, 2015, Université Kasdi Merbah Ouargla.

Résumé

Ce présent travail a pour objectif la déposition et la caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel qui sont la première des oxydes du conducteur transparent (TCOs) en vue d'obtention des matériaux de bonnes propriétés optoélectrique et électrochimique, utiles pour les applicatoons dans les domaines: couches protectrices, activité antimicrobienne et cellule à colorant de type p. Dans la première et la deuxième partie, nous avons tout d'abord étudié les TCOs, les propriétés de NiO, application de NiO et un système de dépôt par la technique Spray Pyrolyse. On note la simplicité et la facilité de son élaboration. Les séries des films minces d'oxyde de nickel non dopé (NiO) ont été élaborés en variant la molarité de la solution précurseur à C (0,015-0,1 M) et sur des substrats en verre chauffés à 500°C, l'oxydes de nickel non dopés et dopés cuivre à (0-5wt%) en masse ont été préparés dans les mêmes conditions de (NiO). Dans cette partie, l' optimisation du système de dépôt est réalisée par l'étude des paramètres de dépôt : effet de la concentration du précurseur et du dopage du cuivre sur les caractéristiques du film structurel, morphologique, optique et électrique des films minces de NiO.

Dans le dernière partie, résultats et discussions de cette étude, l'effet de concentration de précurseur et dopage de cuivre sur les propriétés physiques des films minces de NiO ont été analysé par DRX, MEB, EDS, UV-Visible, PL et FTIR, méthode de 4 points.

Mots clés : NiO; dopage de Cu; films minces; Spray pyrolyse méthode, (Ni (NO₃)₂, 6H₂O) précurseur.

Abstract

The present work deals with the deposition and characterization of NiO thin films which are one of the transparent conductor's oxides (TCOs). Our main goal is the production of films with a suitable optoelectric and electrochemical properties for applications in the fields: protective layers, antimicrobial activity and p-type dye cell. In the first and second part we have studied the TCOs and the NiO properties and applications, using a deposition system based on the Spray Pyrolysis technique. This elaboration technique is simple and easy. Undoped nickel oxide (NiO) thin films were deposited on glass substrates heated at 500°C, with different concentrations C (0.015–0.1 M). Copper doped nickel oxide (NiO) thin films were prepared in the same conditions of undoped (NiO) and at (0-5wt%) range of doping. An optimization of the deposition system is also carried through the study of the deposition parameters: effect of precursor concentration and copper doping on the structural, morphological, optical and electrical film characteristics.

In the last part, the results were presented and discussed: effect of precursor concentration and copper doping on physical properties of the NiO thin films. These thin films were analyzed by DRX, MEB, EDS, UV-Visible, PL, 4 points method and FTIR.

Keywords: NiO; Cu doping; thin films; TCO, Spray pyrolysis method, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ precursor.

المخلص

هذا العمل يهتم بترسب وتشخيص الشرائح الرقيقة لأوكسيد النيكل الذي يعتبر من أكاسيد الأولى الموصلة الشفافة (TCOs). الهدف من هذا العمل إثبات إمكانية الحصول على عينات رقيقة ذات خصائص كهروضوئية و كهرو-كيميائية، من أجل استعمالها في عدة تطبيقات كطبقات واقية، كنشاط مضاد للميكروبات و في الخلايا الشمسية بتطعيم من نوع P. خلال الجزء الأول والثاني تطرقنا لدراسة الأكاسيد الشفافة، خصائص أكسيد النيكل و تطبيقاته باستعمال تقنية الرش (الانحلال الحراري)، هذه التقنية سهلة وبسيطة في تحضيرها. قمنا باستعمال هذا الجهاز لتحضير سلسلة من العينات من أكسيد النيكل بمختلف التراكيز (0.015- 0.1 مول/ل)، على ركائز من الزجاج ذات درجة حرارة 500 درجة مئوية و بتطعيم عينات اوكسيد النيكل بذرات من النحاس بنفس الشروط المحضر في اوكسيد النيكل الغير مطعم. في هذا الجزء من العمل قمنا بدراسة مثلى حول التوضع لتحقيق من تأثير تركيز السلائف و التطعيم بذرات النحاس على الخصائص البنيوية،الميكروسكوبية، الضوئية والكهربائية للعينات المرسبة لطبقات (NiO). في الجزء الأخير من العمل، النتائج المحصل عليها و التي تمت مناقشتها، تركز على مدى تأثير مختلف التراكيز السلائف والتطعيم بذرات من النحاس على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل (NiO) من خلال التحليل باستعمال تقنية انعراج الأشعة السينية، الأشعة في مجال المرئي- فوق بنفسجي، جهاز الانبعاث الضوئي، الأشعة تحت الحمراء القريبة، طريقة المسابر الأربعة.

الكلمات المفتاحية: اوكسيد النيكل (NiO)، التطعيم بذرات النحاس (Cu)، طبقة رقيقة، طريقة

الانحلال الحراري و $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ سلائف نترات النيكل سداسي الهيدريد.