



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Larbi Tébessa - Tébessa -

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière

Filière: Physique

Option: Physique des matériaux et ses applications

Thème:

Elaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopées en zinc

Présenté par:

LATRECHE Hadjer

ET

AYED Fatma Zohra

Devant le jury :

M.A. Tag

MAA

Université de Tébessa

Président

A. Ferdi

MCB

Université de Tébessa

Rapporteur

M. Khechba

MAA

Université de Tébessa

Examineur

Date de soutenance : 24 / 05 / 2017

Note : 18,00

Mention :

Excellent

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Lotreche Hadjer - Ayed Fatma Zahra

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département Sciences de la matière

N° de carte d'étudiant : 4014561/12 - 4014841/12

Année universitaire : 2016/2017

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : Elaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopées en Zinc

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 30.01.2017

Signature de l'étudiant(e) :

Hadje

Ayed

ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) غير مطعم وكذلك مطعم بالزنك (2%، 4 % و 6 %) بواسطة طريقة الرش مع الانحلال الحراري، موضوعة على ركائز من الزجاج الساخن (450 درجة مئوية). التحليل البنيوي بواسطة انعراج الأشعة السينية أثبت بأن العينات المحضرة متعددة البلورات وفق بنية مكعبة. تغيرات الوسائط الميكرو بنيوية كقطر الحبيبات و ثابت الشبكة البلورية و عدد البلورات في وحدة مساحة للشرائح بدلالة تركيز الشوائب قد تم دراستها. قطر الحبيبات يزداد تدريجيا بزيادة تركيز الشوائب (نسب التطعيم). مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية استخدمت لدراسة الخواص الضوئية. الشفافية والفاصل الطاقى للشرائح الرقيقة يتناقصان عند زيادة تركيز الشوائب. قيم الفاصل الطاقى تتغير ما بين 3,62 إلكترون فولط و 3,74 إلكترون فولط.

كلمات مفتاحية: NiO، التطعيم بالزنك، شرائح رقيقة، الرش مع الانحلال الحراري، النفاذية الضوئية، انعراج الأشعة السينية.

Abstract

We have prepared undoped and Zn doped NiO thin films (2 %, 4 % and 6 %) by the spray pyrolysis technique, deposited on glass substrates heated (450 °C). Structural analysis by X-ray diffraction confirmed that our samples are polycrystalline with a cubic structure. The variations of the microstructural parameters such as crystallites size, lattice constant and number of crystallites per unit area of films as a function of the doping concentration were studied. The crystallites size increases slightly with the increase of the doping rate. The optical properties of the films were studied using UV-Visible spectroscopy. The transmission and the optical gap of the films is decreased with the increase of doping rate. The values of the optical gaps vary between 3,62 eV and 3,74 eV.

Key-words: NiO, Zinc doping, Thin films, Spray pyrolysis, Transmission, XRD.

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de NiO non dopée et dopées en Zn (2 %, 4 % et 6 %), par la méthode de spray pyrolyse, déposées sur des substrats de verre chauffés (450 °C). L'analyse structurale par diffraction de rayons X a confirmé que nos échantillons sont polycristallins avec une structure cubique. Les variations des paramètres microstructuraux tels que la taille des cristallites, le paramètre cristallin et le nombre des cristallites par unité de surface des films en fonction de la concentration du dopant ont été étudiés. La taille des cristallites augmente légèrement avec l'accroissement du taux de dopage. Les propriétés optiques des films ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. La transmission et le gap optique des films sont diminués avec l'augmentation du taux de dopage. Les valeurs des gaps optiques varient entre 3,62 eV et 3,74 eV.

Mots Clés : NiO, Dopage au zinc, Couches minces, Spray pyrolyse, Transmittance, DRX.



Dédicaces

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, la reconnaissance...

A mes très chers parents : Mama et Papa

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour vous. Que dieu le tout puissant vous donne la santé, le bonheur et la longue vie.

A mes très chers frère et sœurs : Wail, Meriem et Imène

Votre présence dans ma vie a donné un sens à mon existence et m'a apporté la joie.

Merci pour vos encouragements et pour vos soutiens.

A mes chères amies : Hadjer et Marwa

Vous êtes pour moi des sœurs.
Je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A toute la promotion de Master de physique 2016|2017

Vous êtes pour moi des sœurs et des frères.

Hadjer



Dédicaces

*Je consacre ce travail à mon feu cher père «**Abd El Kader**»
qui a toujours été avec moi dans le moment de joie
et de malheur.*

*Je dédie mon succès à ma chère mère «**Nadia**» pour m'avoir aidé à soutenir
et pour sa pleine confiance en moi, et à mon **oncle Imad** et sa femme **Souda**.*

*A Mes frères et mes sœurs
Mohamed Salah, Mimi, Douda, Roumaissa, Chaima, Khouloud, Abir
et **Hanine**.*

A tous les membres de ma famille, petits et grands

*Sans oublier mes amies
Hadjer, Latifa, Soussou, Moni, Ahlem et Maissa.*

*Et ma partenaire au travail de la mémoire de master
Latreche Hadjer.*

Pour tous ceux qui m'a aidé de près ou de loin.

*A toute la promotion de master de Physique **2016|2017**.*

Fatma Zohra



Remerciements

Nous remercions, tout d'abord, Dieu tout puissant, qui nous a donné la force et la volonté pour terminer et réaliser ce travail.

Suite à l'achèvement de ce travail, nous présentons nos remerciements à notre encadreur : Monsieur **Abdelhamid Ferdi**, Maître de Conférences **B** au Département des Sciences de la Matière, de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, qui par ses encouragements et ses fructueux conseils, nous a apporté une aide précieuse pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions aussi les membres de jury : **Khechba Mourad** et **Tag Mouhamed Amine** d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous ne saurions oublier de remercier Monsieur **F.Hanini**, Maître de Conférences **B** à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour sa générosité et sa gentillesse et pour avoir contribué à donner des informations.

Merci à Madame **S.Fouzar** et toute l'équipe du **CDTA (Centre de Développement des Techniques Avancées)** à Alger, qui nous ont aidés à caractériser nos échantillons par la technique de diffraction des rayons X.

Nos remerciements s'adressent également à toute l'équipe du **laboratoire des matériaux organiques et hétéro-chimie à l'université Larbi Tébessi. Tébessa.**

Avant de finir, nous remercions toutes les personnes qui nous ont soutenus, d'une façon ou d'une autre, nous éprouvons incessamment leur estime et amabilité, nous saluons réellement cette très haute bienveillance.

Table des matières

ملخص	I
Abstract	II
Résumé	III
Dédicaces	IV
Remerciements	VI
Table des matières	VII
Liste des figures	XI
Liste des tableaux	XIV
Liste des symboles	XV
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités et contexte bibliographique

I.1	Oxydes transparents conducteurs	2
I.2	Les couches minces	2
I.2.1.	Définition d'une couche mince	2
I.2.2.	Procédure de dépôt des couches minces	3
I.2.3.	Mécanisme de formation d'une couche mince	3
I.2.3.1.	La nucléation	4
I.2.3.2.	La Coalescence	4
I.2.3.3.	La croissance	4
A)	Type îles (Volmer-Weber)	4
B)	Type couche (Frank-van der Merwe)	4
C)	Type mixte (Stranski-Krastanov)	4
I.3	Techniques de déposition des couches minces.....	5
I.3.1.	Processus physique	6
I.3.1.1.	Evaporation sous vide	6
A)	Evaporation par effet Joule	7
B)	Evaporation par bombardement électronique	7
I.3.1.2.	Ablation laser	8
I.3.1.3.	Pulvérisation cathodique	8
A)	La pulvérisation cathodique de type diode (DC)	9

B) La pulvérisation radiofréquence (RF)	10
C) La pulvérisation cathodique triode	10
D) La pulvérisation cathodique magnétron	11
I.3.2. Processus chimique	12
I.3.2.1. CVD	12
I.3.2.2. Laser CVD (LCVD)	12
I.3.2.3. Plasma CVD (PECVD)	13
I.3.2.4. Sol Gel	13
A) La méthode de trempage -tirage ou "Dip coating"	13
B) La méthode de tournette ou "Spin coating"	14
I.3.2.5. Spray pyrolyse	14
I.3.2.6. Electrodeposition	17
I.4 Propriétés générales de NiO	17
I.4.1. Propriétés cristallographiques et structurales	17
I.4.2. Propriétés électroniques	18
I.4.3. Propriétés électriques	20
I.4.4. Propriétés optiques	20
I.5 Dopage en semi – conducteur	21
I.5.1. Dopage de type N	21
I.5.2. Dopage de type P	23
I.6 Application de NiO en couches minces	24
Chapitre II: Procédure expérimentale et techniques de caractérisation	
II.1 Description du dispositif expérimental	25
II.2 Description de procédure expérimentale	25
II.2.1. Préparation des substrats	25
II.2.1.1. Choix du substrat de dépôt	26
II.2.1.2. Nettoyage des substrats	26
II.2.2. Préparation des solutions	26
II.2.3. Propriétés physico-chimiques de NiCl ₂ ·6H ₂ O et de Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·2H ₂ O...	27

II.2.4. Description de la technique des dépôts	29
II.2.5. Conditions expérimentales	29
II.3 Techniques de caractérisation	30
II.3.1. Caractérisation structurale	30
II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)	30
A) Principe de l'analyse par DRX	30
B) Détermination du paramètre cristallin	32
C) Détermination de la taille des cristallites	32
D) Détermination des contraintes	33
II.3.2. Caractérisation optique	34
II.3.2.1. Spectroscopie UV - Visible	34
A) Mesure de l'épaisseur des couches minces	35
B) Détermination du gap optique	36
C) Détermination de l'énergie d'Urbach	37
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 Propriétés structurales	39
III.1.1. Structures et orientations	39
III.1.2. Taille des cristallites	41
III.2. Propriétés optiques	42
III.2.1. Etude de la transmittance	43
III.2.2. Etude de désordre (Energie d'Urbach)	43
III.2.3. Etude de gap optique	45
Conclusion générale	47
Références	48
Annexe	52

Liste des figures

N°	Titre	Page
	Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique.	
1	Diagramme montre les étapes du procédé de fabrication des couches minces.	3
2	Mécanisme de formation d'une couche mince.	5
3	Méthodes générales de dépôt des couches minces.	6
4	Schéma du principe de l'évaporation par effet Joule.	7
5	Principe de l'ablation laser.	8
6	Principe de la pulvérisation cathodique.	9
7	Le système de pulvérisation de type diode.	9
8	Pulvérisation radiofréquence.	10
9	Schéma de principe du système triode.	11
10	Principe de la cathode à effet magnétron.	12
11	Principe de préparation de film mince par la méthode de trempage.	14
12	Principe de préparation de film mince par la méthode de tournette.	14
13	Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray pyrolytique selon la température de dépôt	16
14	Schéma représentatif le dépôt par électrodéposition.	17
15	Structure cristallographique d'oxyde de nickel.	18
16	Structure des bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie.	19
17	Dopage du silicium par du phosphore (semi-conducteur de type N).	22
18	Niveaux des donneurs E_D .	22
19	Dopage du silicium par du bore (semi-conducteur de type P).	23

20	Niveaux des accepteurs E_A .	24
21	Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches du composant.	24
Chapitre II: Procédure expérimentale et techniques de caractérisation.		
1	Dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir des couches minces (NiO).	25
2	La dissolution de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dans l'eau distillée (solution de précurseurs) après l'agitation magnétique.	27
3	Chlorure de nickel hexa-hydraté.	28
4	Acétate de zinc di-hydraté.	29
5	Principe de la diffraction des rayons X.	31
6	Photographie du diffractomètre de rayons X utilisé pour la caractérisation de nos échantillons.	32
7	Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X.	33
8	Représentation schématique montre le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible.	35
9	Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible utilisé (Laboratoire des matériaux organique et hétéro-chimie .Université Larbi Tébessi.Tébessa).	35
10	Calcul de l'épaisseur à partir de spectre de la transmittance(Couche élaborée à 4%).	36
11	Détermination du gap d'énergie d'une couche mince (NiO).	37
12	Détermination de l'énergie d'Urbach d'une couche mince.	38
Chapitre III: Résultats et discussions		
1	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de NiO dopées par zinc.	40
2	Variation de la taille des cristallites des couches NiO dopées par zinc.	42

3	Variation de la transmittance des films NiO dopés par zinc.	43
4	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	44
5	Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de NiO en fonction de la teneur de dopage en zinc.	45
6	Variation du gap optique des films en fonction du taux de dopage.	46
7	Comparaison entre la variation du gap optique et celle de l'énergie d'Urbach des films NiO en fonction du taux de dopage.	46

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique		
1	Quelques propriétés cristallographique d'oxyde de nickel.	18
2	Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel.	20
3	Quelques propriétés optiques de NiO.	20
Chapitre II: Procédure expérimentale et techniques de caractérisation		
1	Quelques propriétés physico-chimiques de chlorure de nickel hexa-hydraté.	27
2	Quelques propriétés physico-chimiques de l'acétate de zinc di-hydraté.	28
3	Conditions expérimentales d'élaborer des couches minces de NiO non dopée et dopées en Zn.	30
Chapitre III: Résultats et discussions		
1	Comparaison de la valeur de 2θ des pics des spectres DRX des échantillons en fonction de taux de dopage.	39
2	Valeur du paramètre cristallin des films NiO en fonction du taux de dopage en Zn.	40
3	Valeur des micro-déformationsdes films NiO en fonction du taux de dopage en Zn.	40
4	Nombre de cristallites par unité de surface des films NiO en fonction du taux de dopage en Zn.	41

Liste des symboles

TCO : Oxyde transparents conducteurs.

NiO : Oxyde de Nickel.

CFC : Cubique à faces centrées.

σ : Conductivité électrique.

ρ : Résistivité électrique.

N : Le nombre de cristallites par unité de surface.

μ : Mobilité.

(hkl) : Plans réticulaires.

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire.

α_{NiO} : Coefficient de dilatation thermique de l'oxyde de nickel.

3d : Tri-dimensionnelle.

2d : bi-dimensionnelle.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur.

LPCVD : Dépôt CVD à basse pression.

PECVD : Dépôt CVD assisté par plasma.

d : Epaisseur de la couche.

E_g : Gap optique.

E_u : Energie d'Urbach

α : Coefficient d'absorption.

T : Transmittance.

D : Taille des cristallites.

β : Largeur à mi-hauteur.

θ : L'angle de diffraction.

λ : Longueur d'onde.

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

σ_{ij} : Les Contraintes.

ϵ_{kl} : Les tenseurs de déformation.

C_{ijkl} : Les constantes d'élasticité.

ϵ : Micro-déformation.

DRX : Diffraction des rayons X.

UV-visible : Ultraviolet- visible.

JCPDS : Joint committee on powder diffraction standards.

n : L'ordre de la réfraction.



Introduction générale



Introduction générale

L'oxyde de nickel est un matériau important appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). A cause de ses propriétés intéressantes optiques, magnétiques et électriques et son abondance sur la terre, ce matériau est un candidat important utilisé dans plusieurs domaines scientifiques et industriels. En effet, les couches minces d'oxyde de nickel peuvent être utilisées comme anode dans les piles à combustible à l'oxygène, matière active dans des capteurs chimiques de gaz, et aussi dans d'autres dispositifs optoélectroniques (éléments pour l'affichage des informations, miroirs de réflexion variables,...).

L'objectif principal de ce mémoire est l'étude de l'influence de concentration de dopage en zinc sur les propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Les techniques expérimentales d'analyse mises en œuvre sont la diffraction des rayons X pour les caractérisations structurale et la transmission UV-Vis pour l'étude des propriétés optiques.

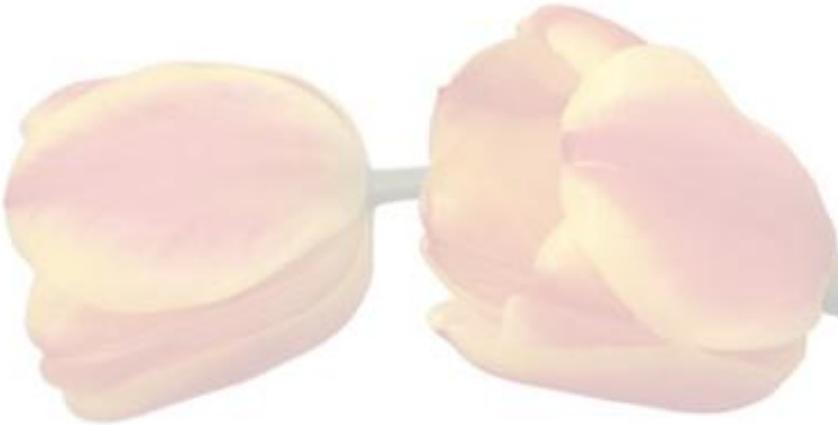
Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer des couches minces de NiO. Parmi ces méthodes d'élaboration nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse pour les nombreux avantages qu'il peut offrir (technique relativement simple et non coûteuse et nous donne des films homogènes).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Le premier chapitre est consacré essentiellement à l'étude bibliographique sur le matériau étudié (NiO) (propriétés structurales, optiques et électriques et ses domaines d'application en couches minces) ainsi que les méthodes d'élaboration des couches minces. Dans le deuxième chapitre, nous avons donné une description de la technique utilisée pour préparer nos films d'oxyde de nickel non dopée et dopés en zinc et les principaux dispositifs mis en œuvre pour déterminer leurs caractéristiques structurales et optiques. Dans le troisième chapitre, nous exposons et discutons en détail les résultats de mesures de différentes propriétés des films déposés. Enfin, on termine notre mémoire par une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats que nous avons obtenus durant ce travail.



Chapitre 01

Généralités et contexte bibliographique



I.1. Oxydes transparents conducteurs

Par définition, un oxyde transparent conducteur est un matériau qui combine à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible [1]. Généralement, Il est bien connu qu'une haute transparence optique (gap optique large) est incompatible avec une conduction électrique élevée. C'est dans ce sens que les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux importants [2]. Parmi ces matériaux TCO nous citons en particulier l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de nickel (NiO).

Grâce à leurs propriétés optiques et électriques intéressantes les TCO ont été utilisés dans des nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [3, 4]. En effet, depuis la dernière décennie, et surtout dans les dernières années, le développement croissant des technologies a permis d'intégrer ces matériaux dans des appareils tels que les écrans plats, les LEDs et les cellules solaires...etc.

Dans les paragraphes suivants nous présenterons principalement quelques techniques largement utilisées pour élaborer des couches minces et des propriétés générales (électroniques, électriques, optiques,...) de l'oxyde de nickel ainsi que quelques applications principales en pratiques des couches minces de ce composé.

I.2. Les couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Par principe, on peut définir une couche mince qu'est une fine pellicule d'un matériau déposé sur porte-matériau appelé "substrat", de telle sorte que son épaisseur est fortement réduite qui s'exprime en nanomètres.

Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne donc une perturbation des propriétés physiques. En effet, un tel petit nombre de couches atomiques possède généralement des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique et l'absorption ou aussi la conductivité électrique peuvent être maîtrisées de manière très précise.

Dans une couche mince, les effets liés aux surfaces limites sont dominants alors que dans l'état massif on néglige très souvent le rôle des limites dans les propriétés. Donc, plus l'épaisseur

sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [5].

I.2.2. Procédure de dépôt des couches minces

Généralement, il existe quatre étapes successives concernant les procédés de déposition et de caractérisation des couches minces qui sont [6](Figure I.1):

- **La source** : constitue le matériau de base pour élaborer la couche mince.
- **Le transport**: qui est réalisé par plusieurs méthodes comme le vide poussé ou les fluides.
- **Le dépôt** : qui est obtenu sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.
- **L'analyse** : consiste à faire des mesures directes des propriétés importantes des films préparés.

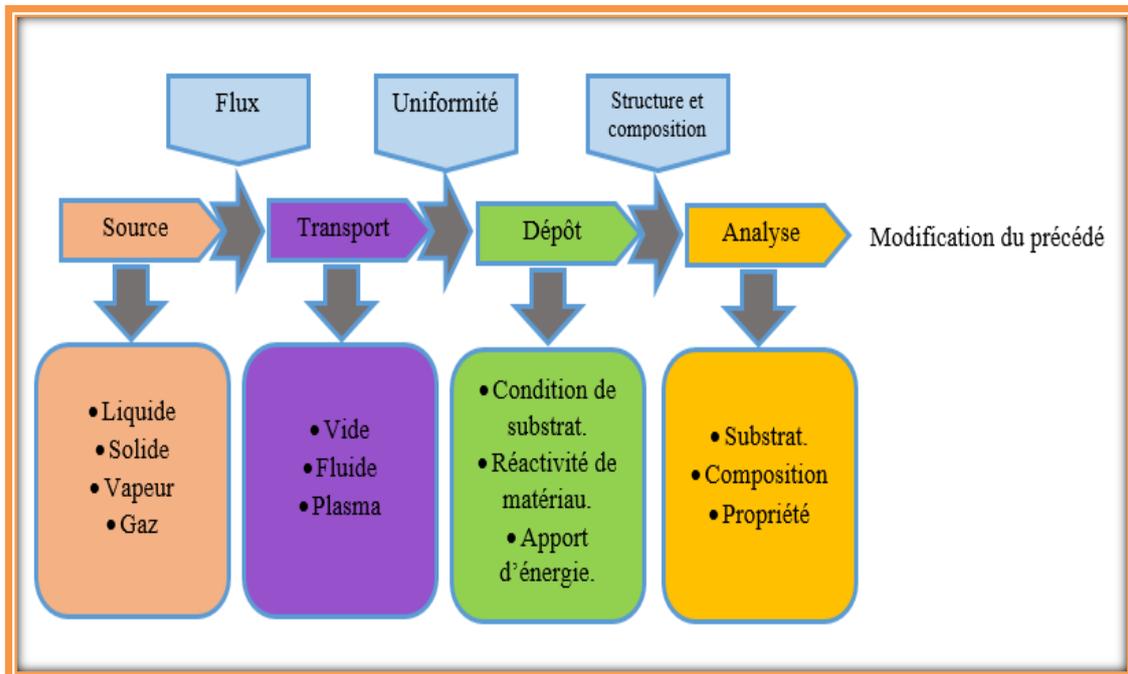


Figure I.1 : Diagramme montre les étapes du procédé de fabrication des couches minces[7].

I.2.3. Mécanisme de formation d'une couche mince

Trois étapes pour former le dépôt, dès les premiers stades de la croissance jusqu'à l'obtention d'une couche continue.

I.2.3.1. La nucléation

Sur la surface du substrat, les îlots formés se croissent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. Lorsque ces îlots atteignent la taille critique correspondant à une énergie libre maximale, ils absorbent d'autres adatoms [8].

I.2.3.2. La coalescence

La croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros est représenté une première étape de coalescence. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique, s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Lorsque la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat sont de même orientation est faible, la coalescence peut former un dépôt poly-cristallin. Dans le cas contraire, il se produit un développement d'une fine couche monocristalline [8].

I.2.3.3. La croissance

Une fois que la coalescence des îlots est terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur (croissance d'épaisseur) après un lent remplissage des canaux vides[8]. On peut classer la croissance de films minces selon les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat en trois catégories [9](Figure I.2):

A) Type îles (Volmer-Weber)

Dans ce mode de croissance (3D ou multicouches), de petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci.

B) Type couche (Frank-van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome - substrat est très forte (2D ou couche par couche), ce qui induit la condensation des espèces ; puis la formation d'une monocouche.

C) Type mixte (Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire entre les deux types précédents.

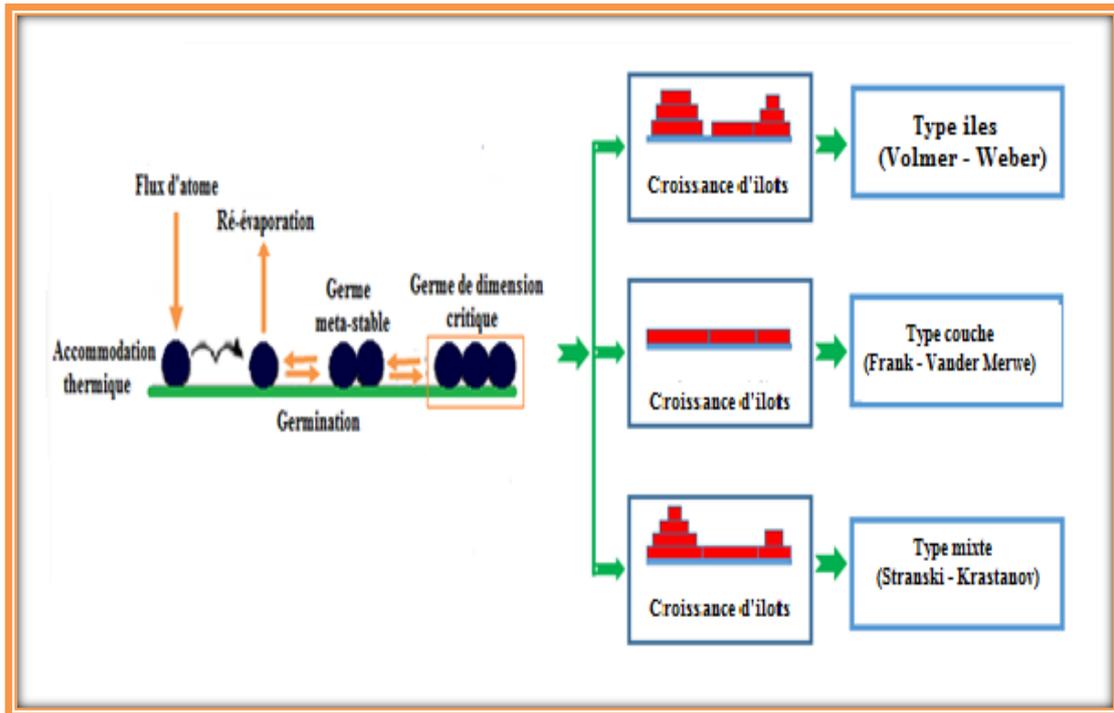


Figure I.2: Mécanisme de formation d'une couche mince [10, 11].

I.3. Techniques de dépôt des couches minces

On peut classer les techniques utilisées pour obtenir des couches minces en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.3):

- Les méthodes physiques contiennent les dépôts physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). Les méthodes en milieu vide poussé sont l'évaporation sous vide et l'ablation laser, alors que la méthode qui emploie le milieu plasma est la pulvérisation cathodique.
- Les méthodes chimiques incluent les techniques à solution dite "CVD" (Chemical Vapor Deposition) qui emploient des solutions comme précurseurs (sol-gel, spray pyrolyse et électrodéposition), et les méthodes à dépôt en phase ou en milieu gazeuse (dépôt à vapeur chimique CVD, Laser CVD et Plasma CVD).

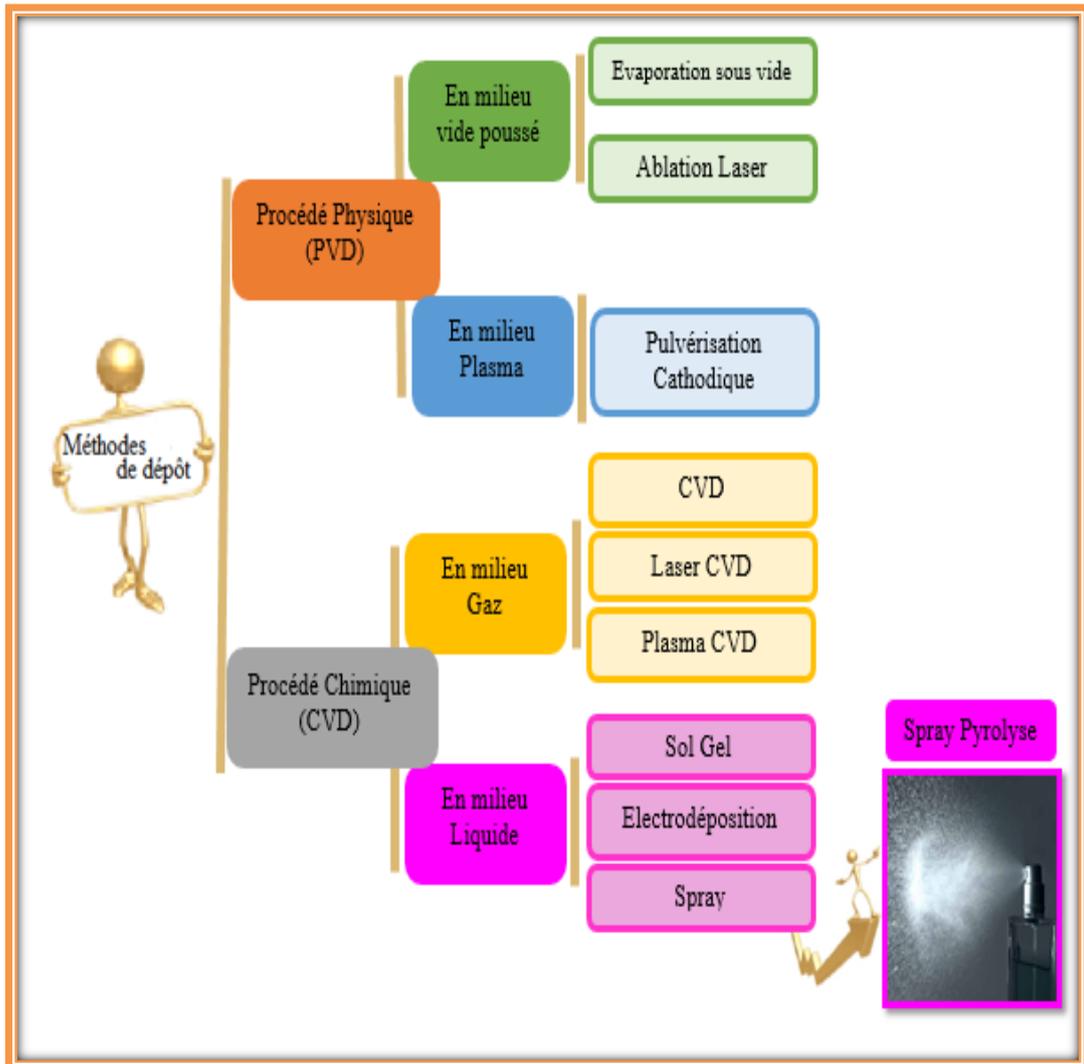


Figure I.3 : Méthodes générales de dépôt des couches minces [12].

I.3.1. Processus physiques

I.3.1.1. Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique simple qui consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion [13]. Les vapeurs du matériau se condensent ensuite sur la surface du substrat pour obtenir le dépôt. Plusieurs méthodes de chauffage à utiliser telles que : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser.

L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (vide secondaire où la pression est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Torr), c'est-à-dire dans un environnement, contenant extrêmement peu de

particules dans le but d'augmenter sa vitesse et pour obtenir des couches non contaminants et de bonne adhérence sur le substrat.

A) Evaporation par effet Joule

La méthode consiste à placer les substances à évaporer dans des nacelles ou creusets métalliques (tungstène, molybdène, ...), qui parcourues par un courant électrique fournissent par effet Joule l'énergie nécessaire à l'évaporation (Figure I.4). L'obtention de dépôt se fait dans une chambre sous vide de l'ordre 10^{-6} à 10^{-7} Torr [14].

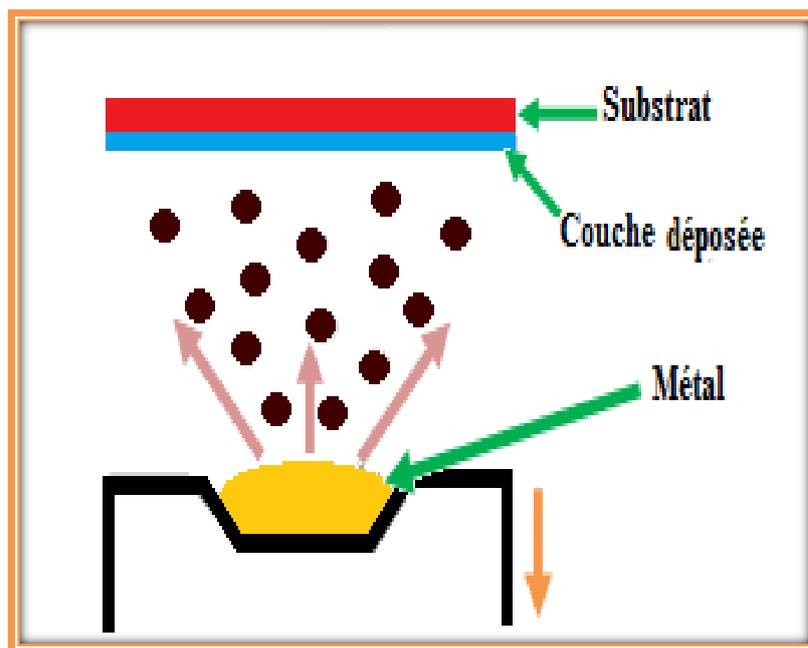


Figure I.4 : Schéma du principe de l'évaporation par effet Joule [15].

B) Evaporation par bombardement électronique

L'évaporation par faisceau d'électrons est une technique qui consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset en graphite refroidi par une circulation d'eau et bombardé par un faisceau des électrons d'énergie comprise entre 1 à 10 keV [16]. Le substrat est placé face au matériau et le dépôt se fait par condensation de la vapeur. L'émission des électrons est effectuée par le chauffage d'un filament en tungstène à haute température (de 2500 °C à 2800 °C). Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser passer le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.

I.3.1.2. Ablation laser

Cette méthode consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible constituée du matériau à déposer (Figure I.5). L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible (par pulvérisation, évaporation) qui se dépose ensuite sur un substrat placé devant la cible. Le processus de dépôt par ablation laser se fait donc selon les étapes suivantes [17]:

- Interaction de la radiation avec la cible.
- Dynamique des matériaux ayant subi l'ablation.
- Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat.
- Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.

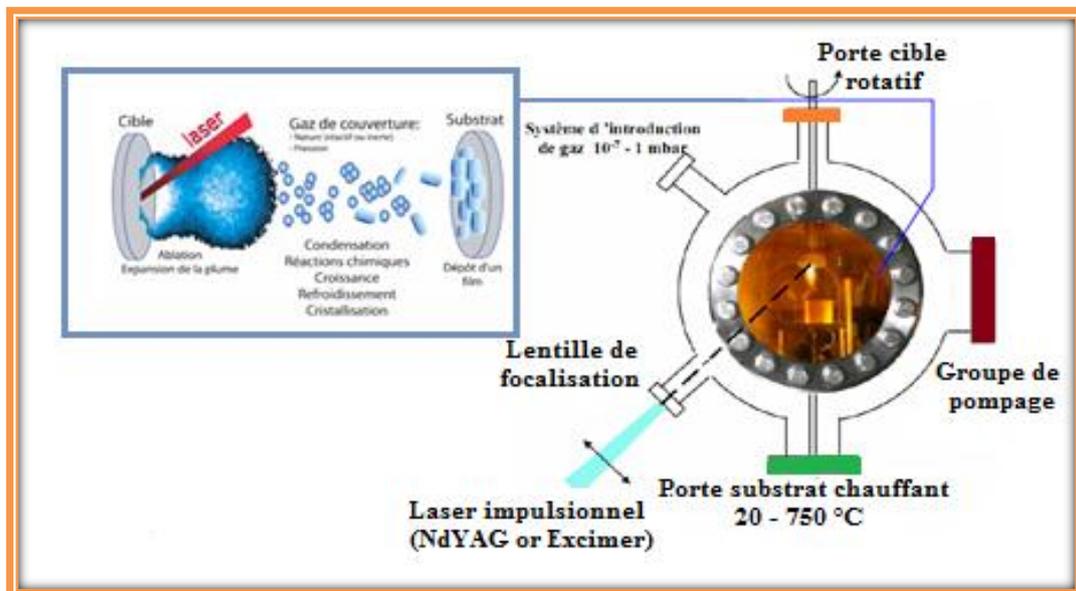


Figure I.5 : Principe de l'ablation laser [18].

I.3.1.3. Pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique (« sputtering » en anglais) consiste à bombarder la surface de la cible qui représente le matériau à déposer (cathode) par des ions non réactifs créés dans le plasma (généralement des ions d'argon Ar^+). L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre $\approx 10^{-6}$ Torr [19]. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les atomes arrachés se

condensent sur un substrat porté à haute température pour former la couche (Figure I.6). Cette technique permet d'obtenir des couches minces stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Plusieurs types de pulvérisation cathodique ont été utilisés :

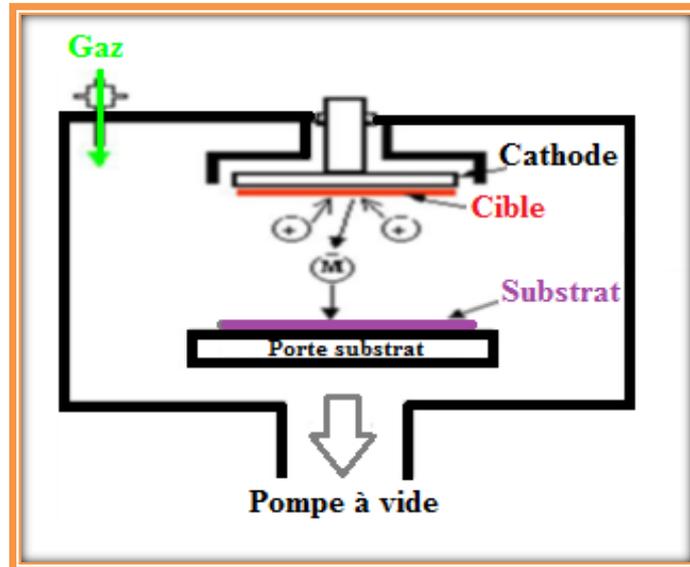


Figure I.6 : Principe de la pulvérisation cathodique [20].

A) La pulvérisation cathodique de type diode (DC)

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma (Figure I.7). La tension appliquée entre les électrodes dans ce mode est continue. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Les atomes pulvérisés se condensent sur le substrat et on obtient donc le dépôt. Le procédé diode DC permet de déposer tous les matériaux conducteurs (métaux, alliages) [21].

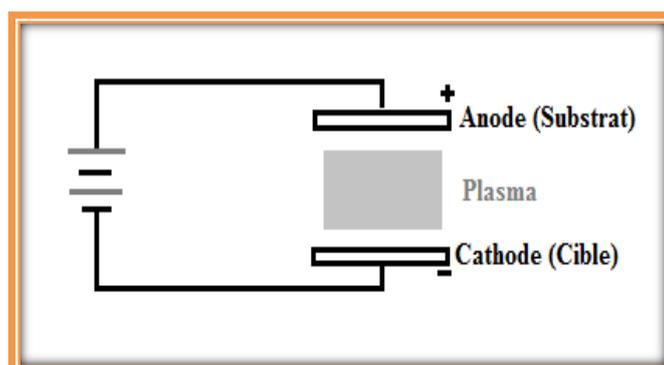


Figure I.7: Le système de pulvérisation de type diode [21].

B) La pulvérisation radiofréquence (RF)

La pulvérisation radiofréquence a été développée et utilisée spécialement pour déposer des films isolants (diélectriques). En effet, il faut appliquer une valeur de tension de l'ordre de 1000 volts pour déposer un film par la pulvérisation DC d'une cible isolante et ceci est irréalisable [22]. On contourne ce problème en utilisant la pulvérisation radiofréquence (Figure I.8). En effet, la tension appliquée aux bornes des électrodes est un signal alternatif, le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent.

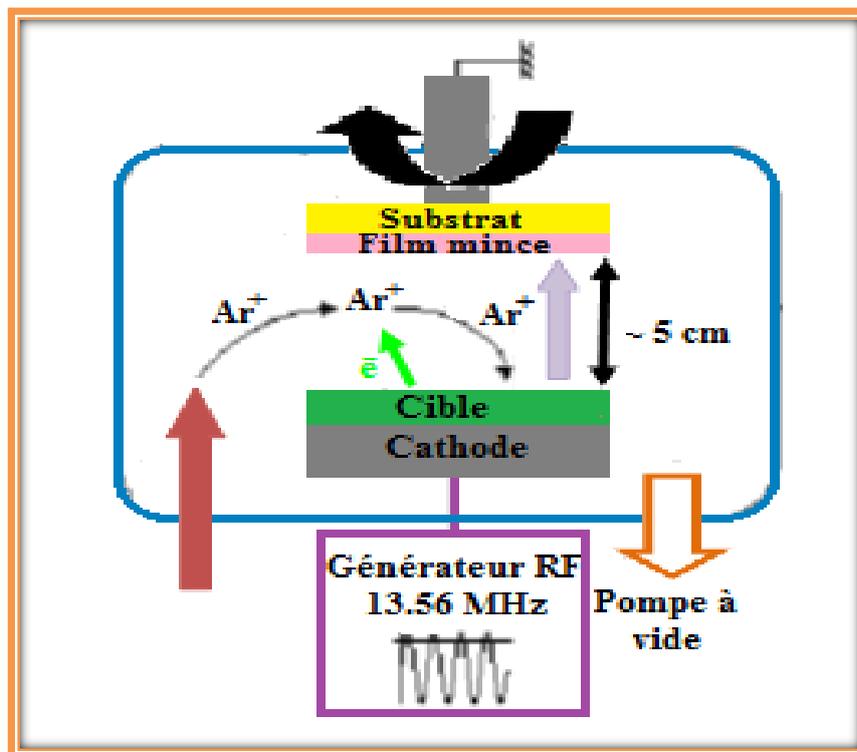


Figure I.8 : Pulvérisation radiofréquence [23].

C) La pulvérisation cathodique triode

Pour faciliter l'alimentation du plasma en électrons additionnels, on peut ajouter un filament chaud jouant le rôle d'une cathode (3^e électrode pour le plasma). En appliquant une polarisation négative au fil par rapport au plasma, on éjecte les électrons émis thermiquement par celui-ci. Il faut maintenir cette tension aussi faible que possible pour limiter la pulvérisation du filament (ce qui correspond environ de 10 à 50V) [24]. Cette technique appelée pulvérisation cathodique triode ou PCT permet d'obtenir des vitesses de dépôt élevées (Figure I.9).

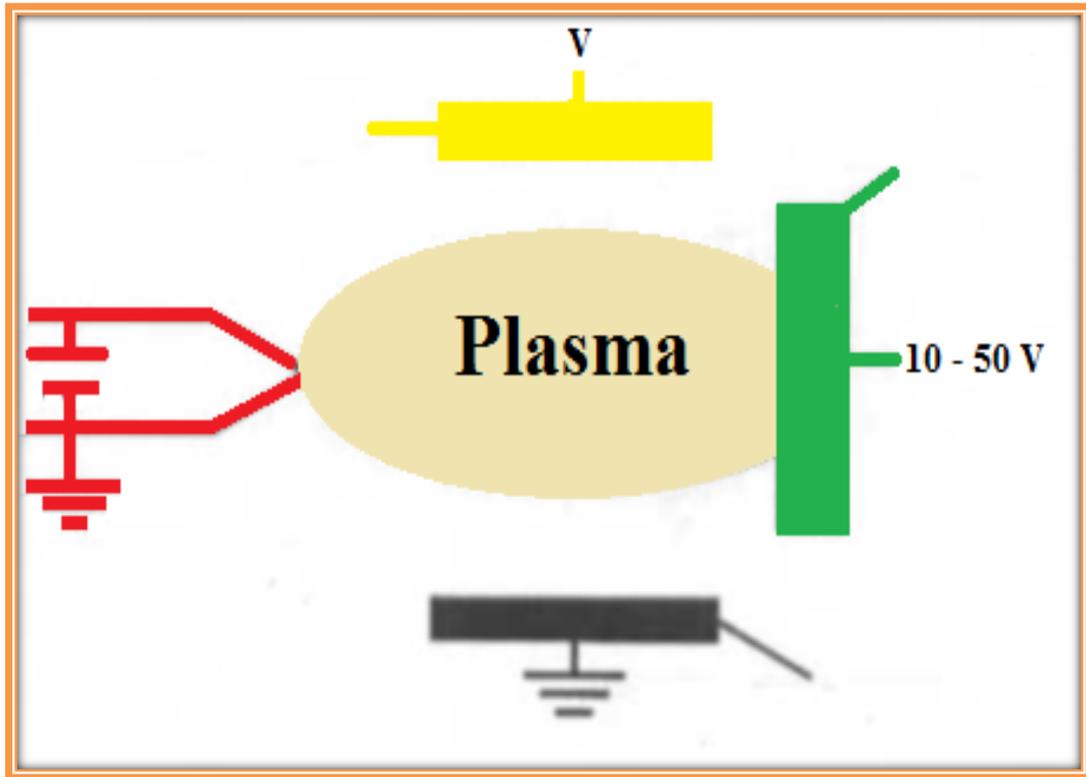


Figure I.9 : Schéma de principe du système triode [24].

D) La pulvérisation cathodique magnétron

La base de ce type de pulvérisation est habituellement des magnétrons qui utilisent des champs électriques et magnétiques forts par le placement des aimants derrière la cible. Dans ce cas, il se produit devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible et donc il est perpendiculaire au champ électrique [25]. Dans cet espace, Les électrons suivent des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ magnétique subissant plus de collisions ionisantes avec les éléments neutres gazeux (augmentation de la concentration ionique) près de la surface de cible (Figure I.10). Ceci conduit à une augmentation de la vitesse de pulvérisation et par conséquent une vitesse de dépôt plus élevée.

D'autre part, il est possible de maintenir la décharge (plasma) à plus basse pression, ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. L'inconvénient de cette pulvérisation cathodique magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible.

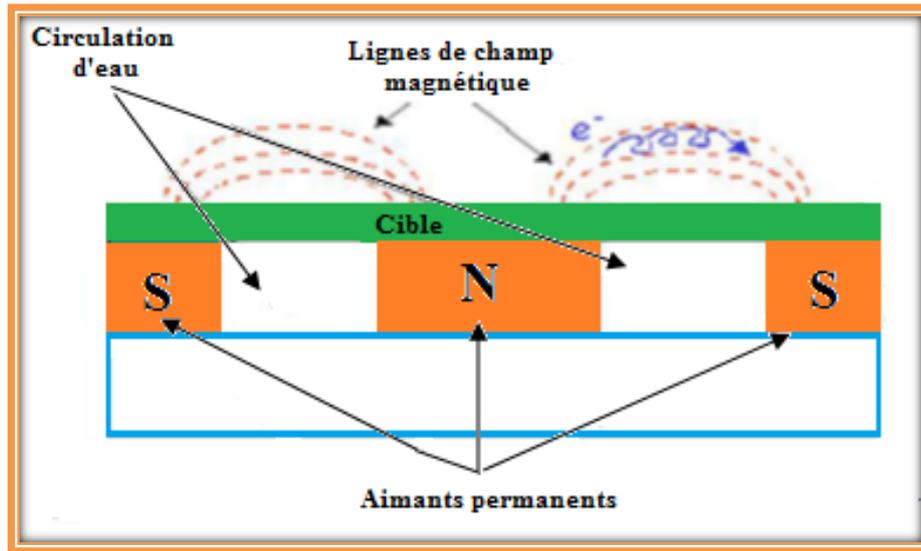


Figure I.10 : Principe de la cathode à effet magnétron [26].

I.3.2. Processus chimique

I.3.2.1. CVD

Le principe général des couches minces par CVD est de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former une couche déposée sur un substrat chauffé. Dans cette technique, la température du substrat joue un rôle important pour activer la réaction et la diffusion des atomes sur la surface du substrat afin de former un dépôt dense et a moins de défauts. Le chauffage du substrat peut être réalisé par [27]:

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat.
- Chauffage par induction haute fréquence.
- Chauffage par radiation thermique.

I.3.2.2. Laser CVD (LCVD)

La CVD assistée par laser (LCVD) est un procédé permettant de déposer différents types des matériaux. Dans cette méthode de dépôt, le laser est utilisé pour chauffer localement une petite zone du substrat à la température nécessaire pour réaliser le dépôt. Le dépôt chimique en phase vapeur se fait alors à l'interface gaz-substrat. Lorsque la température augmente et que la réaction se produit, une fibre germe au point d'impact du laser et croit dans la direction du rayon laser [28].

I.3.2.3. Plasma CVD (PECVD)

Dans le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD : Plasma-Enhanced CVD), le plasma est généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radiofréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement.

Parmi les avantages du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses ($< 300\text{ °C}$), ainsi que les vitesses de dépôt obtenues sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile à cause de l'utilisation de substrat à basse température, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes [29].

I.3.2.4. Sol Gel

Cette technique a été utilisée aussi actuellement pour préparer des couches minces de type oxyde métallique tel que les céramiques. Le principe général de cette méthode correspondant à l'abréviation de « solution-gélification » est comme suit : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. On peut résumer le processus sol-gel en trois étapes principales:

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique.

Deux méthodes différentes pour obtenir ce type de dépôt:

A) La méthode de trempage -tirage ou "Dip coating"

C'est un procédé largement utilisé. Le principe de cette méthode consiste à plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur et ensuite à le retirer [30] (Figure I.11). Après chaque trempage, le substrat est séché puis recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène. Ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches cristallisées.

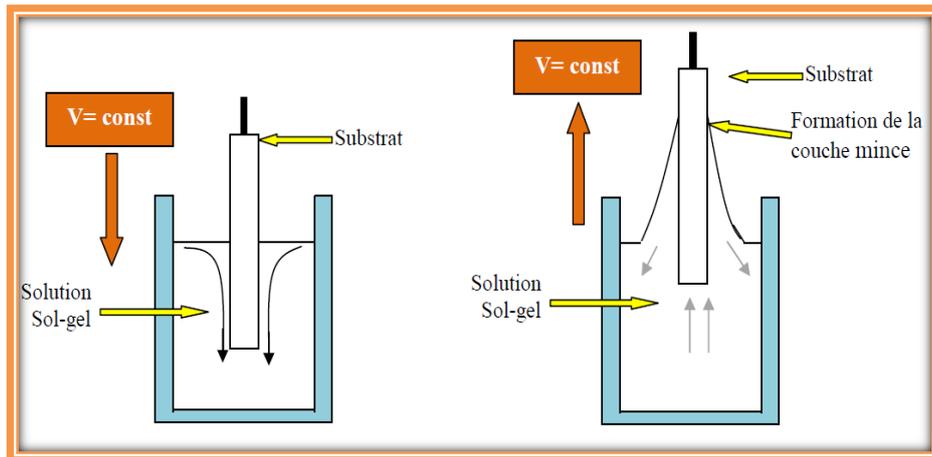


Figure I.11 : Principe de préparation de film mince par la méthode de trempage [31].

B) La méthode de tournette ou "Spin coating"

La méthode est basée sur le même principe que la méthode précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à goutte sur un substrat en rotation sur un support [32]. L'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (Figure I.12).

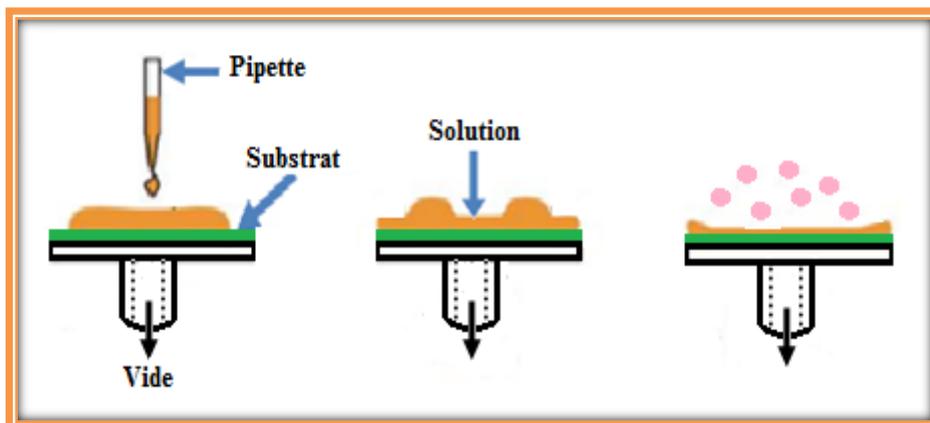


Figure I.12 : Principe de préparation de film mince par la méthode de tournette.

I.3.2.5. Spray pyrolyse

La technique de spray pyrolyse a été utilisée pour élaborer nos couches minces (deuxième chapitre). Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution, contenant les éléments à déposer pour former le dépôt, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou dans l'alcool. La solution est pulvérisée par un atomiseur en fines gouttelettes, sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après l'évaporation des produits volatils de la réaction. Parmi les avantages de cette technique on peut citer [33,34]:

- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- La rapidité et la simplicité de sa mise œuvre.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

La température du substrat est parmi les conditions d'élaboration qui joue un rôle important sur la formation des dépôts et elle influe donc sur leurs différentes propriétés (électriques, optiques,...). La figure I.13 montre que plusieurs processus peuvent se produire selon le domaine de température utilisé [35, 36] :

Processus I: Les gouttes de la solution 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. 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.

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

poroux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

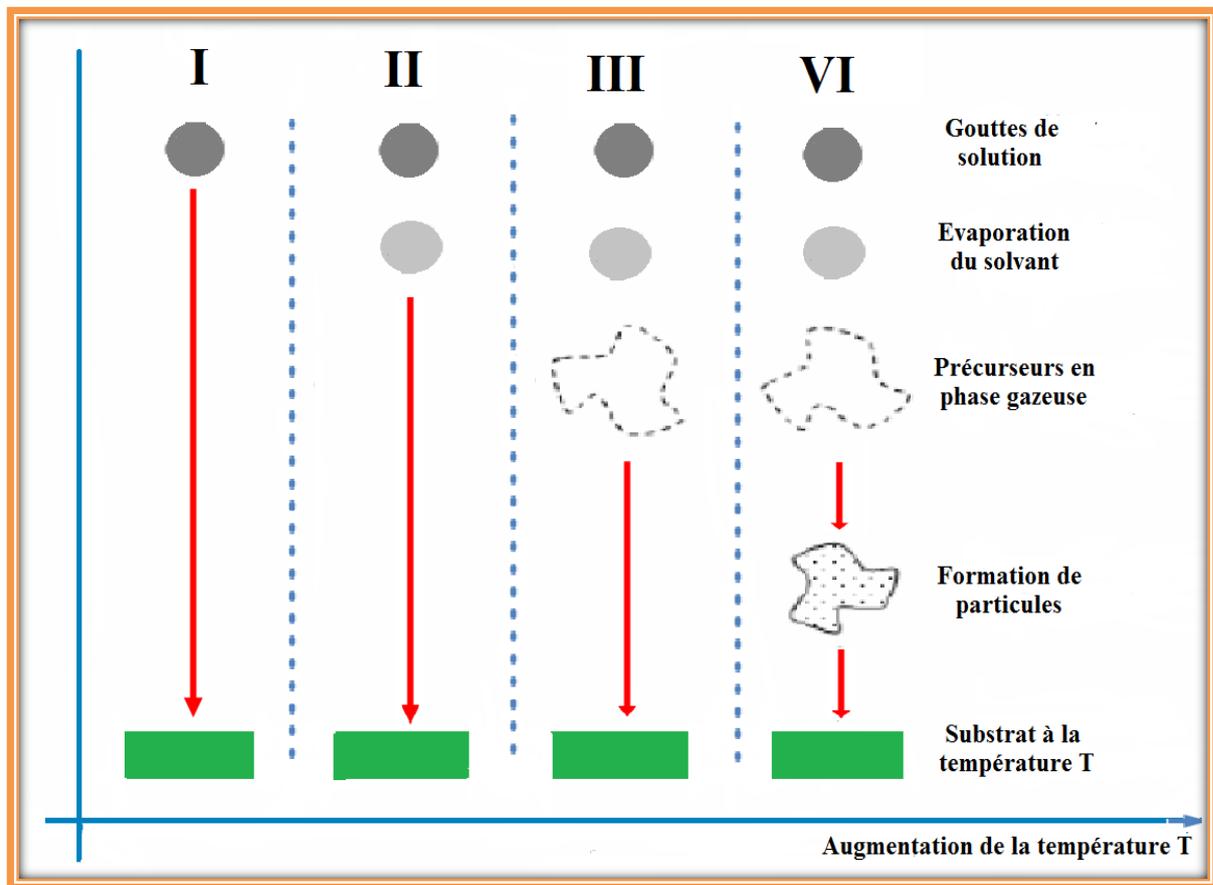


Figure I.13 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray pyrolytique selon la température de dépôt [35, 36].

La solution du précurseur est aussi un paramètre important pour les dépôts élaborés par la technique de spray pyrolyse. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel et les additifs qui caractérisent la solution du précurseur influent sur la structure et les propriétés des films déposés. En effet, plusieurs auteurs ont montré que les propriétés physiques (structurales, optiques et électriques) des dépôts de NiO ont été modifiées par le changement de la concentration de la solution, le taux de dopage, ... [37- 40].

I.3.2.6. Electrodeposition

C'est une technique concernant les corps liquides. En effet, le dépôt est réalisé sur un substrat conducteur, qui représente la cathode, à partir d'un bain d'électrolyse contenant les éléments constituant le dépôt sous formes de sels.

Le principe général de formation du dépôt est que les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique et lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées et obtient finalement le dépôt.

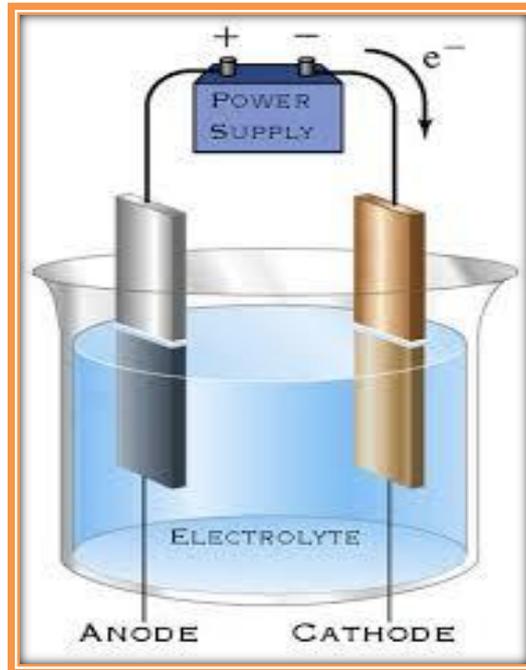


Figure I.14 : Schéma représentatif le dépôt par électrodeposition.

I.4. Propriétés générales de NiO

I.4.1. Propriétés cristallographiques et structurales

L'oxyde de nickel se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl [41] (Figure I.15). Son paramètre de maille est l'ordre de $4,17 \text{ \AA}$, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique. Cette structure cubique est composée de deux sous réseaux similaires A (sous réseau de l'anion (O^{2-})) et B (sous réseau de cation (Ni^{2+})) qui ont une structure cubique à face centré (CFC) et de telle sorte que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et inversement. Les rayons ioniques : $R(Ni^{2+})=0,72 \text{ \AA}$ et $R(O^{2-})=1,40 \text{ \AA}$ [34, 42]. Le plan (100) (plan mixte), est composé de 50 % de Ni et de 50 % d'O et il est non-polaire, donc stable. Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire donc instable [43].

Tableau I.1 : Quelques propriétés cristallographique d'oxyde de nickel [44].

Paramètre cristallin a (Å)	4,177
Coordination (z)	4
Densité volumique (g/cm ³)	6,67 – 6,72

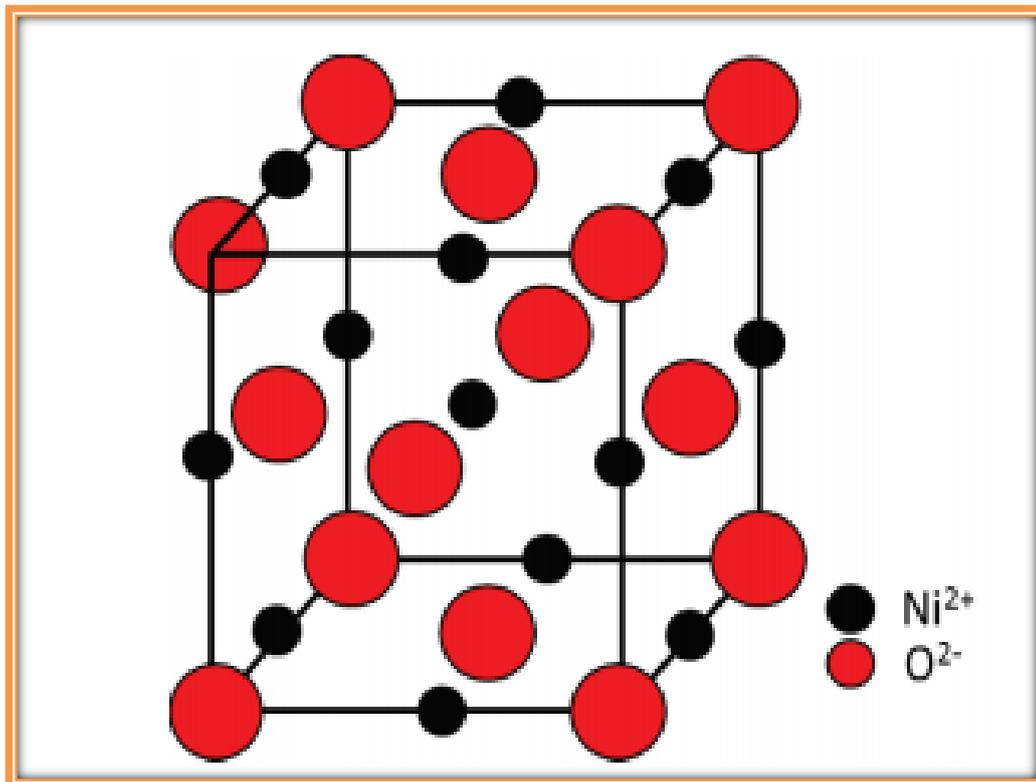
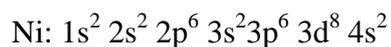
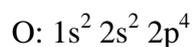


Figure I.15 : Structure cristallographique d'oxyde de nickel[45].

I.4.2. Propriétés électroniques

Les structures électroniques de l'oxygène et du nickel sont :



On présente sur la figure I.16 la structure de bande de NiO. La propriété magnétique de ce composé est due à l'existence de la bande d. La bande d peut contenir 10 électrons et sa largeur est de l'ordre de 5 eV. Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d (responsable du magnétisme) est légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4S [46].

L'échange intra-atomique est faible et ceci permet de recouvrir les bandes d majoritaire et minoritaire. De plus, la bande 2p de l'oxygène se mélange (superpose) avec le bas de la bande d majoritaire de sorte que la séparation entre les deux sous-bandes majoritaires disparaît. Cependant, le gap persiste entre les deux sous-bandes d mineures ($\approx 0,4$ eV) et se révèle d'une importance essentielle pour donner une explication de comportement semi-conducteur de NiO [47].

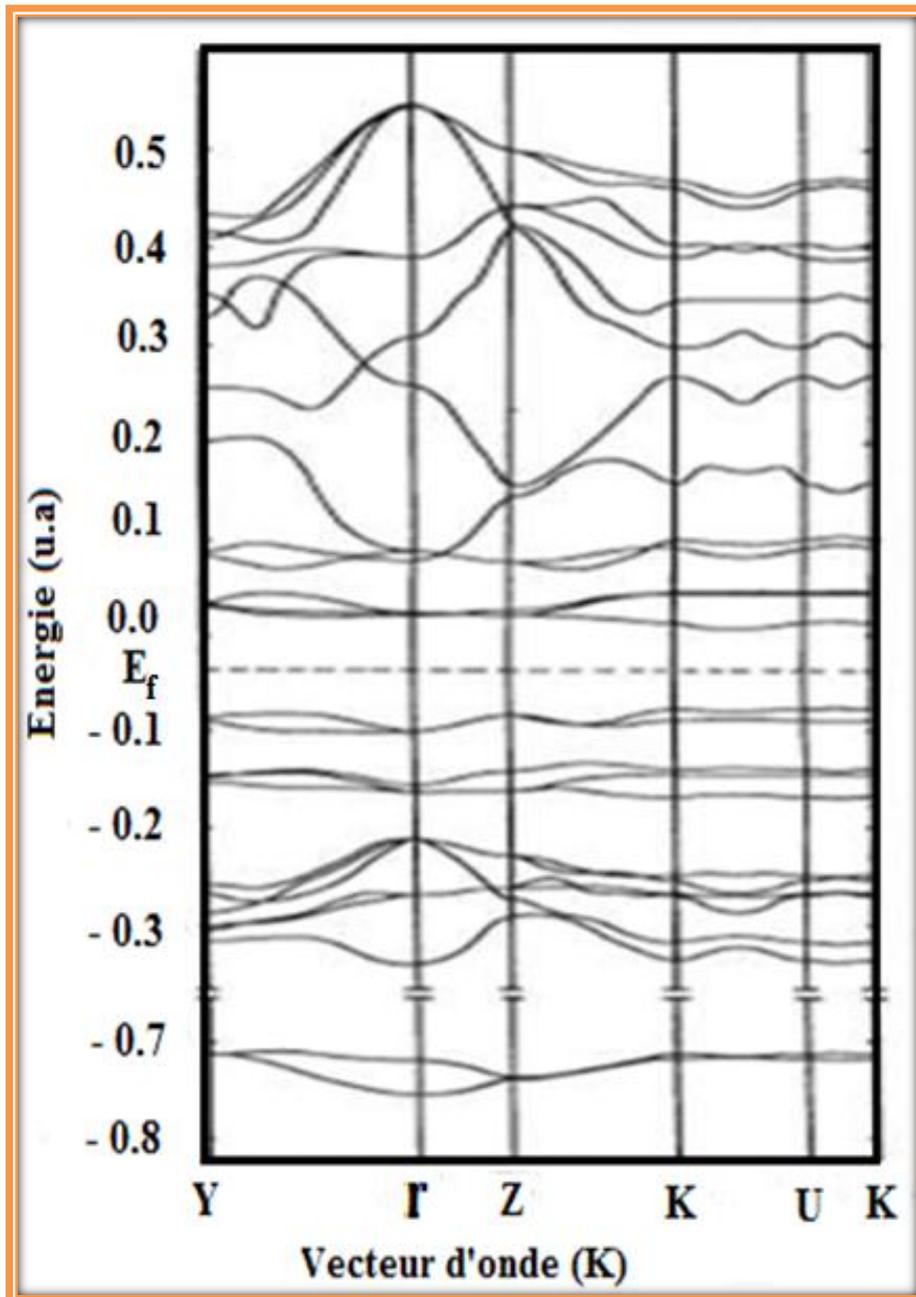


Figure I.16 : Structure des bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie [34, 48].

I.4.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur type p, extrinsèque [48]. La conductivité varie entre $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 500 K et $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 30 K [49]. Le tableau I.2 montre quelques propriétés électriques de ce composé.

Dans les solides cristallins il existe toujours différents types de défauts et la concentration de chaque type dépend de son énergie de formation. Ces défauts influent fortement sur les propriétés optiques et électriques des couches minces. Les défauts présents dans le NiO dépendent de la méthode de croissance et les conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les types des défauts suivants:

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations, ...).
- Défauts plans (joints des grains, ...).

Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [44].

Conductivité σ (Ωcm)⁻¹	0,1 – 1 [48], ≤ 10 [50]
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0,1 – 1
Densités électroniques N (cm^3)	10^{18} – 10^{19}
Constante diélectrique	11,9

I.4.3. Propriétés optiques

Le composé NiO est un matériau de gap optique direct et sa valeur dans le cas général comprise entre 3,6 et 4 eV [51]. La transmittance est variée entre 40% - 80% et l'indice de réfraction est de l'ordre de 2,33 selon les conditions d'élaboration [48]. Dans le tableau suivant on donne quelques propriétés optiques de NiO.

Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques de NiO [52].

Transmittance (%)	40%-80%
Indice de réfraction	2,33
Gap optique (eV)	3,6 – 4

I.5. Dopage en semi - conducteur

Dans les semi-conducteurs intrinsèques (purs), tous les électrons présents dans la bande de conduction sont proviennent par la transition direct de la bande de valence à celle de conduction, et il en résulte que le nombre des électrons (n) est égal à celui des trous (p) (porteurs libres). Le dopage dans un semi-conducteur, qui est l'introduction de certaines impuretés en petites quantités dans le matériau pur, permet d'y modifier le nombre de porteurs libres ($n \neq p$), de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité. Il existe deux types de dopage : le dopage de type N et celui de type P.

I.5.1. Dopage de type N

Le dopage de type N consiste à produire un excès d'électrons porteurs, qui sont négativement chargés, dans le semi-conducteur. Il est appelé semi-conducteur extrinsèques. Afin de simplifier l'explication de ce type de dopage, on prend le cas de dopage du silicium. Dans cet élément, les atomes possèdent quatre électrons de valence, chacun étant lié à un atome Si voisin par une liaison covalente. On inclut un atome ayant cinq électrons de valence, comme ceux de la colonne V de la table périodique (phosphore (P), arsenic (As) ou antimoine (Sb)...). Cet atome incorporé dans le réseau cristallin du Si présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre (Figure I.17). Ce cinquième électron, qui n'est pas un électron de liaison, est faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction. A la température ambiante presque tous ces électrons sont excités. Comme l'excitation de ces électrons ne conduit pas à la formation de trous supplémentaires dans ce matériau, le nombre d'électrons dépasse de loin le nombre de trous. Les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous sont des porteurs minoritaires. A cause que les atomes des impuretés à cinq électrons ont des électrons supplémentaires à « donner », ils sont appelés atomes donneurs.

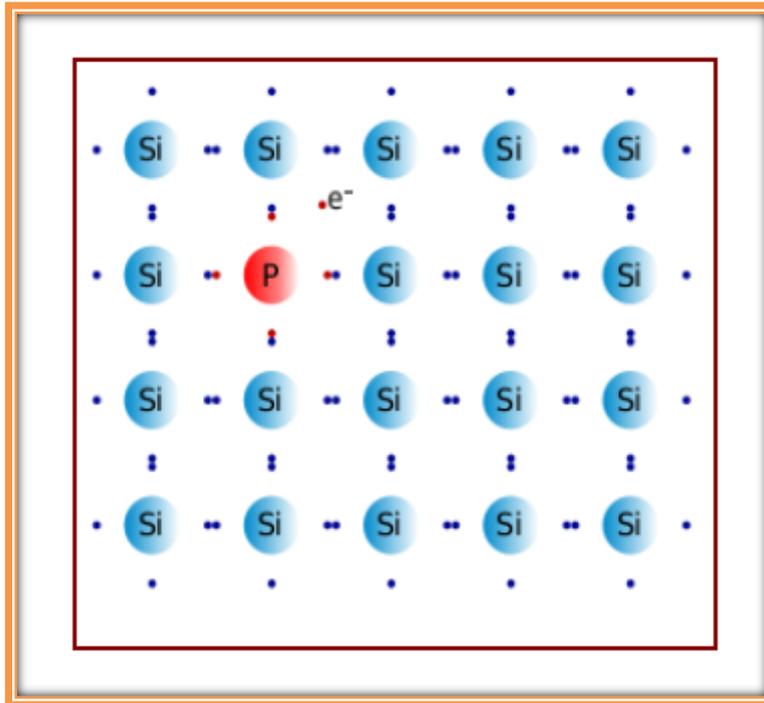


Figure I.17 : Dopage du silicium par du phosphore (semi-conducteur de type N).

Le dopage de type N provoque l'apparition de nouveaux niveaux donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence (Figure I.18). En effet, l'introduction de ces atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi l'énergie nécessaire pour que les électrons passent à la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

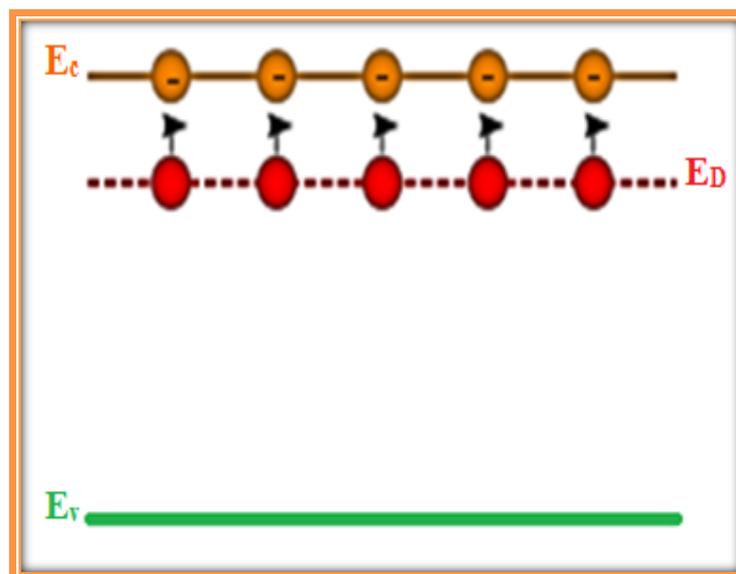


Figure I.18 : Niveaux des donneurs E_D .

I.5.2. Dopage de type P

Le dopage de type P consiste à augmenter la densité en trous dans le semi-conducteur (semi-conducteur extrinsèque). Pour le faire, on inclut un certain nombre d'atomes pauvres en électrons dans le semi-conducteur afin de créer un excès de trous. Dans l'exemple du silicium, on ajoute un atome trivalent (colonne III du tableau périodique : bore, gallium, aluminium, indium,...). Cet atome ajouté n'ayant que trois électrons de valence, il ne peut créer que trois liaisons covalentes avec ses quatre voisins (Si) créant ainsi un trou dans la structure, trou qui pourra être rempli par un électron donné par un atome de silicium voisin, déplaçant ainsi le trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type P parce qu'ils contiennent un excès de trous positivement chargés (Figure I.19).

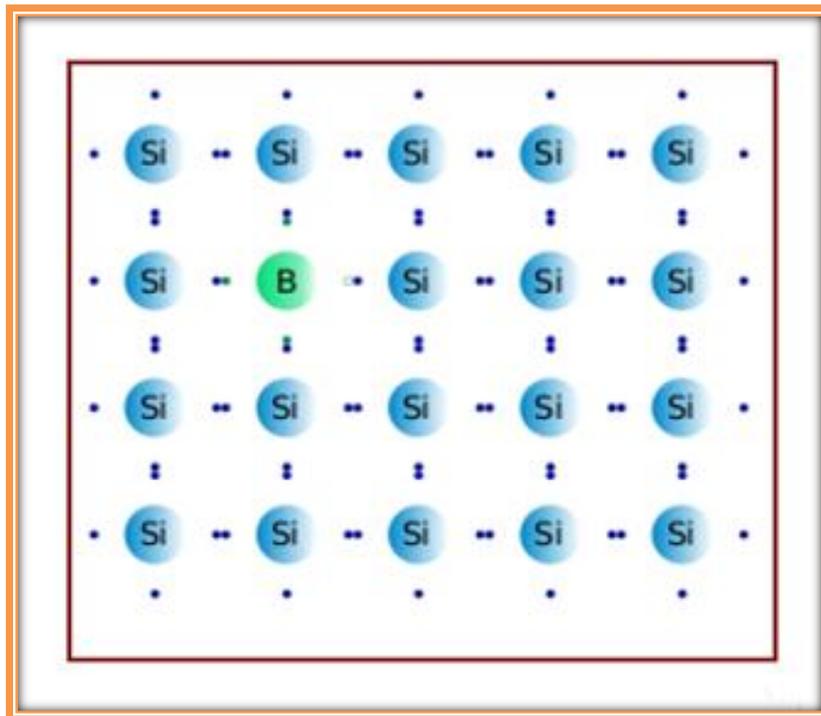


Figure I.19 : Dopage du silicium par du bore (semi-conducteur de type P).

L'introduction des atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence (Figure I.20). L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

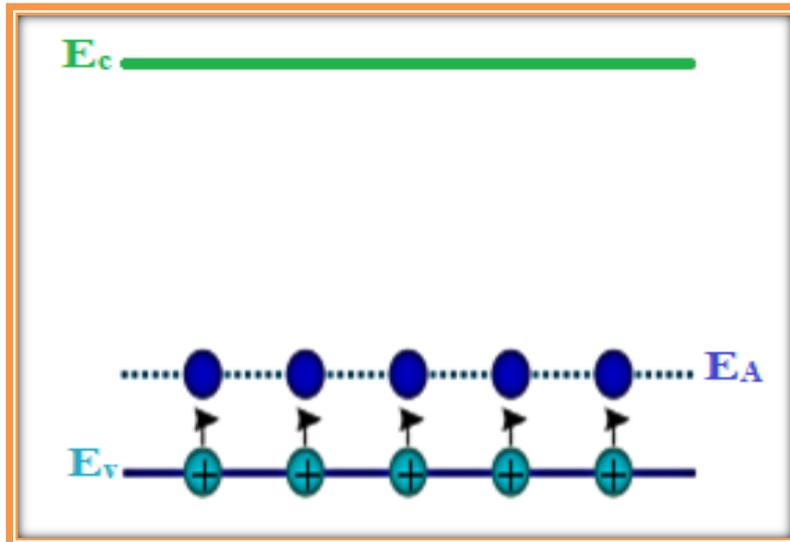


Figure I.20 : Niveaux des accepteurs E_A .

I.6. Applications de NiO en couches minces

L'oxyde de nickel (NiO) est un semi-conducteur antiferromagnétique avec une large bande interdite de 3,6- 4 eV [51]. Ce matériau a une stabilité chimique et thermique [53] qui permet de l'utiliser dans nombreuses applications telle que dans le domaine des fenêtres électro-chromiques [48] (figure I.21) et d'autres applications électroniques et optoélectroniques en couches minces, comme anode dans les piles à combustible à l'oxygène [52, 54], matière active dans des capteurs chimiques de gaz [34, 55], éléments pour l'affichage des informations, miroirs de réflexion variables,...) [34, 54].

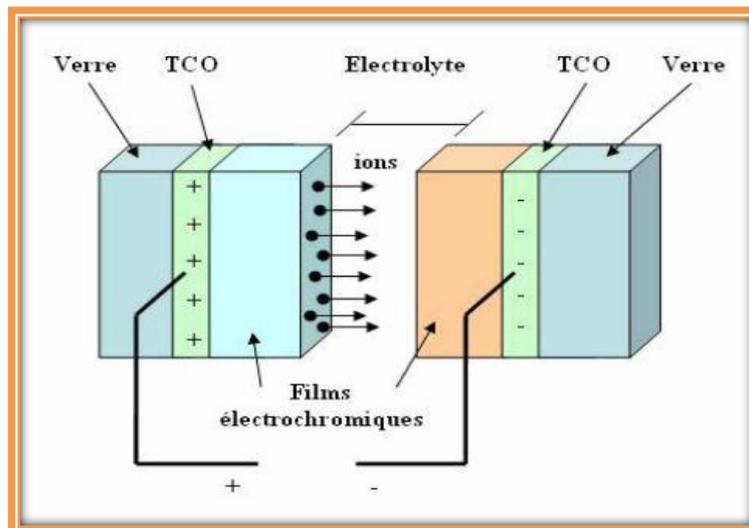


Figure I.21 : Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches du composant [56].



Chapitre 02

Procédure expérimentale et techniques de caractérisation



II.1. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse, qui a été utilisé pour préparer nos couches minces (NiO), est présenté sur la figure II.1. La technique est relativement simple et le dispositif est construit à partir des moyens traditionnels et non coûteux. Les principaux éléments du montage sont :

- Une bouteille cylindrique de verre transparent de volume 20 ml (porte de solution). La solution utilisée est le chlorure de nickel hexahydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) soluté dans l'eau distillée.
- Un porte substrat (plaque chauffante) : c'est un plateau de surface 256 cm^2 , chauffé par effet Joule, dont la température est réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple (50°C et 460°C).

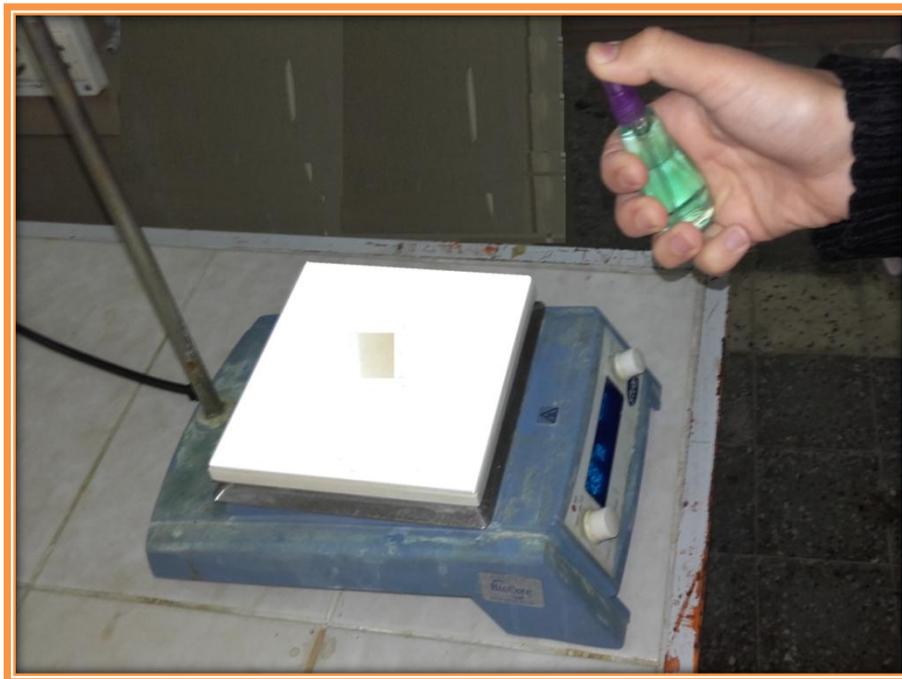


Figure II.1 : Dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir des couches minces (NiO).

II.2. Description de procédure expérimentale

II.2.1. Préparation des substrats

La préparation de la solution de pulvérisation (solution de précurseurs) et celle des substrats sont des étapes nécessaires qui précèdent l'opération d'élaboration des couches minces par spray pyrolyse.

II.2.1.1. Choix du substrat de dépôt

Dans ce travail, les substrats utilisés pour déposer nos couches minces sont des substrats en verre, découpés par un stylo à pointe en diamant (surface $(2.5 \times 1.5) \text{ cm}^2$ et $0,1 \text{ cm}$ d'épaisseur). Le choix du verre comme substrat a été adopté pour les raisons suivantes :

- Sa valeur de dilatation thermique est très proche avec celle de NiO ($\alpha_{\text{(verre)}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{(NiO)}} = 7,93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [52] et ceci peut minimiser les contraintes à l'interface couche – substrat.
- Il s'adapte bien pour la caractérisation optique de nos films.
- Pour des raisons économiques.

II.2.1.2. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats (graisse, poussière,...) est une étape indispensable pour obtenir des dépôts de bonne adhérence et une épaisseur uniforme de la couche. De plus, les surfaces des substrats doivent être ne comportent pas de défauts de planéité (rugosité,...).

Nous avons choisi de nettoyer nos substrats de la manière suivante :

- Nettoyage au savon pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 min.
- Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min.
- Enfin, séchage avec un papier optique.

II.2.2. Préparation des solutions

Dans ce travail, le chlorure de nickel hexahydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est utilisé comme matériau source de Ni que nous avons dissous dans l'eau distillée avec une concentration de $0,1 \text{ mol/l}$. En plus de préparer une couche mince de NiO non dopée, nous avons élaboré une série des couches minces de ce composé dopées en zinc. La source du dopant Zn est l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Après l'agitation magnétique pendant quelques minutes à la température ambiante, la solution devient de couleur verte, transparente et homogène (Figure II.2).



Figure II.2 : La dissolution de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau distillée (solution de précurseurs) après l'agitation magnétique.

II.2.3. Propriétés physico-chimiques de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les tableaux II.1 et II.2 montrent respectivement quelques propriétés physiques et chimiques de chlorure de nickel hexa-hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de l'acétate de zinc di-hydraté ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques de chlorure de nickel hexa-hydraté.

Apparence	Solide cristallin de couleur verte
Formule moléculaire	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	237,66 g/mol
Masse volumique	1,92 g/cm ³
Point de fusion	140 °C
Solubilité	Exemples (Soluble dans l'eau et dans le méthanol)



Figure II.3 : Chlorure de nickel hexa-hydraté.

Tableau II.2 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'acétate de zinc di-hydraté.

Apparence	Solide cristallin de couleur blanche
Formule moléculaire	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	219,49 g/mole
Masse volumique	1,735g/cm ³
Point de fusion	237 °C
Solubilité	Exemples (Soluble dans l'eau et dans le méthanol)



Figure II.4 : Acétate de zinc di-hydraté.

II.2.4. Description de la technique des dépôts

La méthode de spray pyrolyse (ou pyrolyse en spray ou aussi pulvérisation pyrolytique) a été utilisée et développée pour déposer des couches minces de bonnes qualités. Le principe de cette technique consiste à pulvériser mécaniquement une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer (solution des précurseurs chimiques : chlorure de nickel hexahydraté dans notre cas qui est facilement soluble dans l'eau distillée) sur surface du substrat chauffé, qui se sort du bec sous forme de gouttelettes très fines. La pulvérisation de la solution sur la surface du substrat chauffé à une température suffisante permet de décomposer des produits dissous dans la solution et activer les réactions chimiques susceptibles de produire le matériau désiré (NiO) après l'évaporation des éléments en excès. A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on laisse le substrat se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante.

II.2.5. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales de synthèse de nos couches minces NiO sont montrées sur le tableau II.3.

Tableau II.3 : Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de NiO non dopée et dopées en Zn.

Echantillon	Concentration du dopant Zn (% wt)	Molarité de la solution (mol.l ⁻¹)	Distance bec-substrat (cm)	Température du substrat (°C)	Temps de dépôt (min)
1	0	0,1	20	450	5
2	2				
3	4				
4	6				

II.3. Techniques de caractérisation

Nos échantillons ont été caractérisés par la technique de diffraction de rayons X pour l'étude structurale tandis que pour l'étude de leurs propriétés optiques on a utilisé la technique de spectroscopie UV-Visible.

II.3.1. Caractérisation structurale

II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Généralement, l'étude par la diffraction des rayons X permet d'identifier la structure cristalline des phases formées dans le film, d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique et de déterminer les paramètres de maille et la taille approximative des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

A) Principe de l'analyse par DRX

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau (mono ou poly-cristallin), il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux du matériau étudié (Figure II.5). L'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle θ et des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

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

$d_{(hkl)}$: La distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl).

θ :L'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser.

λ :La longueur d'onde du faisceau des rayons X.

n : L'ordre de la réflexion.

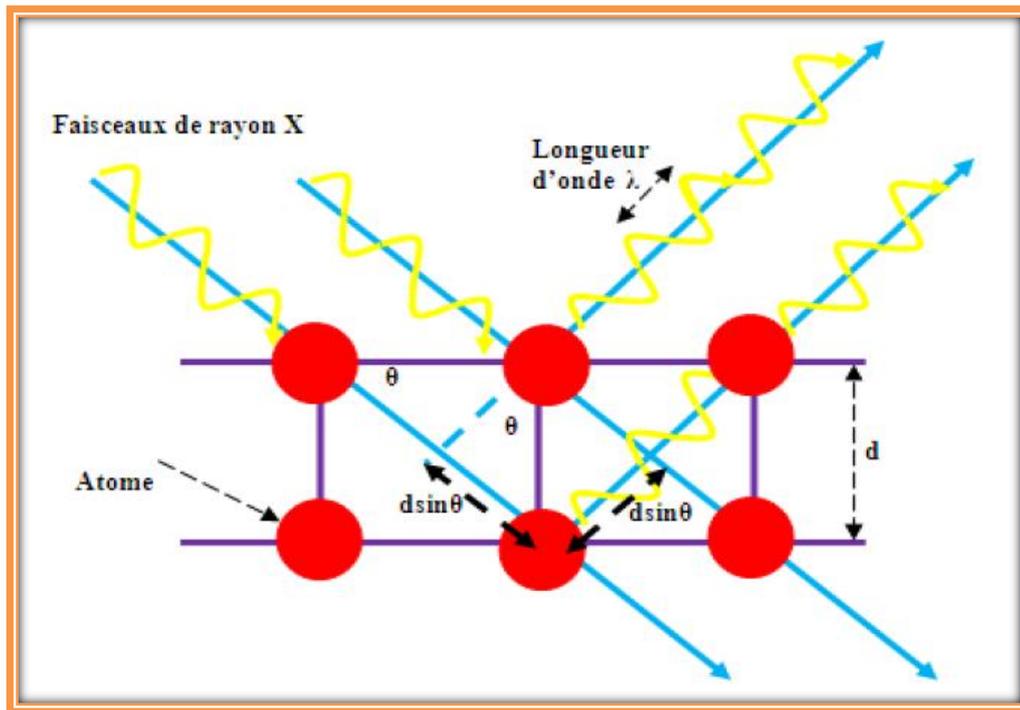


Figure II.5: Principe de la diffraction des rayons X [57].

Dans notre étude, on a utilisé un diffractomètre de type BRUKER-AXS, D8 ADVANCE au Centre de développement des technologies avancés (CDTA) à Alger (Figure II.6). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_{α} , ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 Å.

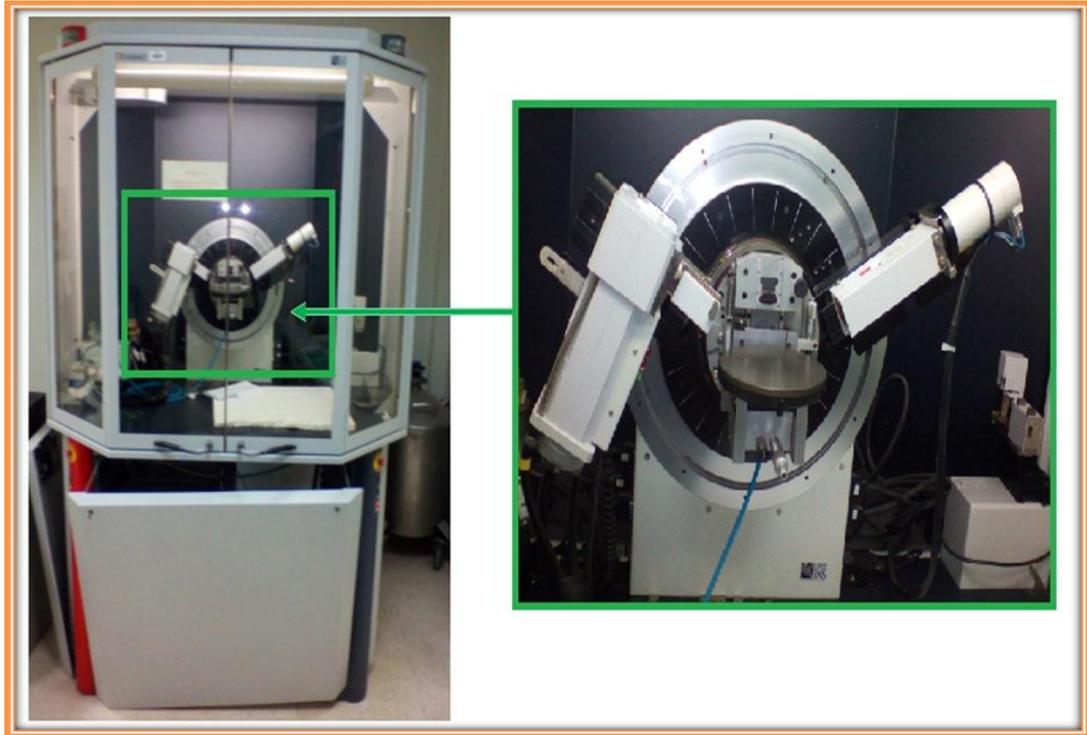


Figure II.6 : Photographie du diffractomètre de rayons X utilisé pour la caractérisation de nos échantillons.

Pour identifier les différents pics de diffraction mesurés de nos couches minces nous avons basé sur la fiche JCPDS N° 04-0835 (voire l'annexe).

B) Détermination du paramètre cristallin

Le paramètre de maille « a » (ou paramètre cristallin) des couches minces (NiO) a été calculé en utilisant la relation [58, 59]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \dots\dots\dots (II.2)$$

d : La distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l).

C) Détermination de la taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites des échantillons a été déterminée à partir des spectres de nos films, et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses, et en se basons sur la formule de Scherrer [60] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (II.3)$$

D: La taille moyenne des cristallites.

λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X.

β : La largeur à mi-hauteur de la raie (ou pic) de diffraction, exprimée en radian (Figure II.7).

θ_{hkl} : L'angle de diffraction (la position du pic de diffraction considéré).

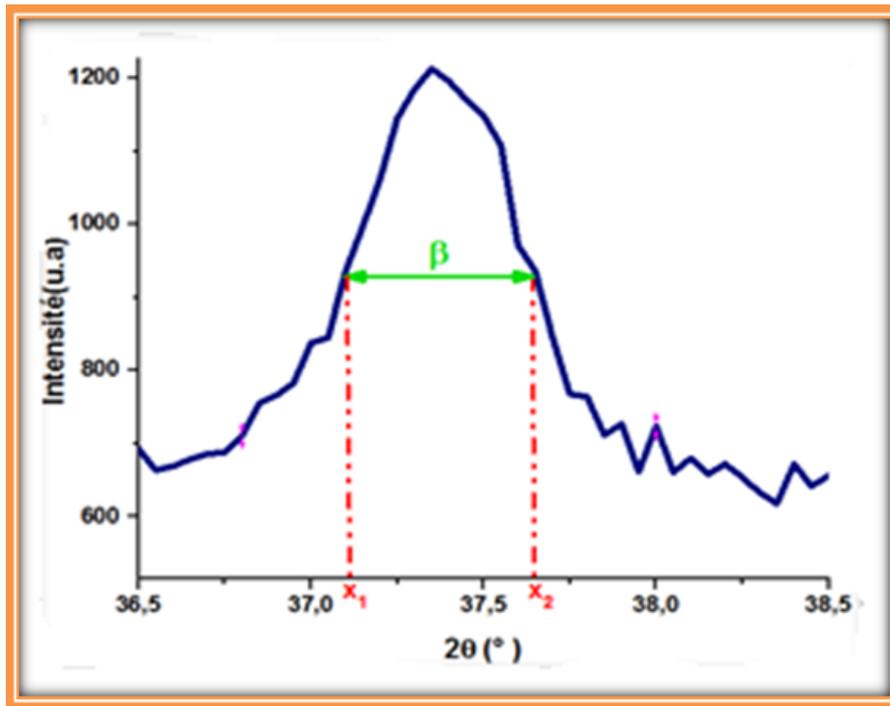


Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X.

D) Détermination des contraintes

Les contraintes sont des forces internes dans la matière. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique) ceci peut varier les distances inter-réticulaires et donc la présence d'un décalage des pics. La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les tenseurs de déformation (ϵ_{kl}), et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la formule suivante (loi de Hooke) [61] :

$$\sigma_{ij} = \epsilon_{kl} \times C_{ijkl} \dots\dots\dots (II.4)$$

Pour le calcul de ces contraintes il faut avoir les valeurs des constantes d'élasticité, mais ces derniers ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de NiO), et

tant que la micro-déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudiées et cela à l'aide de la formule de micro-déformation (ϵ) suivante [36]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots \dots \dots (II.5)$$

β : Largeur à mi-hauteur (en radian).

Le nombre de cristallites (N) par unité de surface a été calculé par la formule suivante [36]:

$$N = \frac{d}{D^3} \dots \dots \dots (II.6)$$

d : L'épaisseur de la couche

D : La taille de cristallite

II.3.2. Caractérisation optique

Comme déjà été indiqué précédemment, l'oxyde de nickel présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications, en particulier en optoélectroniques. L'étude des propriétés optiques des échantillons permet de caractériser un grand nombre de paramètres. En effet, cette étude permet de déterminer l'épaisseur du film et ses caractéristiques optiques telles que le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.

II.3.2.1. Spectroscopie UV- Visible

L'étude des propriétés optiques dans ce travail consiste à déterminer la largeur de la bande interdite (gap optique) et l'énergie d'Urbach de nos échantillons (NiO) préparés par la méthode de spray pyrolyse en exploitant des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. Nous avons utilisé un spectromètre UV- Visible (UV.1601 PC) [c'est une spectrométrie à double faisceau, l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de nickel + verre)] et dont la gamme spectrale s'étend de l'UV-Visible ($\lambda = 200 - 1100$ nm). Le principe de fonctionnement de ce dispositif est représenté sur la (Figure II.8).

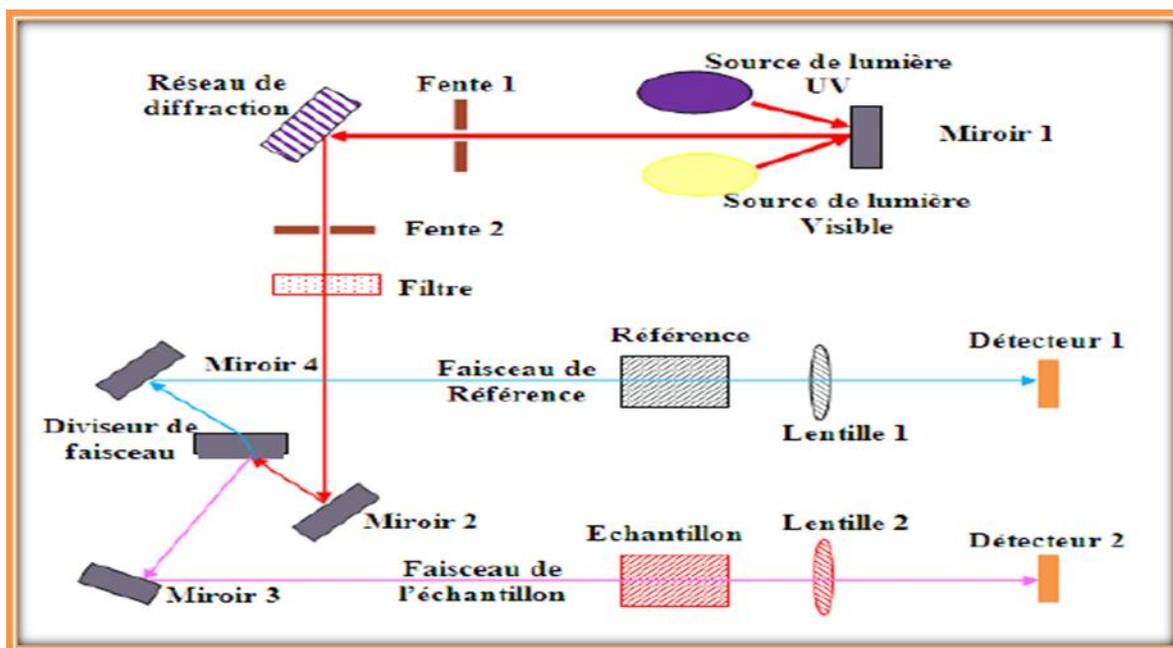


Figure II.8 : Représentation schématique montre le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible [62].

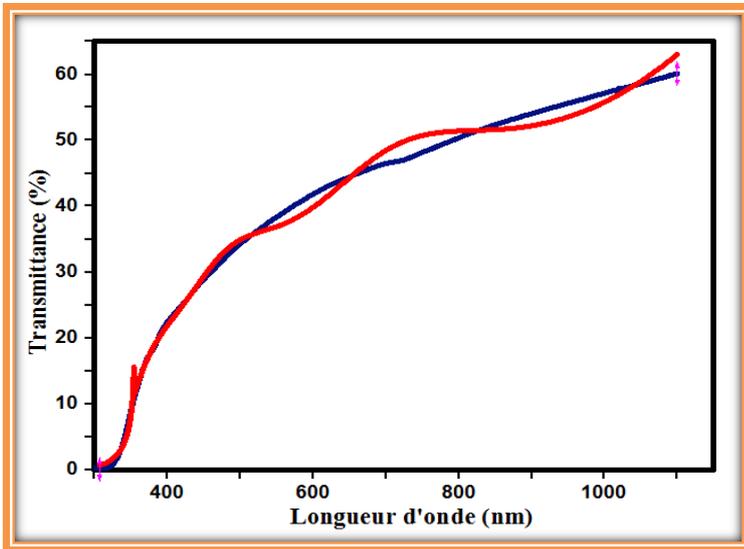


Figure II.9 : Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible utilisé (Laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie .Université Larbi Tébéssi.Tébessa).

A) Mesure de l'épaisseur des couches minces

En ce qui concerne la mesure de l'épaisseur des couches minces on a la déterminer à partir de spectre de la transmittance, à l'aide d'un logiciel [51, 63] qui permet de varier un certain

nombre de paramètres tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction et le gap optique et d'utiliser la méthode des moindres carrés pour ajuster une courbe de transmittance simulée à celle mesurée (Figure II.10).



Paramètre	Valeur
Epaisseur (nm)	354
Indice (n)	2
λ_{Eg} (nm)	354

Figure II.10 : Calcul de l'épaisseur du film NiO à partir de spectre de la transmittance (Couche élaborée à 4% Zn).

B) Détermination du gap optique

Dans les matériaux semi-conducteurs, 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. Le matériau NiO possède un gap direct et dans ce cas l'expression du coefficient d'absorption (α) s'écrit en fonction du gap optique (E_g) sous la forme [64]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (II.7).$$

A : une constante

E_g : la largeur de la bande interdite (ou gap optique exprimé en eV).

$h\nu$: l'énergie d'un photon en eV ($h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)}$).

Ainsi, on peut déterminer la valeur du gap optique (E_g), en extrapolant à $\alpha^2 = 0$ la droite donnant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (Figure II.11).

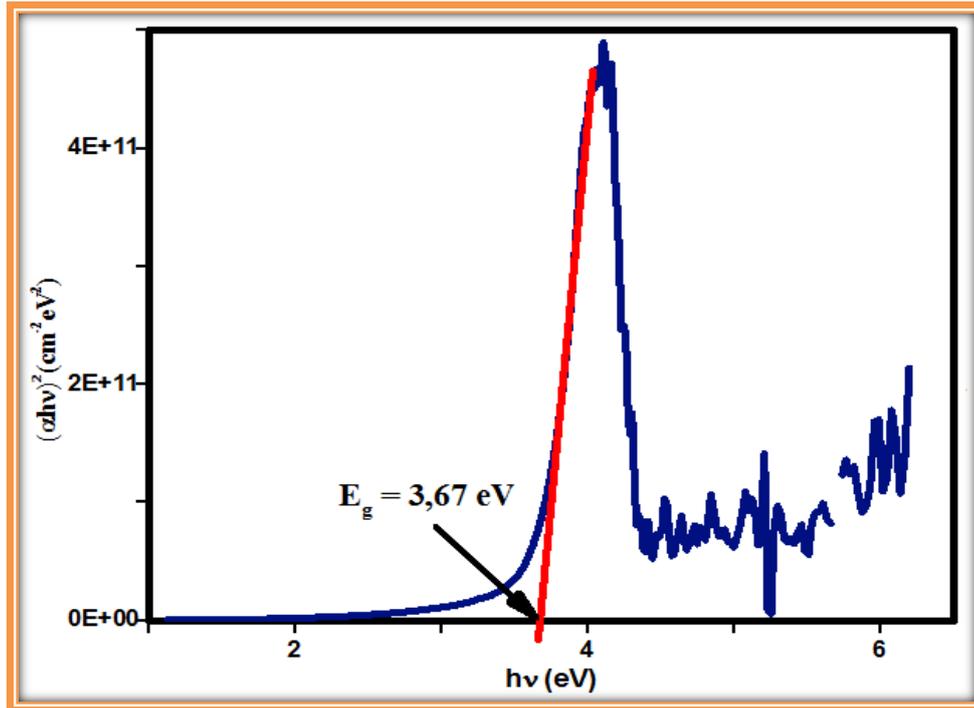


Figure II.11 : Détermination du gap d'énergie d'une couche mince (NiO).

C) Détermination de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine d'étude des propriétés optiques, l'énergie d'Urbach (E_u) est un paramètre important qui caractérise l'état de désordre dans le matériau. Le coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach [65], est donné par l'expression:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots\dots\dots(\text{II.8}).$$

On peut aussi l'écrire sous la forme:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \dots\dots\dots(\text{II.9}).$$

Ainsi, la valeur de E_u peut s'obtenir à partir du traçage de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (Figure II.12).

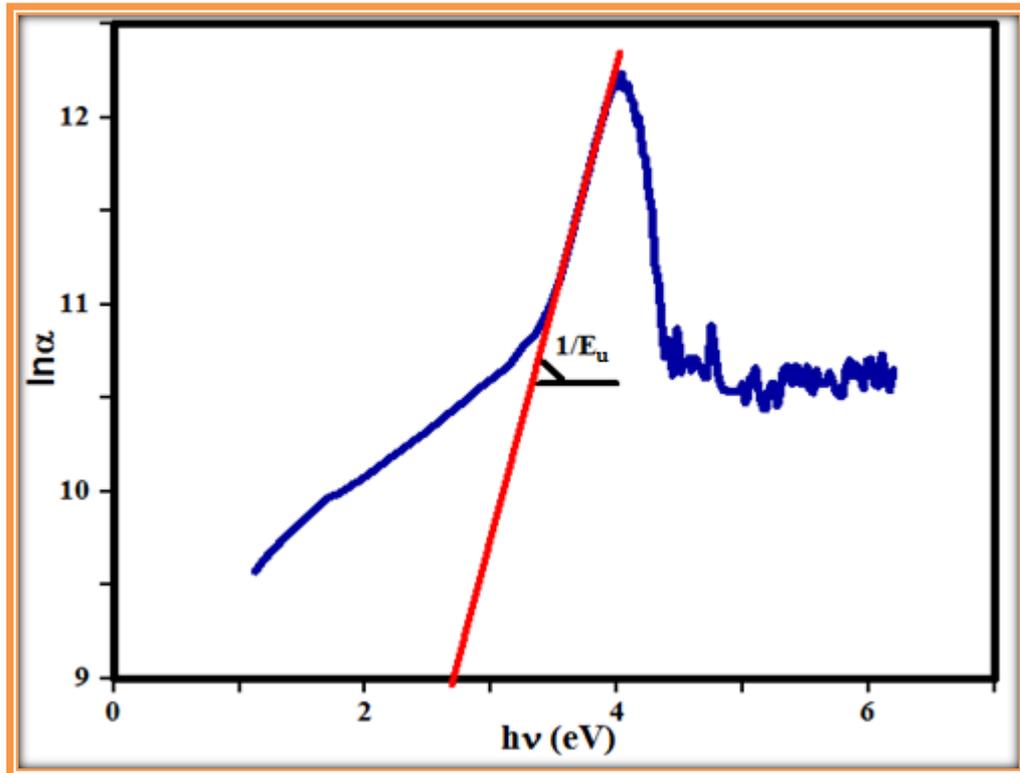
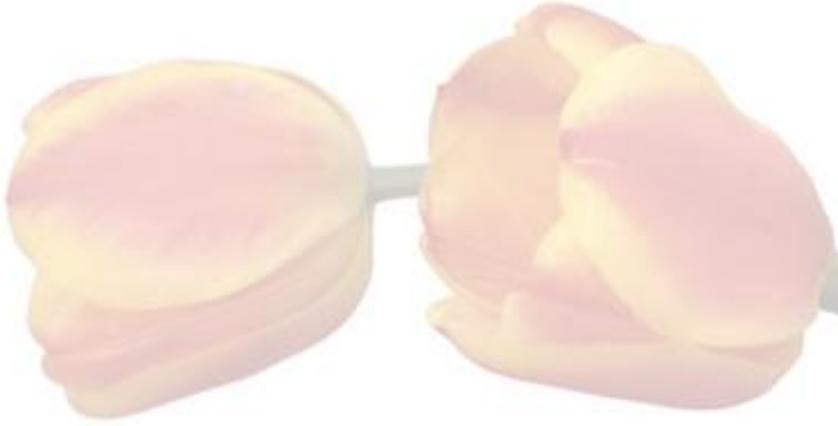


Figure. II.12: Détermination de l'énergie d'Urbach d'une couche mince.



Chapitre 03

Résultats et Discussions



Dans cette partie de ce travail, nous avons exposé nos résultats expérimentaux et les interprétations possibles concernant l'étude de l'effet de dopage de zinc (Zn) sur les variations des propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaborées par spray pyrolyse.

III.1. Propriétés structurales

Pour l'étude des propriétés structurales des couches minces (NiO) on a choisi la méthode de diffraction des rayons X (DRX). En effet, nous avons étudié l'évolution de la structure cristalline des films en fonction du taux de dopage en zinc et de déterminer la taille des cristallites ainsi que l'étude des contraintes.

III.1.1. Structures et orientations

Des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur nos couches minces en utilisant la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ (Cu) = 1,541838 Å. La figure III.1 représente les spectres de diffractions des rayons X des films NiO déposés sur des substrats de verre chauffés à 450 °C pour différents pourcentages de dopage en Zn. A partir des spectres de DRX on peut déterminer l'état des couches minces (cristallin ou amorphe). Les résultats des diffractogrammes montrent que nos échantillons sont poly-cristallins avec différentes orientations. En effet, dans ces diffractogrammes on remarque la présence de plusieurs pics de diffraction [(111), (200), (220) et (331)] ce qui confirme la structure cubique à faces centrées (CFC) des films. Les pics présentant dans les spectres de diffraction des films dopés sont légèrement décalés vers des valeurs inférieures de 2θ (tableau III.1). Ce décalage des pics est résultant de la distorsion dans le réseau cristallin due à l'introduction des dopants dans le réseau (rayon ionique de Zn (R = 0,083 nm) et celui de Ni (R = 0,078 nm) [66,67]. De plus, ce résultat peut être attribué aussi à l'effet des contraintes entre le substrat et le dépôt.

Tableau III.1: Comparaison de la valeur de 2θ des pics des spectres DRX des échantillons en fonction du taux de dopage

Dopage (%wt)	$2\theta_{(111)}$	$2\theta_{(200)}$	$2\theta_{(220)}$	$2\theta_{(331)}$
0	37.40	43.40	63.02	75.59
2	37.39	43.38	62.99	75.51
4	37.37	43.37	62.97	75.50
6	37.35	43.36	62.96	75.49

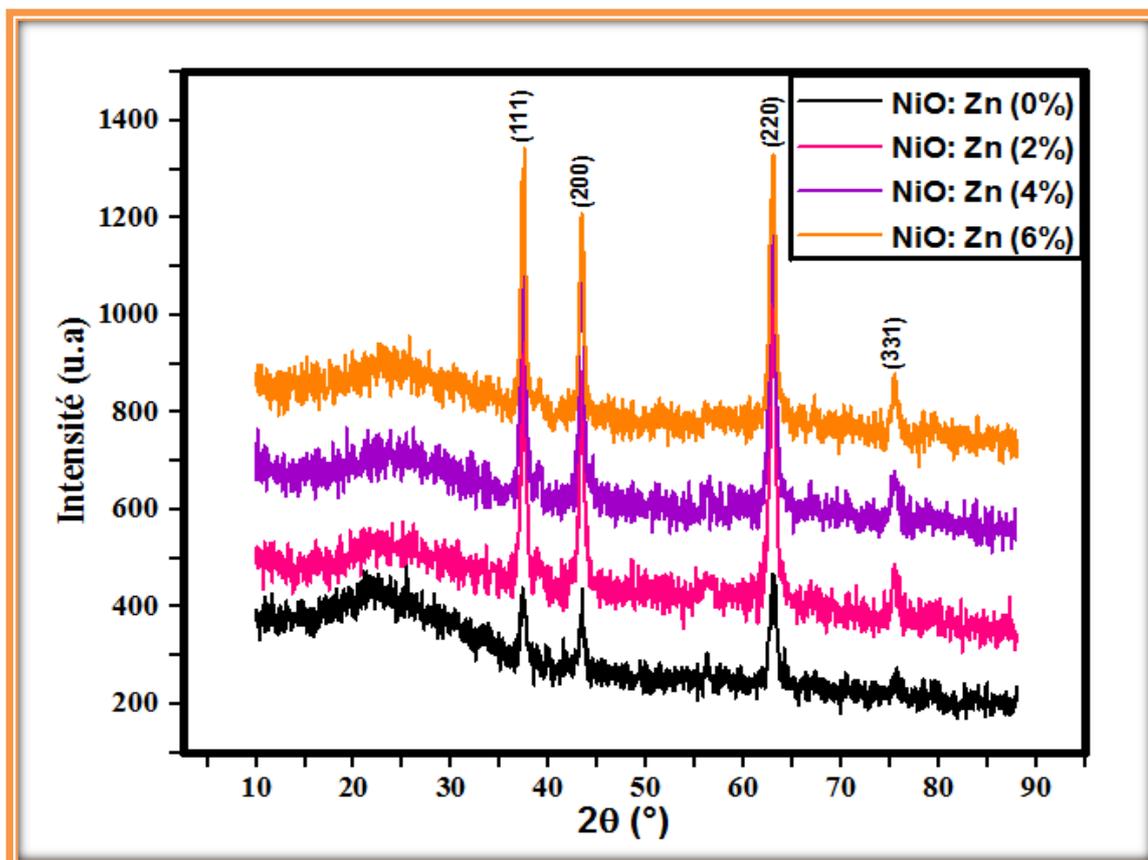


Figure III.1 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de NiO dopées par zinc.

La valeur moyenne calculée du paramètre de maille (a) pour ces échantillons (tableau III.2) est en bon accord avec celle donnée dans la fiche JCPDS N° 04-0835 concernant le composé NiO (voir l'annexe). La légère différence entre nos valeurs calculées du paramètre cristallin et sa valeur théorique (4,1769 Å) est due à l'existence des contraintes entre la couche et le substrat et du fait de dopage. Le comportement de la variation des contraintes (σ_{ij}) est déduit du calcul des valeurs de micro-déformation (ϵ) (la contrainte varie d'une manière proportionnelle avec la micro-déformation). Les valeurs calculées des micro-déformations sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.2 : Valeur du paramètre cristallin des films NiO en fonction du taux de dopage en Zn.

Taux du dopage (% wt)	0	2	4	6
Paramètre de maille a (Å)	4.167	4.171	4.169	4.161

Tableau III.3 : Valeur des micro-déformations des films NiO en fonction du taux de dopage en Zn.

Taux du dopage (% wt)	0	2	4	6
Valeur de micro-déformation ($\times 10^{-3}$)	2,65	2,27	2,24	2,20

III.1.2. Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites des couches minces (NiO : Zn) a été estimée à l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur des pics de spectre des rayons X et la relation de Scherrer [60]. Les résultats de la variation de la taille des cristallites en fonction du pourcentage de zinc des films sont montrés sur la figure III.2. On remarque que la taille des cristallites augmente légèrement avec l'accroissement du taux de dopage. Ce comportement a été trouvé par d'autres auteurs [66]. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la taille des cristallites dans ces couches minces est à l'origine de la diminution des contraintes (tableau III.3). Le nombre de cristallites par unité de surface dans chaque couche est calculé (tableau III.4).

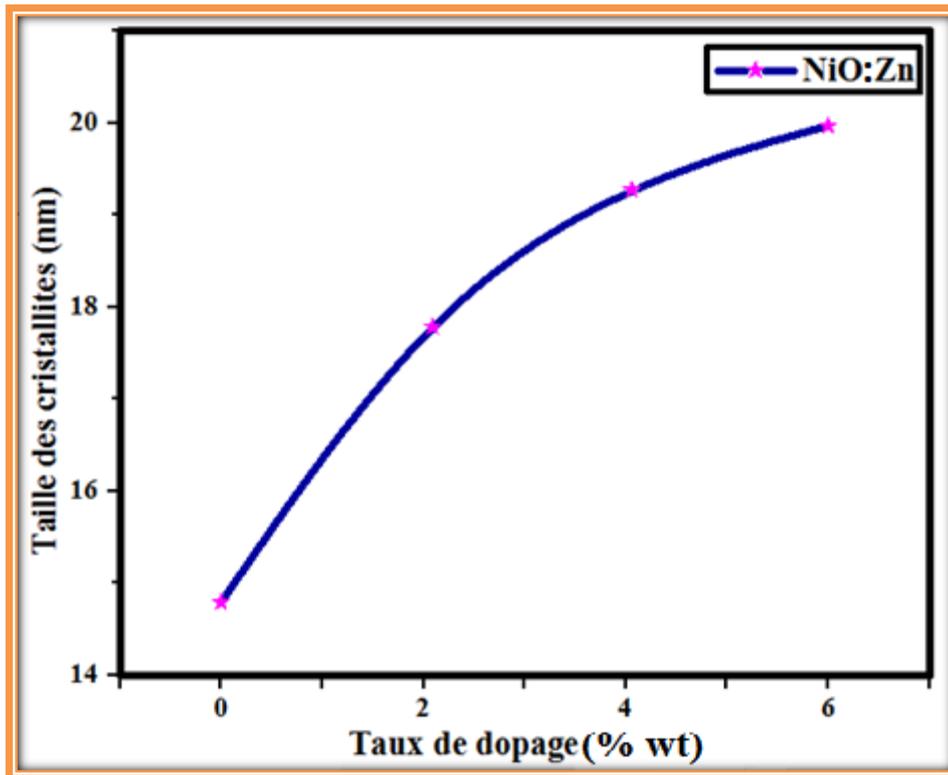


Figure III.2 : Variation de la taille des cristallites des couches NiO dopées par zinc.

Tableau III.4 : Nombre de cristallites par unité de surface des films NiO en fonction du taux de dopage en Zn.

Taux du dopage (% wt)	0	2	4	6
nombre de cristallites par unité de surface (nm ⁻²)	0,24689	0,10259	0,09208	0,07743

III.2. Propriétés optiques

La caractérisation optique des échantillons a été basée sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. Dans ce travail, on a utilisé les mesures optiques pour déterminer le degré de transparence des couches minces et la largeur de la bande interdite, ainsi que l'énergie d'Urbach (l'état de désordre).

III.2.1. Etude de la transmittance

La figure III.3 présente les spectres de transmission optique dans la gamme 200 à 1100 nm de films élaborés. L'allure générale des spectres de transmission est identique. L'ensemble de ces spectres sont composés de deux régions:

➤ Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm). Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande. La valeur du gap optique est déterminée en exploitant la variation de la transmission dans cette région.

➤ Une seconde région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm. On remarque que la transmission est diminuée avec l'augmentation de la concentration du dopant. Ce comportement peut être expliqué par l'accroissement des défauts due à l'augmentation des atomes du dopant (Zn) qui sont introduits dans les films.

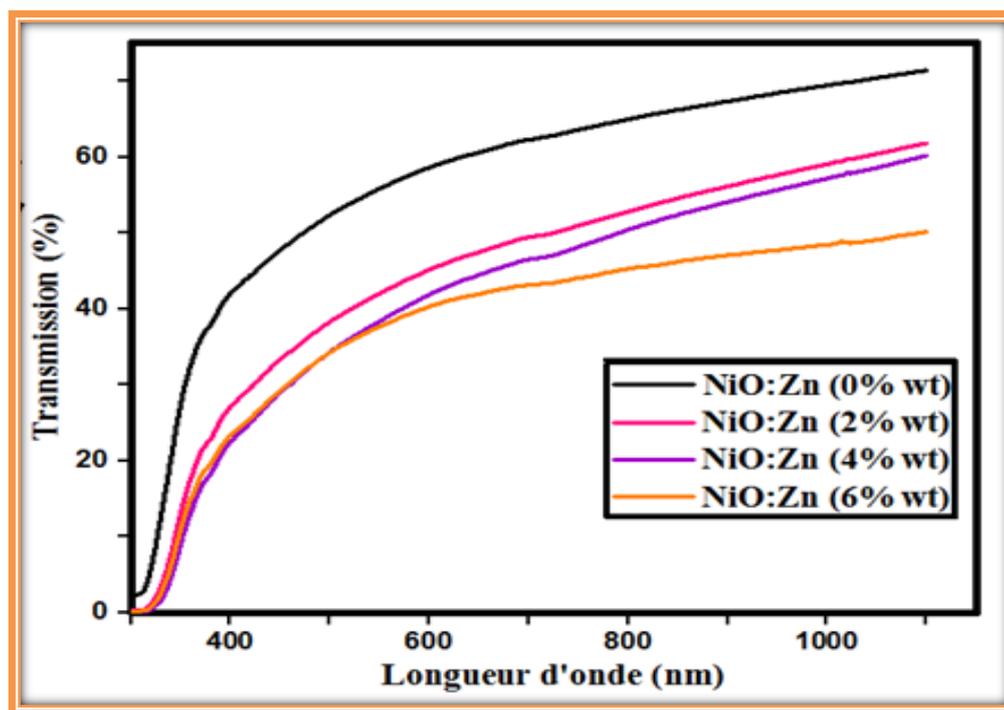


Figure III.3 : Variation de la transmittance des films NiO dopés par zinc.

III.2.2. Etude de désordre (Energie d'urbach)

Les couches minces NiO dans notre travail sont élaborées par la méthode de spray pyrolyse. Dans ce cas, les atomes arrivant sur le substrat après la pulvérisation de la solution de précurseurs, qui doivent former le composé désiré NiO, ne sont pas généralement dans leurs positions idéales. La couche formée contient différents types de défauts et donc l'existence de

désordre dans la structure. Il en résulte des écarts dans la largeur de la liaison Ni-O. En effet, lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle le désordre (région d'Urbach). Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins qui sont délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus [7] (figure III.4).

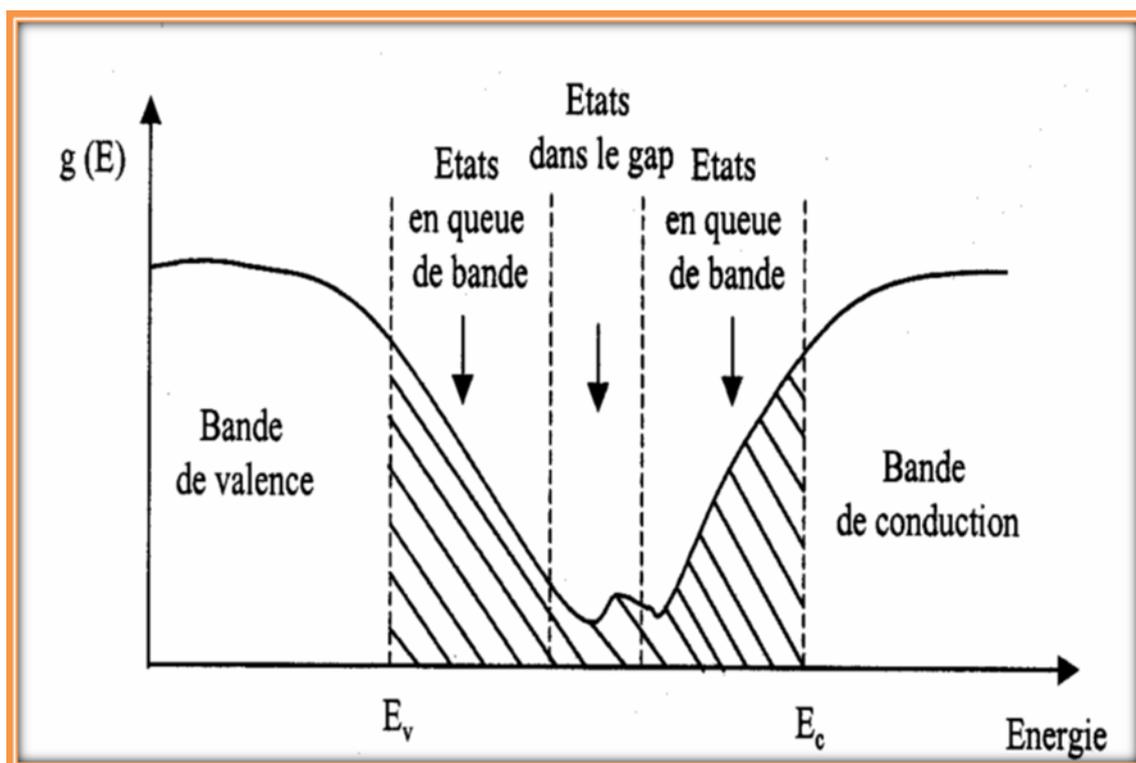


Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [7].

Donc, on a utilisé la relation d'Urbach (E_u) en exploitant la variation des coefficients d'absorption pour définir le degré de désordre de nos échantillons [66] (paragraphe II.3.2.1.C).

La figure III.5 montre la variation du désordre dans les couches minces NiO en fonction de la concentration du dopant. D'après cette figure le degré de désordre des films est croit avec l'augmentation de la concentration du dopant. Ceci est attribué à la diminution de l'organisation des films due à l'augmentation de l'introduction des atomes étrangers (Zn) dans le réseau du NiO.

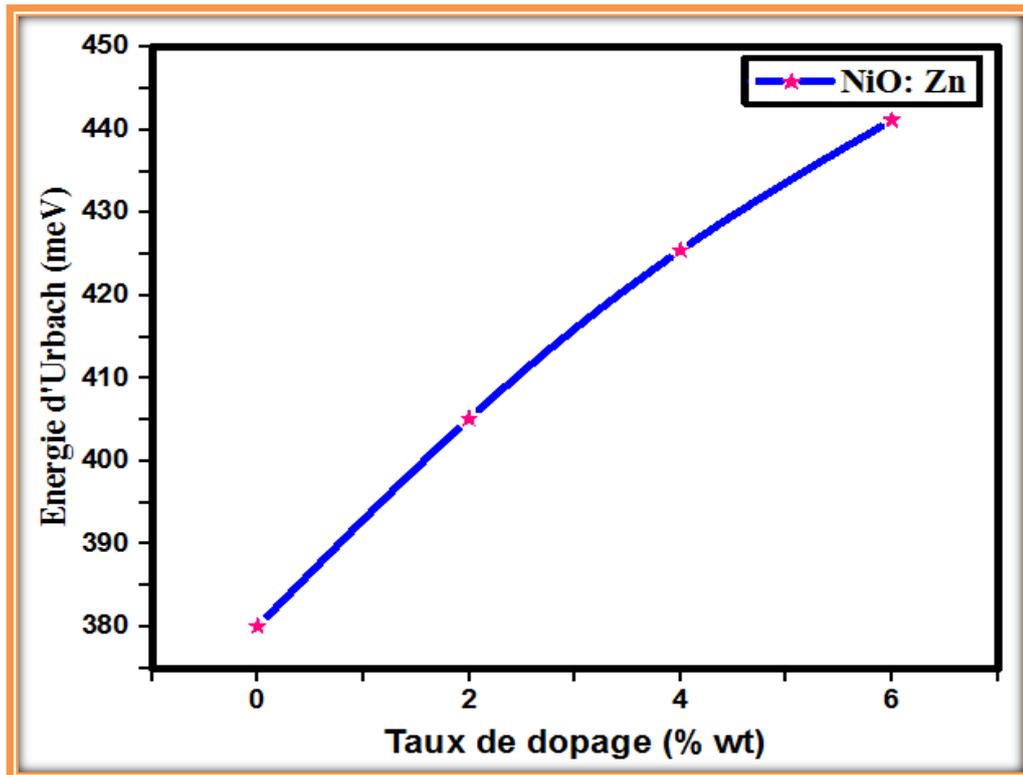


Figure III.5 : Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de NiO en fonction de la teneur de dopage en zinc.

III.2.3. Etude de gap optique

A partir des spectres de transmission nous avons déduits les gaps des films de NiO non dopé (intrinsèque) et dopés par zinc (extrinsèques). La méthode pour trouver le gap optique a été détaillée dans le chapitre précédent. La variation de la largeur de bande interdite (gap optique) de nos couches minces est montrée sur la figure III.6. Le comportement de changement de l'énergie du gap optique avec le taux de dopage peut être attribué au changement de degré de cristallisation (diminution d'organisation des films) et du changement de la densité des états localisés.

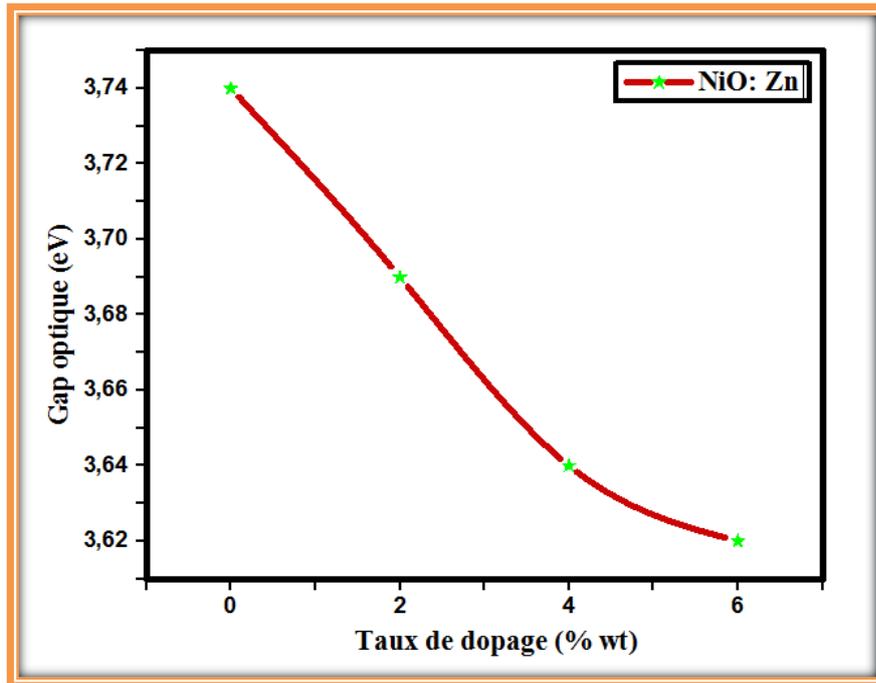


Figure III.6 : Variation du gap optique des films en fonction du taux de dopage.

La figure III.7 représente une comparaison entre la variation du gap optique et celle de l'énergie d'Urbach en fonction de taux de dopage. La diminution du gap optique est due à l'augmentation de degré de désordre dans les matériaux et inversement.

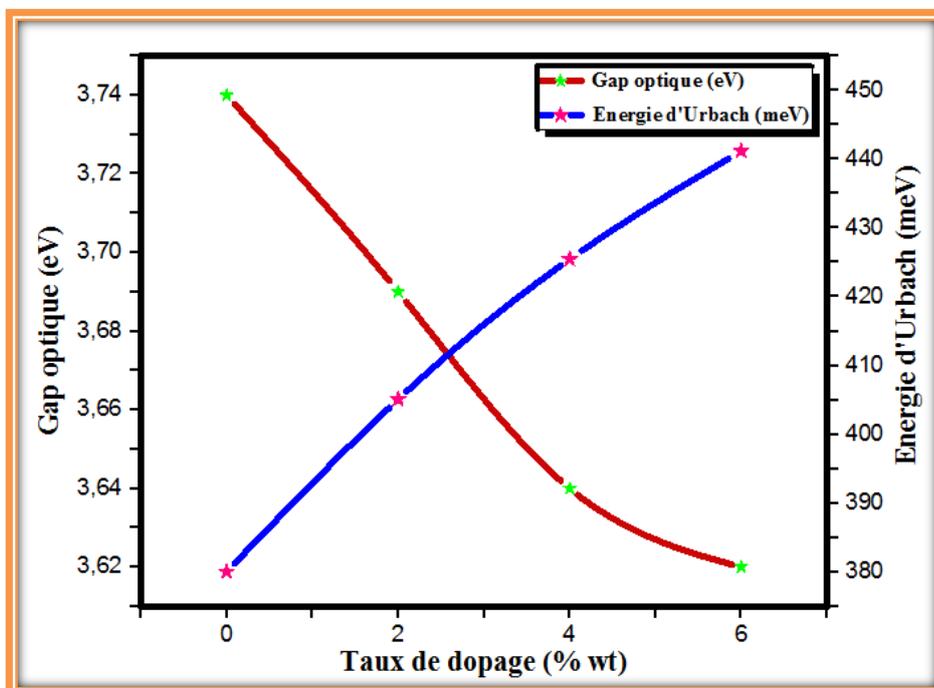
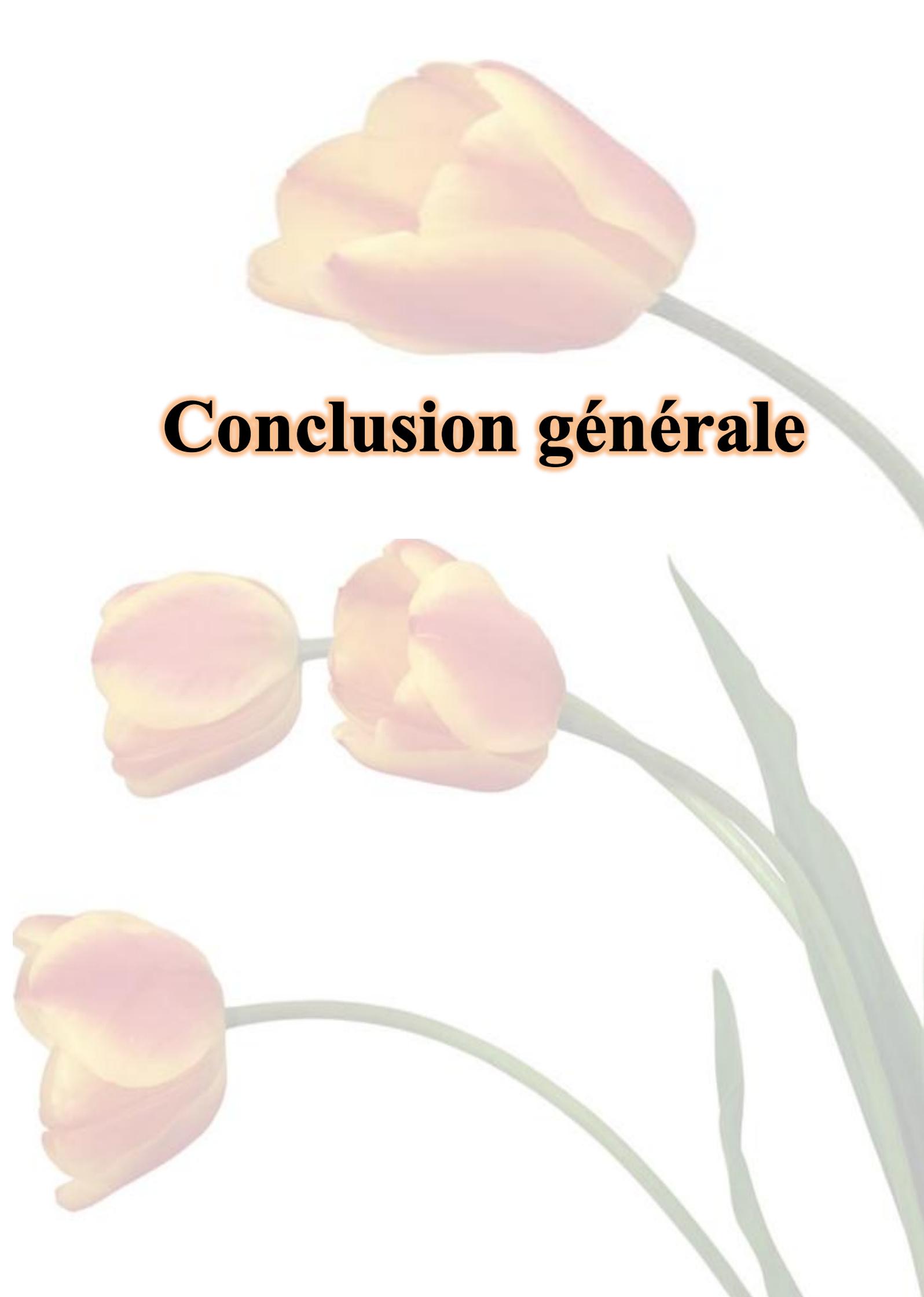


Figure III.7 : Comparaison entre la variation du gap optique et celle de l'énergie d'Urbach des films NiO en fonction du taux de dopage.

The image features three tulips with a color gradient from yellow to pink. One tulip is at the top, and two are below it. The text 'Conclusion générale' is centered in the middle. The tulips have green stems and leaves. The background is white.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire de master, nous a permis de mieux comprendre l'influence du taux de dopage de Zinc (Zn) sur l'évolution des propriétés structurales et optiques des couches minces de l'oxyde de nickel (NiO). Ces échantillons ont été élaborés par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés (450 °C) et à différentes concentration du dopant (2%, 4% et 6%), en utilisant pour la pulvérisation la solution de précurseur $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (source de NiO) + $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (source de dopant Zn) + H_2O] avec une concentration de 0,1 mol/l. Le temps de dépôt est 5 minutes.

En ce qui concerne les propriétés structurales, les résultats des diffractogrammes montrent que nos échantillons sont poly-cristallins avec différentes orientations [(111), (200), (220) et (331)] ce qui confirme la structure cubique des films. La légère différence entre nos valeurs calculées du paramètre cristallin et sa valeur théorique est due à l'existence des contraintes entre la couche et le substrat et du fait de dopage. La taille moyenne des cristallites est calculée et le résultat obtenu indique que l'augmentation de sa taille dans ces couches minces est à l'origine de la diminution des contraintes.

Pour l'étude des propriétés optiques, les spectres de la transmittance ont montré que la transmission est diminuée avec l'augmentation du taux de dopage. Ce comportement peut être s'expliqué par l'accroissement des défauts due à l'augmentation des atomes du dopant (Zn) introduits dans les films. Le gap optique des films est diminué avec l'accroissement du taux de dopage et ceci peut être attribué au changement de degré de cristallisation (diminution d'organisation des films et donc l'augmentation de désordre) et du changement de la densité des états localisés. Les valeurs des gaps optiques des échantillons varient entre 3,62 eV et 3,74 eV.

The image features three tulips with a yellow-to-pink gradient on their petals and green stems. The tulips are arranged in a descending pattern from top to bottom. The word "Références" is centered in the middle of the image in a bold, black, serif font with a light orange outline.

Références

Références

- [1] **K. Baedeker**, *Ann. Phys*, 1997, **749**, 22.
- [2] **O. Daranfad**, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, 2009.
- [3] **H. Safardjella**, Thèse de doctorat, Université 20 Aout 1955 de Skikda, Algérie, 2015.
- [4] **G. Jérôme**, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2009.
- [5] **A. Allag**, Thèse de master, Université Med Khider de Biskra, Algérie, 2013.
- [6] **A. Rahil**, Mémoire de master, Université Med Khider de Biskra, Algérie, 2013.
- [7] **A. Hafdallah**, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2007.
- [8] **F. Z. Mimouni**, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, 2009.
- [9] **K. Kamli**, Mémoire de magister, Université Med Khider de Biskra, Algérie, 2013.
- [10] **C.M. Lampert**, *Energy Mater*, 1981, 6-11.
- [11] **N. Bouhssira**, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2005.
- [12] **T. Taouririt**, Mémoire de master, Université Med Khider de Biskra, Algérie, 2014.
- [13] **R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Khalfaoui, A. Boyer and A. Foucaran**, *Crystal Growth*, 2003, **255**, 68.
- [14] **A. Richardt et I. Richardt**, Edition INFINE Paris ,2000.
- [15] **K. Bouchouareb**, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, 2014.
- [16] **M. Bendimerad**, Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie, 2009.
- [17] **A. Derbali**, Mémoire de magister, Université Med Khider de Biskra, Algérie, 2011.
- [18] **F. Hanini**, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2014.

- [19] **M. Attallah**, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2010.
- [20] **H. Benyahia**, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie.
- [21] **O. Boudrifa**, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2015.
- [22] **A.Rahal**, Mémoire de magister, Université El oued, Algérie, 2013.
- [23] **H. Boussaid**, Mémoire de master académique, Université Kasdi Merbah d'Ouargla, Algérie, 2016.
- [24] **F. Khelfaoui**, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2014.
- [25] **A. Moustaghfir**, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, France, 2004.
- [26] **Y. Benlatreche**, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France, 2011
- [27] **N. Boubrik**, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013
- [28] **R. Barir**, Mémoire de master académique, Université Kasdi Merbah de Ouargla, Algérie, 2013.
- [29] **A. Mennad**, *Energies Renouvelables*, 2015, **18**, 717.
- [30] **S. Abed**, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2005.
- [31] **O. Boussoum**, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.
- [32] **G. Campet**, Thèse de doctorat, Université Bordeaux, France, 2010.
- [33] **M. Boussafeur**, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, 2012.
- [34] **S. Kemache**, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi de Tébessa, Algérie, 2014.
- [35] **Y. Benkhetta**, Mémoire de master en physique, Université Med Khider, Biskra, Algérie, 2012.

- [36] **F.Ynineb**, Mémoire de Magister en physique, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2010.
- [37] **H. Ali. Anwar, R. Kadhim**, International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM), 2015, **4**, 23-28.
- [38] **I.A. Garduno, J.C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Rodriguez-Fernandez and A. Ortiz**, *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**, 3276-3281
- [39] **B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli and Jean Christian Bernède**, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**,1381-1392.
- [40] **Raid A. Ismail, Sa'ad Ghafori and Ghada A. Kadhim**, *Appl. Nanosci*, 2013, **3**, 509-514.
- [41] **S. Perusin**, Thèse de doctorat, Université Toulouse, France, 2004.
- [42] **C. Minot**, *Surface Science*, 2004, **562**, 237-246.
- [43] **S. L. Pévédic**, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2007.
- [44] **H. Benzaouk**, Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar d'Annaba, Algérie, 2008.
- [45] **M. Benachour**, Thèse de Doctorat, École nationale supérieure des mines, Paris, 2015.
- [46] **M.Gerl. Jean– Paul**, Traité des matériaux, Tome 8 Presses. Polytechniques et Universitaires Romondes.
- [47] **M. Belkhir**, Thèse de doctorat, Université de Metz, France, 1988.
- [48] **E. Avendanosoto**, Thèse de doctorat, Acta Universitatis Upsaliensis, 2004.
- [49] **Randy. L. Huffman**, Thèse de master, Université Oregon state, 2002.
- [50] **H. L.Chen, Y.M.Lu and W. S.Hwang**, *Thin Solid Films*, 2006, **498**, 266 -270.
- [51] **M. Mena**, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi de Tébessa, Algérie, 2015.
- [52] **H.K. Pulker**, *Coatings on Glass*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [53] **J. D. Desai, S. K. Min, K. D. Jung, O. S. Joo**, *Applied Surface Science*, 2006, **253**, 1781.

- [54] **R. Romero, F. Martin, J.R. R. Barrado, D. Leinen**, *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 44 – 99.
- [55] **F.Khenatcha**, Mémoire de magister, Université d’Oran, Algérie, 2011.
- [56] **O. Kijatkina, M. Krunks, A. Mere, B. Mahrov and L. Dloczik**, *Thin Solid Film*, 2003, **431- 432**, 105-109.
- [57] **S.Amara**, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie, 2015.
- [58] **U. J. Chavan, A. A. Yadav**, *Engineering sciences & research technology*, 2016, **5**, 284.
- [59] **Foad Sh. Hashim, Noor A.Sami**, *Chemistry, Physics and Astronomy*, 2015, **53**, 31- 40.
- [60] **L. Herissi, L. Hadjeris, M.S. Aida and J. Bougdira**, *Thin Solid Films*, 2015, **611**, 2.
- [61] **M. K. Deore**, *Science and Research (IJSR)*, 2016, **5**, 2.
- [62] **S. Prabahar, M. Dhanam**, *Journal of Crystal growth*, 2005, **285**, 41- 48.
- [63] **L. Herissi**, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi d’Oum El Bouaghi, Algérie, 2016.
- [64] **J. Tauc, A. Menthe**, *Non- Crystalline. Solids*, 1972, **8 -10**, 569-585.
- [65] **M. Pal, Y. Tsujigami, A. Yoshikado, H. Sakata**, *Phys. Status Solidi A*, 2000, **182**, 727.
- [66] **Sh. F. Hashim, Noor A. Sami**, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 2015, **53**, 31- 40.
- [67] **C. Thangamani and K. Pushpanathan**, *Chemical and Pharmaceutical Research*, 2016, **8**, 749-757.



Annexe



