



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

**Thème:**

**Etude de l'effet de la molarité sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de NiO**

**Présenté par :**

Melle **AZIZI Elyamna** et Melle **ROUABHI Elkhamsa**

**Devant le jury :**

<b>S. Zouai</b>	<b>MCB</b>	<b>Présidente</b>	<b>Université Larbi Tébessi –Tébessa</b>
<b>A. Ferdi</b>	<b>MCB</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université Larbi Tébessi –Tébessa</b>
<b>F. Hanini</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université Larbi Tébessi –Tébessa</b>

**Date de soutenance : 28-05-2018**

## ملخص

هذا العمل يركز على دراسة تأثير مولارية المحلول (0.025 مول/لتر و 0.05 و 075.0 و 0.1 مول/لتر) على الخواص البنيوية و الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) محضرة بطريقة الرش مع الانحلال الحراري. العينات وضعت على ركائز من الزجاج المسخن (500 درجة مئوية). الخواص البنيوية درست بواسطة انعراج الأشعة السينية و الخواص الضوئية درست باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية. التحليل بانعراج الأشعة السينية بين بأن العينة المحضرة عند 0.025 مول/لتر ذات بنية غير بلورية بينما العينة المحضرة عند 0.1 مول/لتر هي متعددة البلورات وفق بنية مكعبة. شفافية الشرائح تتناقص بزيادة تركيز المحلول (0.025 مول/لتر و 0.05 و 0.075 و 0.1 مول/لتر) و التي يمكن أن تفسر بزيادة سمك الشرائح. الفاصل الطاقى للشرائح يتناقص بزيادة المولارية و هذا السلوك هو نتيجة لزيادة العشوائية في الشرائح. قيم الفاصل الطاقى المحصل عليها بين 3.65 إلكترون فولط و 3.80 إلكترون فولط.

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

## Abstract

This work consists of studying the influence of solution molarity on the structural and optical properties of NiO thin films prepared by the spray pyrolysis method. The samples were deposited on heated glass substrates (500 °C). The structural properties were studied by X-ray diffraction and the optical properties using UV-Visible spectroscopy. X-ray diffraction analysis has shown that the sample prepared with 0.025 M is of amorphous structure while the sample prepared with 0.1 M is polycrystalline with a cubic structure. The transmission decreases with increasing solution concentration (0.025 M, 0.05 M, 0.075 M and 0.1 M). This is explained by the increase of films thickness. The optical gap of thin films decreases with increasing molarity. This behavior can be attributed to increasing disorder in the films. The found values of optical gaps are between 3.65 eV and 3.80 eV.

**Key-words:** NiO, thin films, pyrolysis spray, transmission, XRD.

## Résumé

Ce travail consiste à étudier l'influence de la molarité de solution sur des propriétés structurales et optiques des couches minces de NiO élaborées par la méthode de spray pyrolyse. Les échantillons ont été déposés sur des substrats de verre chauffés (500 °C). Les propriétés structurales ont été étudiées par la diffraction de rayons X et les propriétés optiques à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. L'analyse par la diffraction de rayons X a montré que l'échantillon élaboré à 0.025 M est de structure amorphe tandis que l'échantillon préparé à 0.1 M est polycristallin de structure cubique. La transmission des couches minces diminue avec l'augmentation de la concentration de solution (0.025 M, 0.05 M, 0.075M et 0.1 M). Ceci est expliqué par l'augmentation de l'épaisseur des films. Le gap optique des couches minces décroît avec l'augmentation de la molarité. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation du désordre dans les couches. Les valeurs trouvées des gaps optiques entre 3.65 eV et 3.80 eV.

**Mots Clés :** NiO, Couches minces, Spray pyrolyse, Transmittance, DRX.

## DEDICACE

*A ma très chère mère qui est  
mon pilier  
dans la vie, qui m'a toujours soutenu aucune dédicace ne  
saurais exprimer mon respect  
et mon amour éternel pour les sacrifices qu'elle a  
consentit à faire et qu'y on fait de moi ce que je suis  
aujourd'hui.*

*A mon cher père qui est pour moi un modèle d'amour, de  
tendresse et de générosité, qui m'a toujours soutenue sans  
relâche et qui m'a poussé à donner le meilleur de moi-même.  
A mes Chers frères **Ahmad** et **Hakim**, ma source d'affection  
et de tendresse.*

*A mes sœurs **Zina, Salwa, Ahlam, Rayane** qui ont toujours  
étaient à mes côtés.*

*A tous les nièces de la famille  
A mes belles amies **Souraia, Nesrine, Hadda, Karima,**  
**Haloma, Amira, Zina, Khadidja***

*A mon binôme **El-yamna** avec laquelle j'ai passé  
une merveilleuse année, je lui souhaite un parcours  
plain de bonheur et de réussite.*

*El khamssa*

## DEDICACE

*A mon père sans qui je ne saurais  
jamais arriver là où je suis aujourd'hui,  
son amour été toujours à mes côtés malgré  
son absence, paix a son âmes mon cher père.*

*A ma douce et tendre mère qui est mon exemple dans  
la vie je ne saurais jamais te rendre tout le mérite et la  
reconnaissance qui te sont due.*

*A mon cher et unique frère **Saddam** qui été toujours là pour  
moi et ma soutenu dans mon travail*

*A mes anges mes chères sœurs **Nabila, Fouzia, Abla,  
Salima***

*Spécifiquement A ma belle sœur **Hadda***

*A mon binôme **El-khamssa** pour sa patience et pour  
l'amitié qu'elle me porte, j'ai partagé avec elle des moments  
précieux et inoubliables*

*A tout le groupe de ma promotion*

*El yamna*



## REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail. La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **A. Ferdi**, Maître de Conférences B, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité. J'adresse mes sincères remerciements à les membres de jury, Madame **S. Zouai** Maître de Conférences B et **F. Hanini** Maître de Conférences B à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie également **Dr. A. HAFDALLAH** pour la gentillesse et les aides.*

# TABLE DES MATIERES

# Table des matières

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique sur l'oxyde de nickel</b>	
I.1. Introduction.....	2
I.2. Oxydes Transparents conducteurs(TCO).....	2
I.3. Couches minces .....	2
I.3.1. Définition d'une couche mince.....	2
I.3.2. Applications des couches minces.....	3
I.3.3. Procédure d'élaboration des couches minces.....	3
I.3.4. Mécanisme de formation d'une couche mince .....	4
I.4. Méthodes d'élaboration des couches minces .....	7
I.4.1. Méthodes physiques.....	7
I.4.2. Méthodes chimiques .....	11
I.5. Propriétés physiques de NiO.....	15
I.5.1. Propriétés cristallographiques et structurales.....	15
I.5.2. Propriétés électroniques .....	16
I.5.3. Propriétés électriques .....	17
I.5.4. Propriétés optiques.....	17
I.6. Applications de NiO en couches minces.....	18
<b>Chapitre II : Procédure expérimentale et techniques de caractérisation</b>	
II.1. Dispositif expérimental.....	19
II.2. Procédure expérimentale .....	20
II.2.1. Préparation et nettoyage des substrats .....	20
II.2.2. Préparation des solutions .....	20
II.2.3. Description de la technique de dépôt.....	22
II.2.4. Conditions expérimentales .....	23
II.3. Techniques de caractérisation.....	23
II.3.1. Caractérisation Structurale (Diffraction de rayons X).....	23
II.3.2. Caractérisation optique (Spectroscopie UV- visible) .....	26
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
III.1. Introduction .....	32
III.2. Caractérisation des couches minces de NiO.....	32
III.2.1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X .....	32
III.2.2. Caractérisation optique.....	34
III.2.2.1. Etude de la transmittance .....	34
III.2.2.2. Etude de désordre (Energie d'urbach).....	35

III.2.2.3. Gap optique .....	37
<b>Conclusion générale</b> .....	40
<b>Références</b> .....	41

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I. 1.</b> Diagramme montre les étapes du procédé de fabrication des couches minces .....	4
<b>Figure I. 2.</b> Schéma de la nucléation des couches minces.(a): l'arrivé des atomes sur le substrat, (b): la morphologie du substrat.....	5
<b>Figure I. 3.</b> Schéma qui représente la coalescence.....	5
<b>Figure I. 4.</b> Mécanisme de formation d'une couche mince .....	6
<b>Figure I. 5.</b> Techniques de dépôt des couches minces. ....	7
<b>Figure I. 6.</b> Schéma du principe de l'évaporation par effet Joule. ....	8
<b>Figure I. 7.</b> Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons. ....	9
<b>Figure I. 8.</b> Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser .....	10
<b>Figure I. 9.</b> Principe de la pulvérisation cathodique.....	11
<b>Figure I. 10.</b> Schéma de principe de CVD .....	12
<b>Figure I. 11.</b> Principe du dépôt de films minces par PECVD. ....	13
<b>Figure I. 12.</b> Schéma conventionnel de dip et spin-coating. ....	14
<b>Figure I. 13.</b> Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel. ....	15
<b>Figure I. 14.</b> Structure des bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie .....	16
<b>Figure I. 15.</b> Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches du composant.....	18

## Chapitre II

<b>Figure II. 1.</b> Dispositif expérimental de la technique utilisée pour élaborer nos couches minces (spray pyrolyse). ....	19
<b>Figure II. 2.</b> Chlorure de nickel hexa-hydraté.....	21
<b>Figure II. 3.</b> L'aspect de NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O dissout dans l'eau distillée après l'agitation magnétique. ....	22
<b>Figure II. 4.</b> Principe de la diffraction des rayons X .....	24
<b>Figure II. 5.</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ (la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de rayons X). ....	26
<b>Figure II. 6.</b> Photo du dispositif de la spectroscopie UV-visible utilisé (Laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie .Université Larbi Tébessi.Tébessa). ....	27
<b>Figure II. 7.</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible. ....	28

<b>Figure II. 8.</b> Calcul de l'épaisseur du film NiO à partir de spectre de la transmittance (couche élaborée à 0.075 M).....	29
<b>Figure II. 9.</b> Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO.....	30
<b>Figure II. 10.</b> Détermination de l'énergie d'Urbach d'une couche mince.....	31

### Chapitre III

<b>Figure III. 1.</b> Spectre de diffraction des rayons X de couche mince de NiO élaborée à 0.025M. ....	33
<b>Figure III. 2.</b> Spectre de diffraction des rayons X de couche mince de NiO élaborée à 0.1 M. ....	33
<b>Figure III. 3.</b> Variation de la transmittance des films NiO à différentes molarités. ....	35
<b>Figure III. 4.</b> Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	36
<b>Figure III. 5.</b> Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de NiO avec la molarité.....	37
<b>Figure III. 6.</b> Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de couche mince NiO élaborée à 0,1 M. ....	38
<b>Figure III. 7.</b> Variation du gap optique des films NiO en fonction de la molarité.....	38
<b>Figure III. 8.</b> Comparaison entre la variation du gap optique et celle de l'énergie d'Urbach des films NiO en fonction de la molarité.....	39

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau I. 1.</b> Quelques propriétés cristallographique d'oxyde de nickel.....	15
<b>Tableau I. 2.</b> Propriétés électriques de NiO. ....	17
<b>Tableau I. 3.</b> Quelques propriétés optiques de NiO. ....	17

### Chapitre II

<b>Tableau II. 1.</b> Quelques propriétés physico-chimiques de chlorure de nickel hexa-hydraté.[7] .....	21
<b>Tableau II. 2.</b> Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de NiO.....	23
<b>Tableau II. 3.</b> Fiche JCPDS N° 04-0835, de NiO.....	25

### Chapitre III

<b>Tableau III. 1.</b> Comparaison de la valeur de $2\theta$ des pics de spectre DRX de l'échantillon élaboré à 0.1 M.....	34
<b>Tableau III. 2.</b> Valeur du paramètre cristallin de la couche NiO élaborée à 0.1 M.....	34
<b>Tableau III. 3.</b> Valeur de l'épaisseur des films NiO en fonction de la molarité.....	35

## Liste des symboles

**TCO** : Oxyde transparents conducteurs.

**NiO** : Oxyde de Nickel.

**In<sub>2</sub>O** : Oxyde d'indium.

**SnO<sub>2</sub>** : Dioxyde d'étain

**CFC** : Cubique à faces centrées.

**σ**: Conductivité électrique.

**ρ**: Résistivité électrique.

**N** : Densités électronique.

**μ**: Mobilité.

**(hkl)** : Plans réticulaires.

**d<sub>hkl</sub>**: Distance inter-réticulaire.

**α<sub>(NiO)</sub>**: Coefficient de dilatation thermique de l'oxyde de nickel.

**α<sub>(verre)</sub>**: Coefficient de dilatation thermique de verre.

**3d** : Tri-dimensionnelle.

**2d** : bi-dimensionnelle.

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur.

**PVD** : Dépôt physique en phase vapeur.

**LPCVD** : Dépôt CVD à basse pression.

**LACVD** : Laser CVD.

**PECVD** : Dépôt CVD assisté par plasma.

**R**: Rayon ionique.

**d** : Epaisseur de la couche.

**E<sub>g</sub>**: Gap optique.

**E<sub>u</sub>**: Energie d'Urbach.

**α**: Coefficient d'absorption.

**a** : Paramètre de maille.

**M** : molarité.

**T** : Transmittance.

**D** : Taille des cristallites.

**β**: Largeur à mi-hauteur.

**θ**: L'angle de diffraction.

**λ**: Longueur d'onde.

**hν:** L'énergie d'un photon.

**DRX :** Diffraction des rayons X

**UV-visible :** Ultra-violet visible.

**JCPDS :** Joint committee on powder diffraction standards

**eV :** Electron volt.

**n :** Indice de réfraction.

# INTRODUCTION GENERALE

## **Introduction générale**

Le présent travail de mémoire de master consiste à étudier l'influence de la concentration de la solution (ou molarité), (0,025 M, 0,05 M, 0,075 M et 0,1 M), sur des propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Les couches minces ont été élaborées par la technique de spray pyrolyse et sont déposées sur des substrats en verre chauffés (500 °C). C'est une technique relativement simple et non coûteuse et elle est développée pour les dépôts des oxydes conducteurs). Les techniques expérimentales d'analyse mises en œuvre sont la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale et la transmission UV-Vis pour l'étude des propriétés optiques.

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux qui combinent à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible. L'oxyde de nickel est un semi-conducteur (type P, 3.6 - 4 eV) antiferromagnétique appartient à la famille TCO et utilisé en différents dispositifs optoélectroniques en raison de ses propriétés optiques, électriques et magnétiques. En effet, les couches minces d'oxyde de nickel peuvent être utilisées comme matière active dans des capteurs chimiques de gaz, anode dans les piles à combustible à l'oxygène et aussi dans d'autres dispositifs optoélectroniques (éléments pour l'affichage des informations, miroirs de réflexion variables,...).

Le travail dans ce mémoire comprend trois chapitres.

Dans le premier chapitre on a présenté essentiellement une étude bibliographique sur le matériau étudié (propriétés structurales, optiques, électriques et ses domaines d'application en couches minces) ainsi que les différentes techniques d'élaboration des couches minces.

Dans le deuxième chapitre nous avons donné une description de la technique d'élaboration de nos échantillons et les principaux dispositifs mis en œuvre pour déterminer leurs caractéristiques structurales et optiques.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons exposé et analysé en détail les résultats de mesures de différentes propriétés structurales et optiques des couches minces.

# CHAPITRE I

## Synthèse bibliographique sur l'oxyde de nickel

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique sur l'oxyde de nickel**

### **I.1. Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur l'oxydes transparents conducteurs oxyde de nickel (NiO). En effet, on a exposé quelques propriétés physiques de ce matériau (propriétés cristallographique, propriétés électriques, propriétés optiques,...) et les différentes techniques expérimentales utilisées actuellement pour élaborer des couches minces. Dans la dernière partie, des applications principales de NiO en couches mince sont été données.

### **I.2. Oxydes Transparents conducteurs(TCO)**

Les oxydes constituent une famille chimique de grand intérêt en raison de sa diversité compositionnelle et structurales et de la disponibilité de ces composés et en particulier une groupe de appartient à cette famille dite oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductives Oxydes) à cause de leurs intéressés propriétés physiques qui conjuguent une conduction électrique et une transparence optique dans le domaine spectrale du visible.[1]

Grâce à leurs propriétés optiques et électriques intéressantes et le développement croissant des technologies, les TCO ont été utilisés dans nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [2,3] :

- ✓ Capteurs à gaz.
- ✓ Revêtements – couches protectrices ou intelligentes.
- ✓ Systèmes optoélectroniques (intégration de ces matériaux dans des appareils tels que les écrans plats, les LEDs.
- ✓ Cellules solaires.

Plusieurs matériaux TCO ont été découverts, citons en particulier l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  et le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ .

### **I.3. Couches minces**

#### **I.3.1. Définition d'une couche mince**

On peut définir une couche mince d'un matériau qu'est un élément de ce matériau de telle sorte que son épaisseur est fortement réduite.[4] (fine pellicule déposée sur porte-matériau appelé "substrat"). L'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de

micromètres. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

Notons que la différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, mais au contraire dans une couche mince ce sont les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Donc, plus l'épaisseur est faible plus cet effet de bidimensionnelle devient important et il en résulte que lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.[5]

### **I.3.2. Applications des couches minces**

Comme nous avons mentionné précédemment, un matériau en couche mince présente des propriétés de surface différentes de celles du matériau massif correspondant. Actuellement, différents matériaux sont utilisés pour produire des couches minces (métaux, alliages, semi-conducteurs, composés réfractaires, polymères). La structure des couches minces peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications[6] :

- ✓ Optique.
- ✓ Biotechnologies.
- ✓ Isolation thermiques.
- ✓ Microélectronique.
- ✓ Revêtements anti-corrosion.

### **I.3.3. Procédure d'élaboration des couches minces**

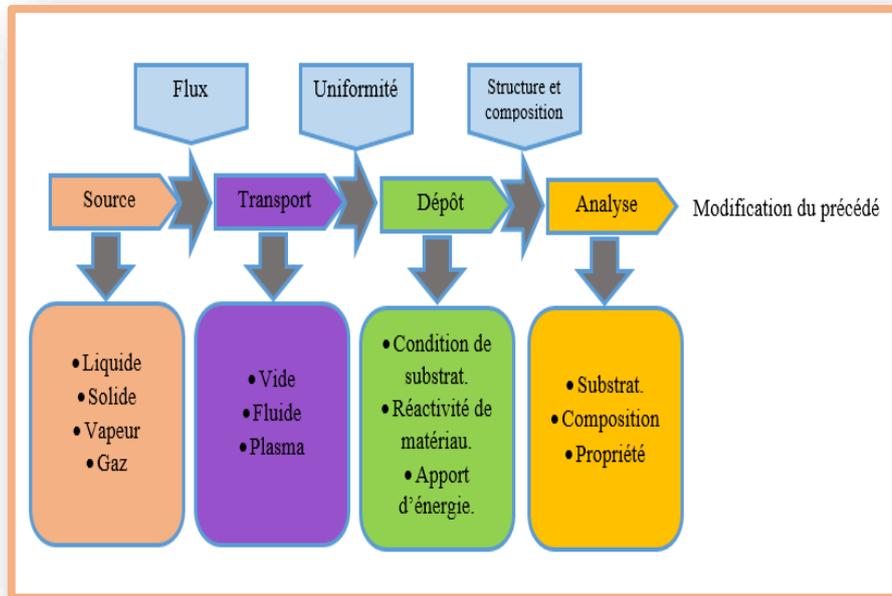
Généralement, il existe quatre étapes successives pour les étapes d'élaboration et de caractérisation des couches minces [7] (Figure I.1) :

✓ **La source** : constitue le matériau de base pour élaborer la couche mince (solide, liquide ou gaz).

✓ **Le transport**: il est réalisé par plusieurs méthodes, en milieu : vide poussé, plasma, gaz ou liquide.

✓ **Le dépôt** : qui est obtenu sur la surface du substrat. La formation de dépôt passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

**L'analyse** : consiste à faire des mesures directes des propriétés importantes des films préparés.



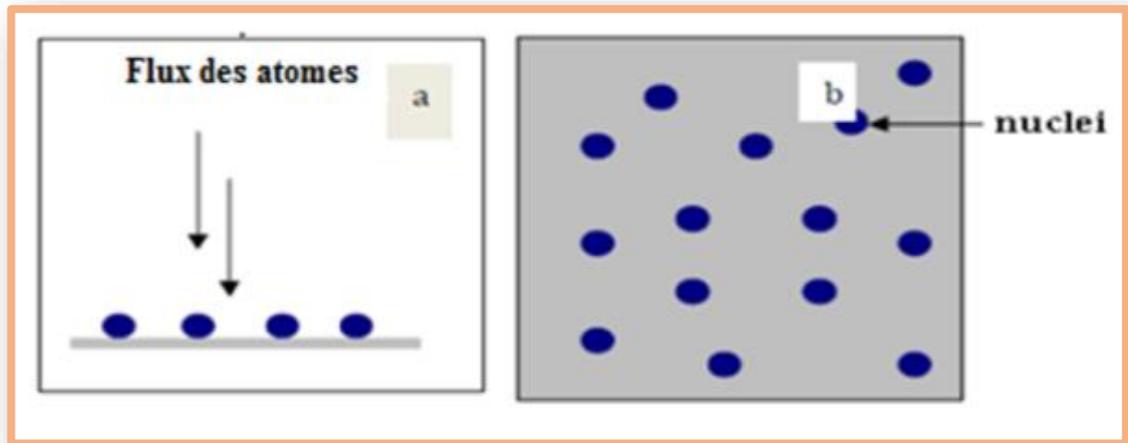
**Figure I. 1.** Diagramme montre les étapes du procédé de fabrication des couches minces.[5]

### I.3.4. Mécanisme de formation d'une couche mince

Il existe trois mécanismes nécessaires présents durant l'opération de la formation de dépôt qui sont la nucléation, la coalescence et la croissance.

#### I.3.4.1. La nucléation

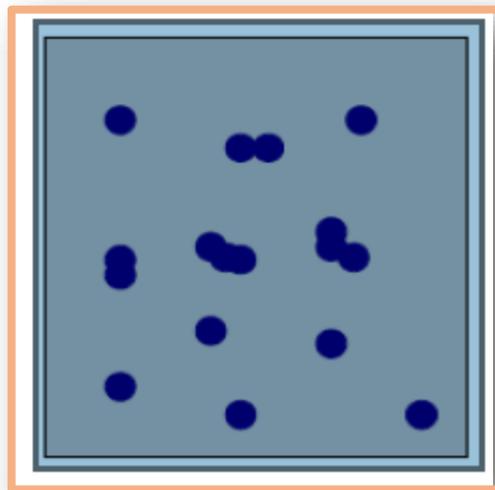
Les espèces constituant le dépôt qui sont adsorbées par la surface du substrat ne sont pas thermodynamiquement en équilibre et ils se déplacent sur toute cette surface.[8] (du fait de leur énergie cinétique et/ou l'activation par le chauffage du substrat). Ces espèces interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des clusters ou nuclei et sous certaines conditions de dépôt ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître (figure I.2).



**Figure I. 2.** Schéma de la nucléation des couches minces.[9](a): l'arrivée des atomes sur le substrat,(b): la morphologie du substrat.

### I.3.4.2. La Coalescence

Dans cette étape de dépôt, les nucléis (îlots)croissent en taille et en nombre au fil du temps jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Lorsque les îlots atteignent une densité critique ils s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.



**Figure I. 3.** Schéma qui représente la coalescence. [10]

### I.3.4.3. La croissance

Lorsque la coalescence des îlots est terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides.[11]. La croissance de films minces peut classer selon les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat en trois catégories [7,12] :

#### A) Type îles (Volmer-Weber)

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

#### B) Type couche (Frank-van der Merwe)

Ce type 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 représente un cas intermédiaire entre les deux types précédents

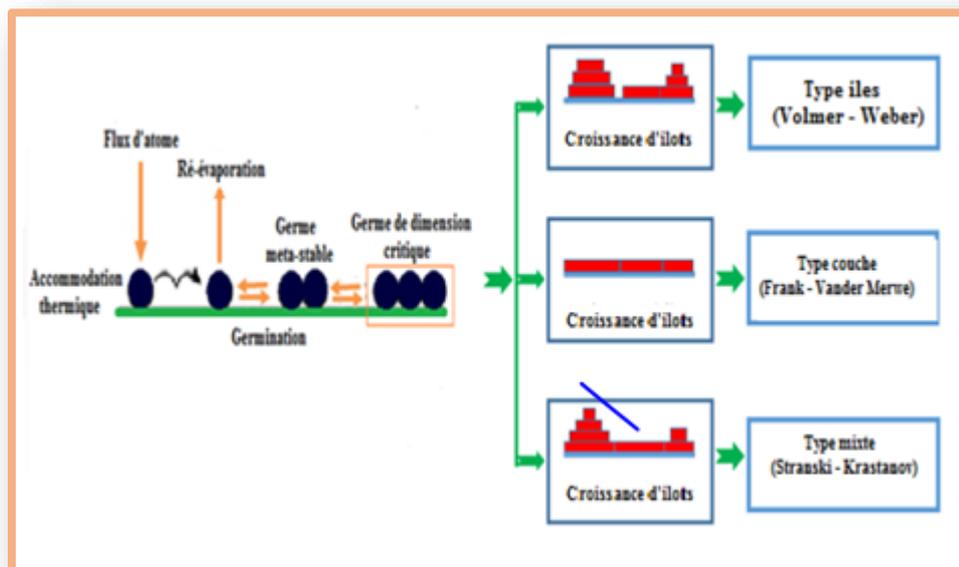
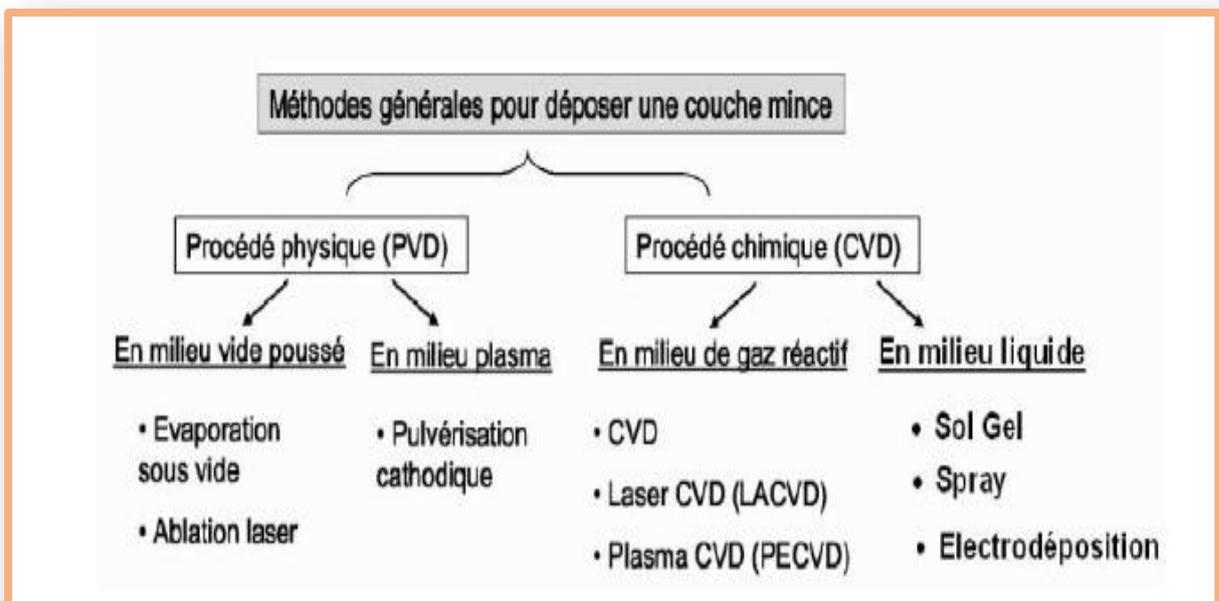


Figure I. 4.Mécanisme de formation d'une couche mince.[13,14]

## I.4. Méthodes d'élaboration des couches minces

Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles : les méthodes d'élaboration par voie physique (PVD) et les méthodes d'élaboration par voie chimique (CVD). On présentera dans ce mémoire quelques techniques d'élaboration des couches minces utilisées actuellement.



**Figure I. 5.**Techniques de dépôt des couches minces. [15]

### I.4.1. Méthodes physiques

Les techniques physiques comportent les dépôts physiques en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) qui sont les méthodes qui utilisent le milieu vide poussé (évaporation sous vide et ablation laser) et celles qui utilisent le milieu plasma (pulvérisation cathodique) pour élaborer des couches minces.

#### I.4.1.1. Evaporation sous vide

Cette méthode consiste simplement à évaporer le matériau à déposer dans un creuset chauffé sous vide. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat du dépôt (couche mince).

Plusieurs moyens ont été utilisés pour évaporer les matériaux à déposer (par effet Joule, par bombardement électronique, ablation laser,...)

### A) Evaporation par effet Joule

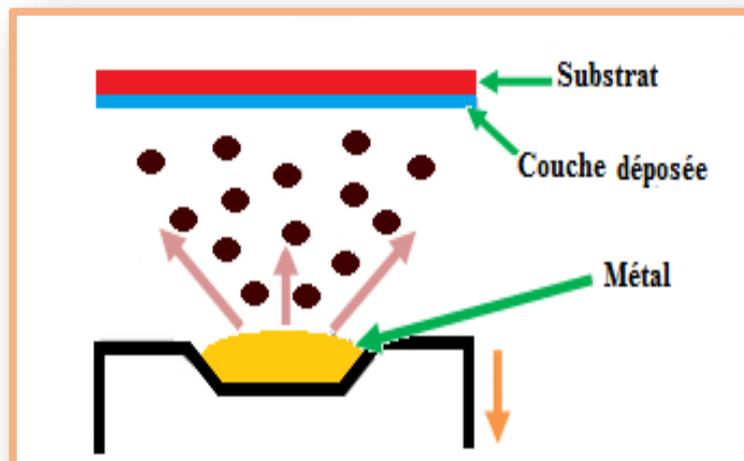
Ce type d'évaporation consiste à déposer le matériau désiré par évaporation par une nacelle ou creuset (tungstène, tantale,..) dans une chambre sous vide de l'ordre  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  torr [16,17] La nacelle est portée à haute température par effet Joule. Les grains fondent puis le métal s'évapore. La vitesse de dépôt dépend de plusieurs paramètres tels que la température de la source, la distance entre le creuset et le substrat....

Parmi les avantages de cette technique [18]:

- ✓ Vitesse de dépôt élevée (de 1 nm/min à 10 $\mu$ m/min).
- ✓ Méthode simple d'utilisation.
- ✓ Haute pureté des matériaux.
- ✓ Adapté aux applications électriques et optiques.

Les inconvénients liés à cette technique sont :

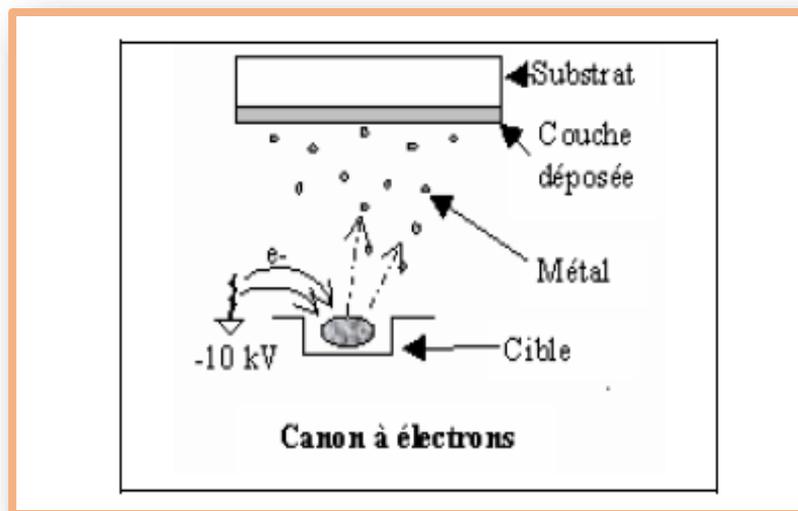
- ✓ Contamination potentielle par la nacelle elle-même.
- ✓ Impossibilité d'évaporer des métaux à haute température de fusion.



**Figure I. 6.**Schéma du principe de l'évaporation par effet Joule. [19]

## B) Evaporation par bombardement électronique

Le principe de cette technique consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset en graphite (refroidi par une circulation d'eau) par bombardement par un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 1 à 10 keV. La matière évaporée se condense ensuite sur un substrat. 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.

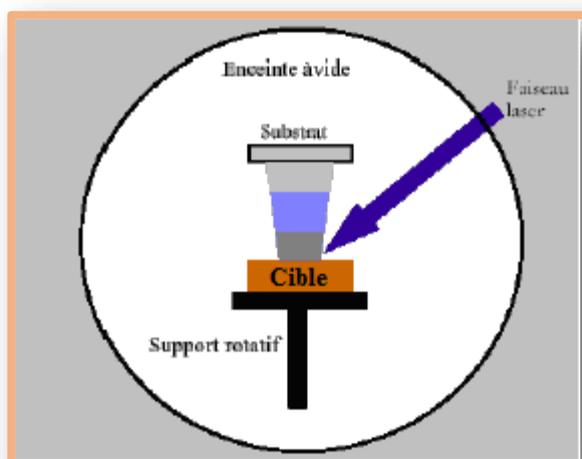


**Figure I. 7.** Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons. [18]

### I.4.1.2. Ablation laser

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel.[20]. Cette technique, connue depuis plus de 20 ans, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux.[21]. L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible qui se dépose ensuite sur un substrat placé en face de la cible.

Le dépôt obtenu par ablation laser est de bonne homogénéité. Le coût élevé est la principale limitation de cette technique. [22].



**Figure I. 8.** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.[10]

#### I.4.1.3. Pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique 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  $\text{Ar}^+$ ). En effet, Une tension électrique suffisante est appliquée entre deux électrodes, sous basse pression ( $10^{-6}$  Torr), provoquant l'ionisation de l'atmosphère et la création d'un plasma de décharge lumineuse. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. Les atomes arrachés se condensent sur la surface du substrat pour obtenir le dépôt. La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications.[23]. Il est à noter que pour déposer des films isolants (diélectriques) on utilise la pulvérisation radiofréquence afin de maintenir la décharge. 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.

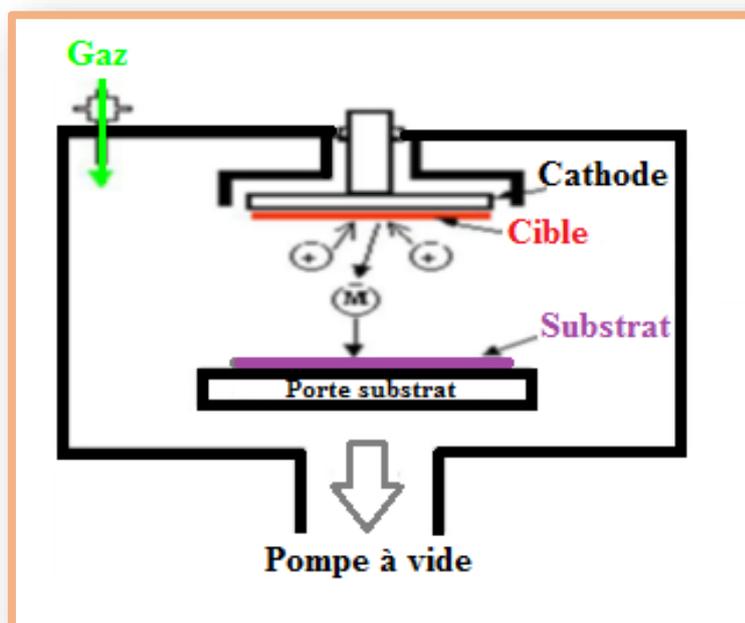


Figure I. 9.Principe de la pulvérisation cathodique.[24]

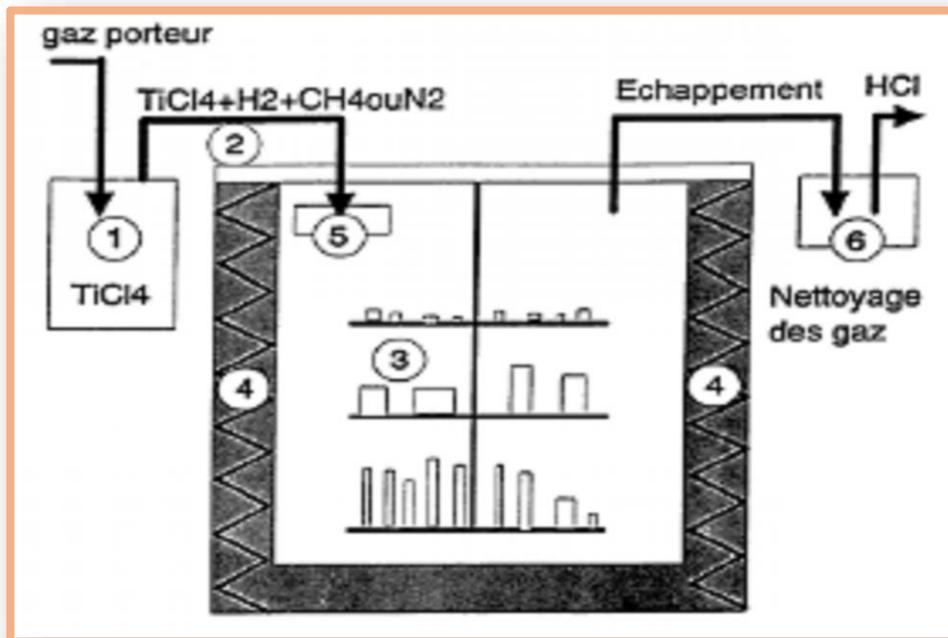
## I.4.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques comportent les techniques en milieu liquide qui utilisent des solutions comme précurseurs (sol-gel, spray pyrolyse et électrodéposition) ainsi que les techniques à dépôt en phase ou en milieu gazeuse (CVD, Laser CVD et Plasma CVD).

### I.4.2.1. CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Physical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse (précurseurs gazeux) réagissent chimiquement pour former une couche déposée sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats.[25]. 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 d'obtenir un dépôt de bonne qualité. Parmi les avantages et les inconvénients de cette méthode on peut citer [1] :

✓ Les avantages de cette technique sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. L'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.



**Figure I. 10.**Schéma de principe de CVD.[26]

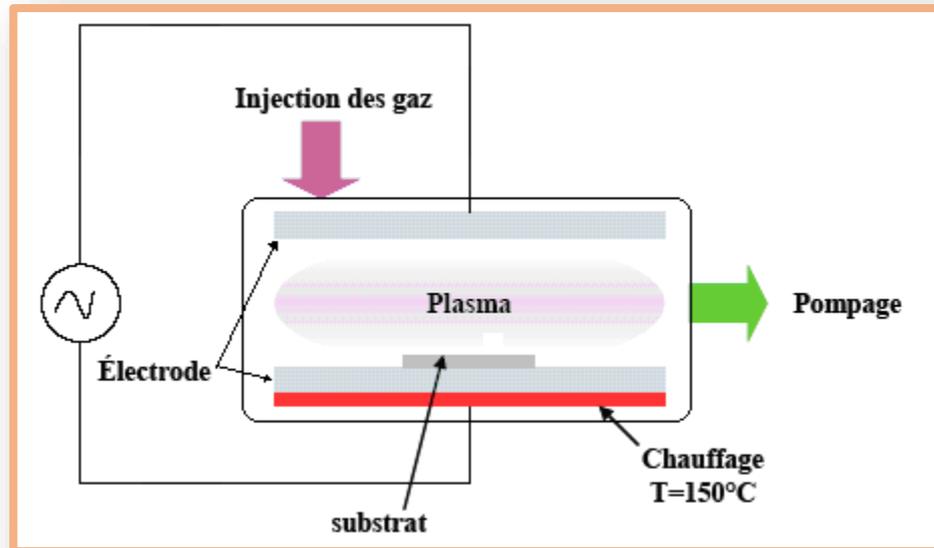
#### I.4.2.2. Laser CVD (LACVD)

La CVD assistée par laser (LACVD) est un procédé qui consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses.[27]. Le dépôt chimique en phase vapeur se fait alors à l'interface gaz-substrat.

#### I.4.2.3. Plasma CVD (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD : Plasma-Enhanced CVD) est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique.[10.28]. Dans ce procédé, le

plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radio-fréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement.



**Figure I. 11.** Principe du dépôt de films minces par PECVD. [10]

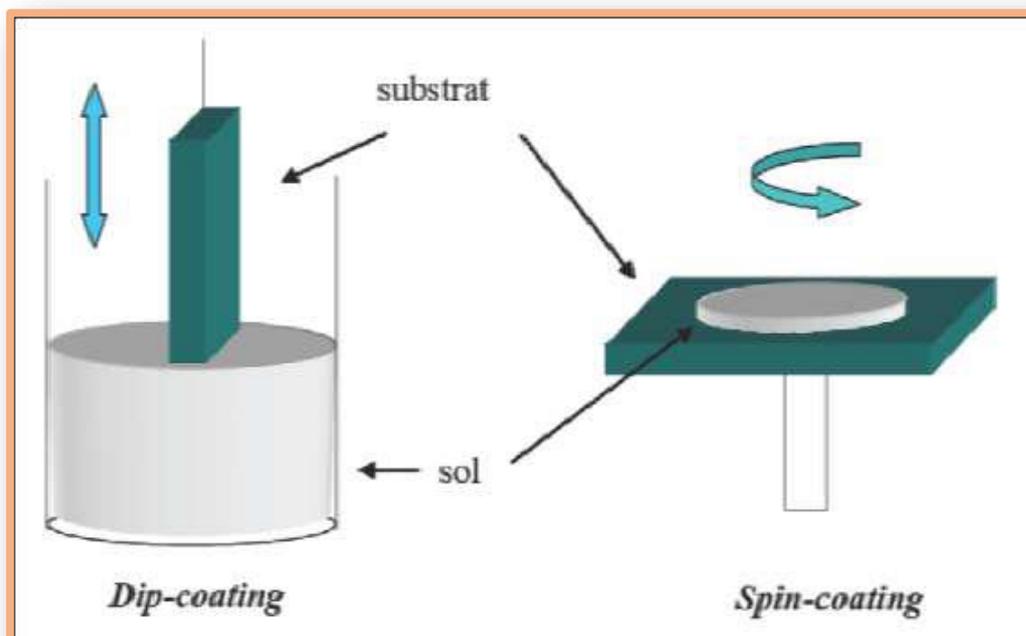
#### I.4.2.4. La méthode sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée actuellement pour préparer des couches minces de différents types d'oxyde métallique. Elle implique la transition d'un système de l'état liquide (« sol ») à l'état solide (« gel »). L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales, [29] généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation à basse température.

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [30] :

**a- Le spin-coating ou centrifugation :** consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

**b- Le dip-coating ou trempé :** il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.



**Figure I. 12.** Schéma conventionnel de dip et spin-coating.[31]

#### I.4.2.5. Spray pyrolyse

La méthode de spray pyrolyse a été utilisée pour élaborer nos couches minces. La description de cette méthode est bien détaillée dans le deuxième chapitre. Elle repose sur la pulvérisation d'une solution, contenant les éléments à déposer pour former le dépôt (solution des précurseurs chimiques), 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 la surface du substrat chauffé. En effet, sur la surface du substrat il se produit une réaction chimique qui permet d'élaborer une couche mince après l'évaporation des produits volatils de la réaction. Parmi les avantages de cette technique on peut citer [7.9]:

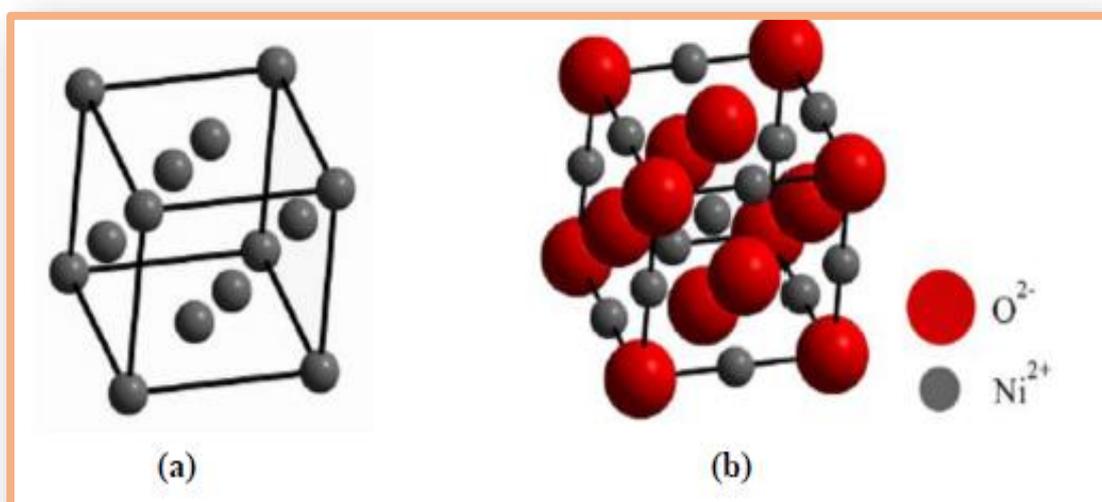
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- Possibilité de déposer plusieurs types de matériaux.
- Rapidité et simplicité de sa mise œuvre.
- Vitesse de dépôt considérable et de large surface.
- Couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique.

## I.5. Propriétés physiques de NiO

### I.5.1. Propriétés cristallographiques et structurales

La structure cristallographique de NiO est représentée sur la figure I.13. Le NiO se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl,[26] avec un paramètre de maille de l'ordre de 4,17 Å, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique. Le tableau I. 1 montre quelques propriétés cristallographiques de NiO.

La structure cubique de ce matériau 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 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  $R(O^{2-})=1,40 \text{ \AA}$ . [26, 32]



**Figure I. 13.** Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel.[26]

**Tableau I. 1.** Quelques propriétés cristallographiques d'oxyde de nickel. [26]

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

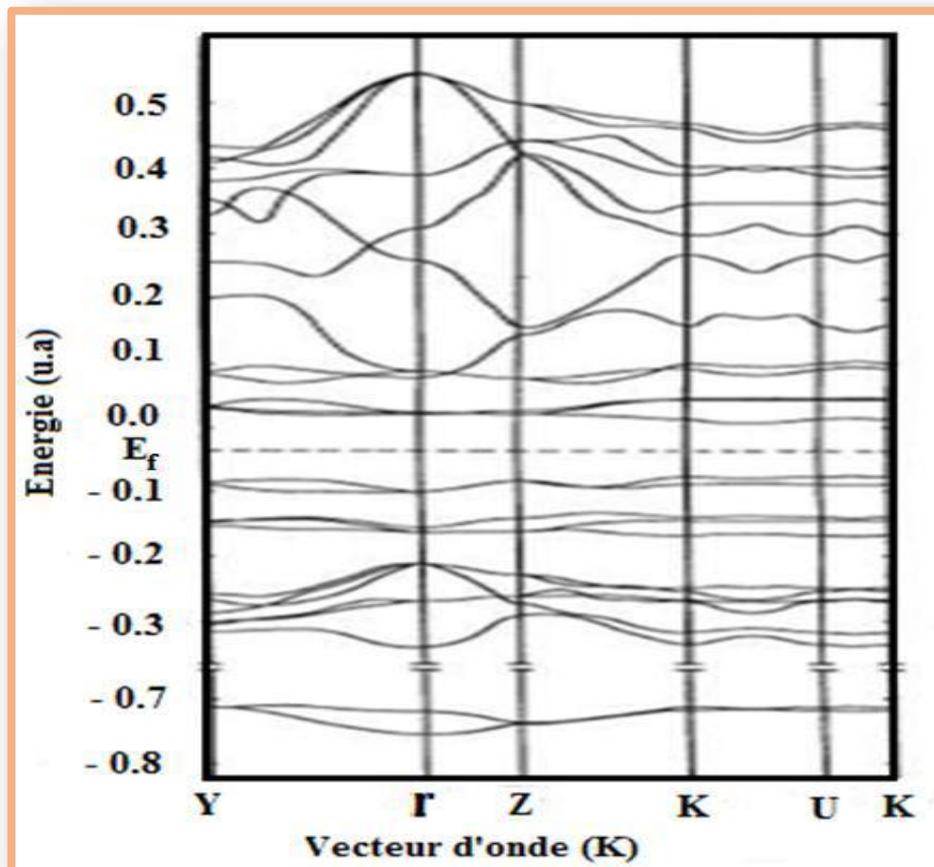
### I.5.2. Propriétés électroniques

Les structures électroniques de NiO :

O:  $1s^2 2s^2 2p^4$

Ni:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

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.[26]



**Figure I. 14.** Structure des bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie.[33]

### I.5.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p (extrinsèque) avec une faible conductivité électrique. On donne dans Le tableau I.2 quelques propriétés électriques de ce composé.[7,26]

**Tableau I. 2.** Propriétés électriques de NiO.[34, 26]

<b>Conductivité <math>\sigma</math> (<math>\Omega \cdot \text{cm}</math>)<sup>-1</sup></b>	0,1-10
<b>Mobilité <math>\mu</math> (<math>\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}</math>)</b>	0,1 – 1
<b>Densités électroniques N (<math>\text{cm}^3</math>)</b>	10 <sup>18</sup> – 10 <sup>19</sup>
<b>Constante diélectrique</b>	11,9

### I.5.4. Propriétés optiques

Le composé NiO est un matériau transparent dans le visible de gap optique direct et sa valeur dans le cas général comprise entre 3,6 et 4 eV.[34]. La transmittance est varié entre 40% - 80% et l'indice de réfraction est de l'ordre de 2,33.[26,33]. Il est à noter que les conditions d'élaboration des dépôts influent sur les différentes propriétés de ce matériau (optiques, électriques,...).

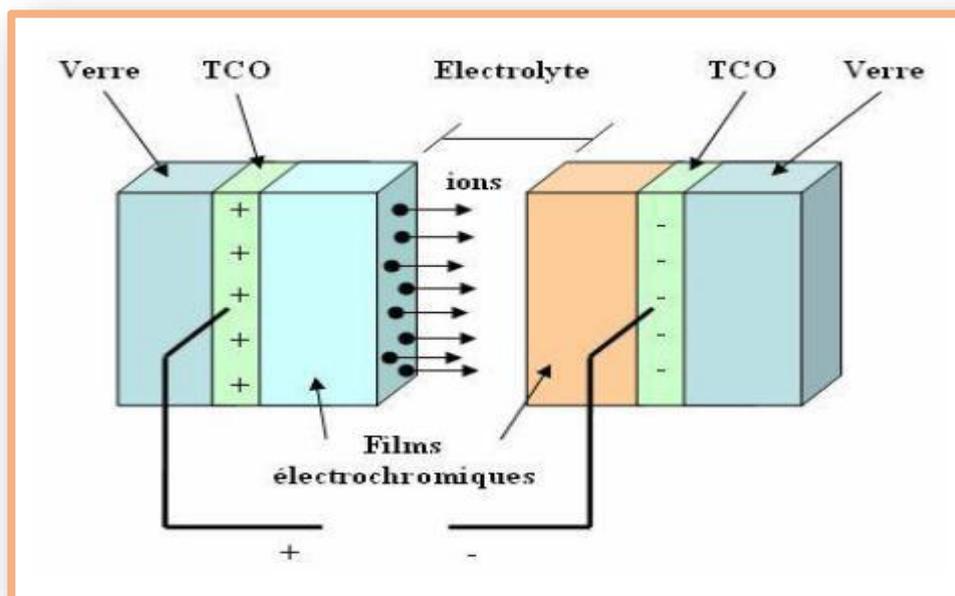
**Tableau I. 3.** Quelques propriétés optiques de NiO.

<b>Gap optique (eV)</b>	3,6 – 4[35]
<b>Transmittance (%)</b>	60%-80% [33,36]
<b>Indice de réfraction</b>	2,33 [33.36]

## I.6. Applications de NiO en couches minces

Le NiO est un matériau anti-ferromagnétique et un semi-conducteur de conductivité de type p ( $E_g \approx 3,6 - 4 \text{ eV}$ ). Ce matériau est un candidat prometteur en raison de sa bonne stabilité chimique et thermique [35], sa disponibilité (faible coût des matériaux), possibilité de le fabriquer par diverses techniques, ainsi que ce composé présente un ensemble de propriétés physiques intéressantes (optiques, magnétiques, électriques,...) qui lui permet de l'utiliser dans nombreuses applications, particulièrement dans le domaine électronique et optoélectronique [35- 37] :

- ✓ Matière active dans des capteurs chimiques de gaz.
- ✓ Anode dans les piles à combustible à l'oxygène.
- ✓ Éléments pour l'affichage des informations.
- ✓ Obturateur de lumière et de miroirs de réflexion variables.
- ✓ matériau de cathode pour piles alcalines.
- ✓ Domaine des fenêtres électro-chromiques (figure I.15).



**Figure I. 15.** Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches du composant.[33, 36]

# CHAPITRE II

Procédure expérimentale et  
techniques de caractérisation

## Chapitre II : Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

### II.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisé pour la synthèse de nos couches minces (NiO) est montré sur la figure (II.1). Les principaux éléments du montage sont :

✓ Une bouteille de verre transparent de volume 20 ml contient la solution de la pulvérisation. La solution utilisée est le chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) soluté dans l'eau distillée.

✓ Plaque chauffante (porte substrat): c'est un plateau chauffé par effet joule dont la température est réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple ( $40^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ ).

La technique est relativement simple et le dispositif est construit à partir des moyens traditionnels et non coûteux. Cette technique est parmi les méthodes efficaces utilisées actuellement pour la synthèse des dépôts en couches minces.[7, 38].



**Figure II. 1.** Dispositif expérimental de la technique utilisée pour élaborer nos couches minces (spray pyrolyse).

## II.2. Procédure expérimentale

### II.2.1. Préparation et nettoyage des substrats

Dans notre étude, les couches minces de NiO sont effectuées sur des substrats en verre (lame de verre). Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le NiO ( $\alpha_{\text{verre}}=8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{NiO}}= 7,93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [7,39] de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche - substrat, et pour des raisons économiques. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

Il est à noter que la qualité des dépôts dépend de la propreté et de l'état de surface de substrat. Donc, le nettoyage des substrats est une étape nécessaire pour la préparation des échantillons. Il faut éliminer toute trace de poussière et de graisse et toute trace de saletés qui gêneraient l'étalement homogène de la couche sur la surface du substrat. Il faut aussi vérifier que la surface du substrat ne comporte pas de défauts de planéité (rugosité). Ces conditions sont indispensables à une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à l'uniformité de l'épaisseur de la couche.

Les substrats ont été nettoyés de la manière suivante :

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

### II.2.2. Préparation des solutions

Le tableau II.1 montre quelques propriétés physiques et chimiques de chlorure de nickel hexa-hydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (figure II.2).

**Tableau II. 1.** Quelques propriétés physico-chimiques de chlorure de nickel hexa-hydraté.[7]

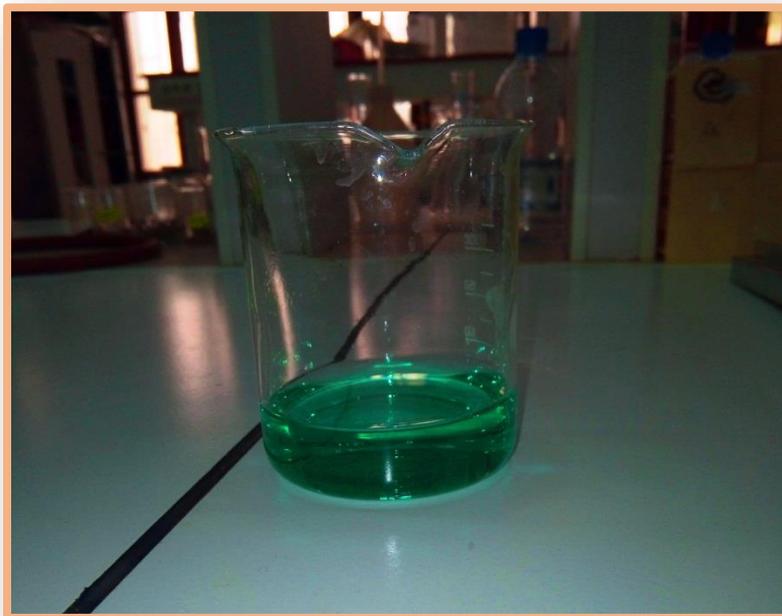
<b>Apparence</b>	Solide cristallin de couleur verte
<b>Formule moléculaire</b>	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<b>Masse molaire</b>	237,66 g/mol
<b>Masse volumique</b>	1,92 g/cm <sup>3</sup>
<b>Point de fusion</b>	140 °C
<b>Solubilité</b>	Exemples (Soluble dans l'eau et dans le méthanol)



**Figure II. 2.** Chlorure de nickel hexa-hydraté.

Dans ce travail, le chlorure de nickel hexahydraté est utilisé comme matériau source de Ni que nous avons dissous dans l'eau distillée. La figure II.3 montre l'aspect final de la

solution. En effet, Après l'agitation magnétique (quelques minutes) à la température ambiante la solution devient de couleur verte, transparente et homogène (Figure II.3).



**Figure II. 3.**L'aspect de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissout dans l'eau distillée après l'agitation magnétique.

### II.2.3. Description de la technique de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. En effet, le principe de la méthode de spray pyrolyse consiste à pulvériser mécaniquement une solution de précurseurs chimiques ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans notre cas qui sont facilement soluble dans l'eau distillée) sur le substrat disposé sur un porte substrat chauffé. Lorsque le chauffage est réalisé, on pulvérise la solution sur le substrat (lame de verre) qui se sort du bec sous forme de gouttelettes très fines. Après la pulvérisation de la solution, il se produit une réaction chimique sur la surface chauffée du substrat, qui permet d'obtenir une couche mince de NiO après l'évaporation des éléments en excès (éléments volatiles). Les dépôts ont été élaborés sur des substrats en verre chauffés à température 500 °C. A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le substrat. Ensuite, on récupère nos échantillons.

Dans notre travail, nous avons étudié l'influence de la concentration de la solution (0.025 M, 0.05 M, 0.075 M et 0.1 M) sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de NiO. Les résultats des mesures optiques et structurales seront analysés et discutés dans le chapitre suivant.

#### II.2.4. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales pour élaborer nos couches minces NiO sont présentées sur le tableau II.2.

**Tableau II. 2.** Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de NiO.

Echantillon	Concentration de la solution (mol.l <sup>-1</sup> )	Température du substrat (°C)	Temps de dépôt (min)	Distance bec-substrat (cm)
1	0.025	500	5	25
2	0.05			
3	0.075			
4	0.1			

### II.3. Techniques de caractérisation

Dans les parties suivantes de ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques utilisées pour caractériser et mesurer les propriétés optiques et structurales de nos couches minces.

#### II.3.1. Caractérisation Structurale (Diffraction de rayons X)

##### A) Principe de l'analyse par DRX

L'étude par la diffraction des rayons X des matériaux cristallins en couches minces permet de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches déposées et de déterminer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle permet aussi d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II.4). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

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

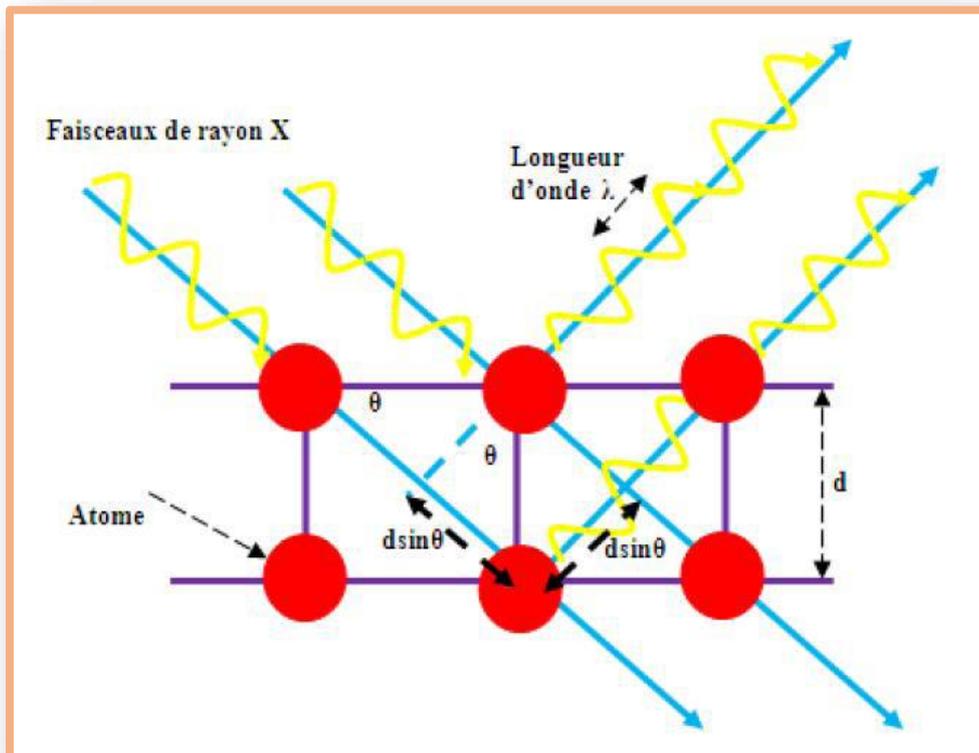
Avec :

$d_{hkl}$ , est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l)

$\theta$ , l'angle d'incidence (ou de réflexion par rapport à ces plans)

$\lambda$ , la longueur d'onde des photons X incidents

n, l'ordre de diffraction.



**Figure II. 4.**Principe de la diffraction des rayons X[40].

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon. Nous avons basé sur la fiche JCPDS N° 04-0835 pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos couches minces de NiO (Tableau II.3).

Dans le diffractomètre, les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 Å.

**Tableau II. 3.**Fiche JCPDS N° 04-0835, de NiO

04 0835 Wave length: 1.54184					
NiO	2θ	Int	h	k	l
	37.312	91	1	1	1
Nickel Oxide	43.334	100	2	0	0
	62.974	57	2	2	0
Bunsenite. Syn	75.516	16	3	1	1
	79.470	13	2	2	2
Rad: CuKα	λ=1.5405	Filter Ni	Beta	d-sp	
Cut off	Int: Diffract	I/cor	3.30		
Ref: Swanson, Tatge. Natl. BurStand. (U.S). Circ. 539. 1. 47	107.134	7	3	3	1
	111.293	21	4	2	0
	129.403	17	4	2	2
	147.015	7	5	1	1
Sys: Cubic	S.G: Fm3m(225)				
a: 4.1769	b:	c:	A:	C:	
α:	β:	γ:	Z: 4	mp	
Ref: Ibid.					
Dx: 6.809	Dm 6.898	S3/FoN F <sub>10</sub> : 37(0.027, 10)			
Ex	ηωβ: 2.73	zY:	sign: 2V		
Ref: Dana's System of Mineralogy. 7th Ed... 1. 500					
Color: Green					
Sample obtained from Johnson Matthey Company. Ltd. CAS #: 1313-99-1. Spectroscopic analysis shows faint traces of Mg, Si and Ca. known to be distorted to a rhombohedral cell. Cl Na type. Halite group. Periclase subgroup. PSC: cF8. To replace 1-1239, 2-1216 and 3-1287. Deleted by 47-1049, only 1 quality. Weismann 5/93. Mwt: 74.70. Volume [CD]: 72.87.					
©1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 1.30					

### B) Paramètre du réseau cristallin

Pour déterminer le paramètre cristallin (paramètre de maille « a ») des couches minces on a utilisé la relation [41] :

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

d : la distance interréticulaire des plans (hkl).

### C) Taille des cristallites

En ce qui concerne l'estimation de la taille des cristallites de différents échantillons, celle-ci est calculée à partir de la formule de Scherrer [42]:

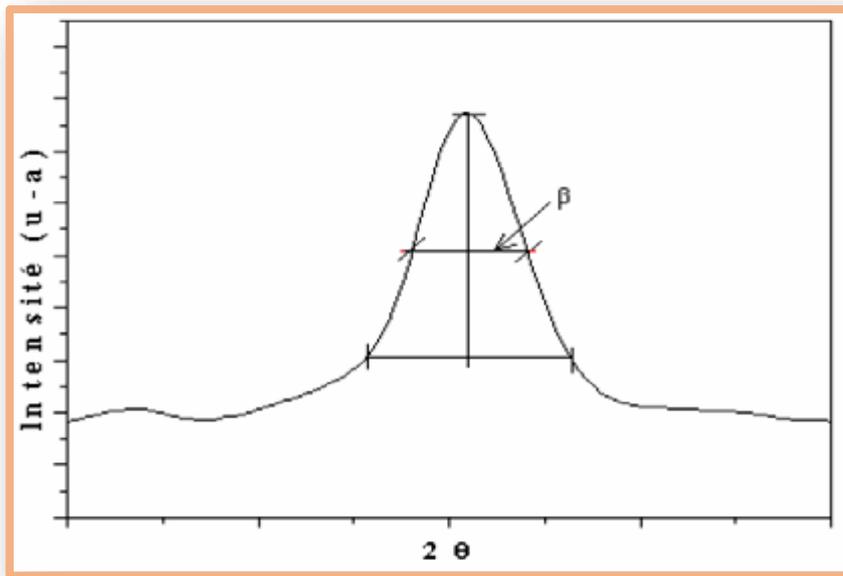
$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.3})$$

D: la taille des cristallites.

$\lambda$ : la longueur d'onde des rayons X utilisées.

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimée en radian (Figure II.5).

$\theta$ : l'angle de diffraction (la position du pic de diffraction considéré).



**Figure II. 5.**Illustration montrant la définition de  $\beta$  (la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de rayons X).

### II.3.2. Caractérisation optique (Spectroscopie UV- visible)

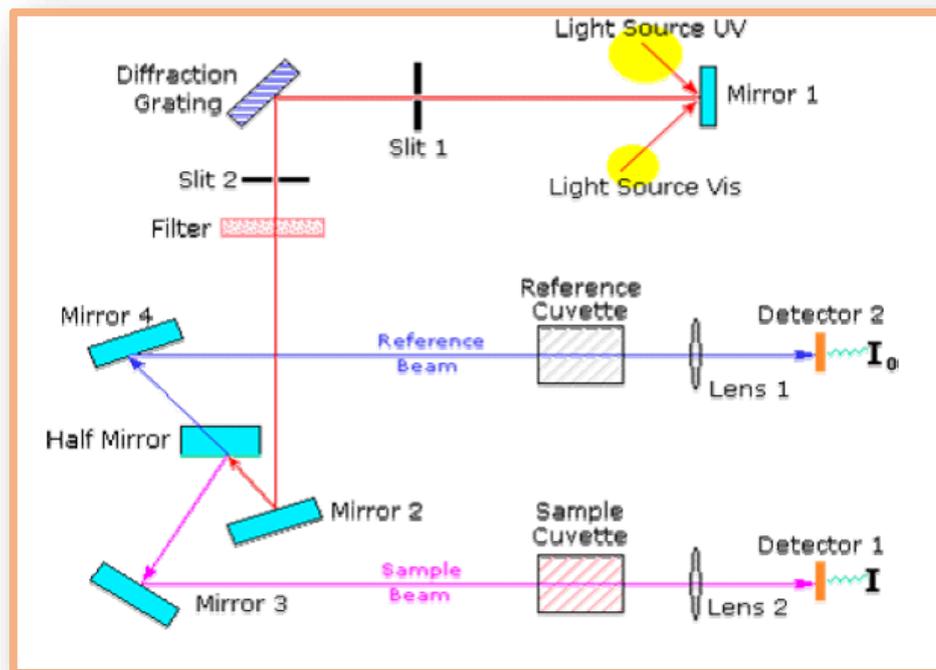
Parmi les aspects les plus importants de la caractérisation des couches minces est l'étude de leurs propriétés optiques. Dans ce travail de l'étude des propriétés optiques on a basé sur l'utilisation du spectromètre UV- Visible (UV.1601 PC, Figure II.6) pour déterminer plusieurs paramètres tels que l'épaisseur des films et leurs caractéristiques concernant l'étude optique (largeur de la bande interdite et l'état de désordre (énergie d'Urbach)) en exploitant des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde

dans le domaine de l'UV-visible.

Le 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). La gamme spectrale s'étend de l'UV-Visible :  $\lambda = 200 - 1100 \text{ nm}$ . Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la (Figure II.7).



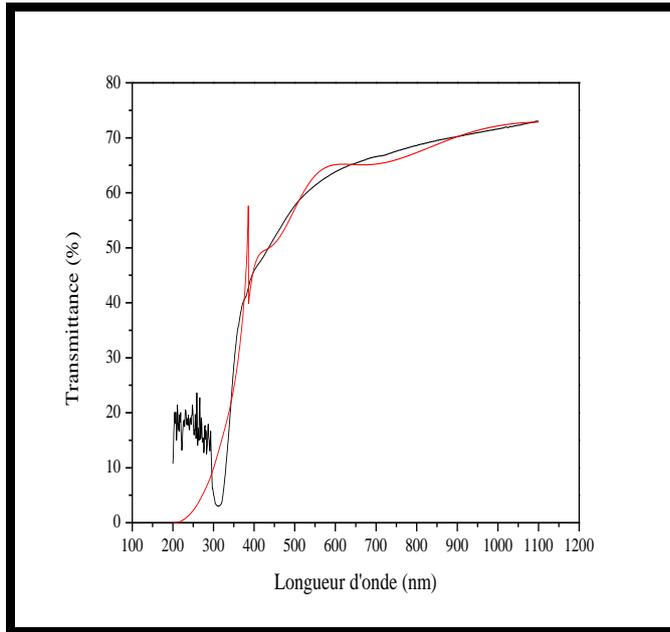
**Figure II. 6.**Photo du dispositif de la spectroscopie UV-visible utilisé (Laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie. Université Larbi Tébessi. Tébessa).



**Figure II. 7.**Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible. [43]

### A) Mesure de l'épaisseur des couches minces

L'épaisseur des couches minces a été déterminée à l'aide d'un logiciel qui son principe général consiste à varier quelques paramètres tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction et le gap optique et d'utiliser la méthode de moindres carrés pour ajuster une courbe de transmittance simulée à celle mesurée [10,44] (Figure II.8).



Paramètre	Valeur
Epaisseur (nm)	294
n	1.67
$\lambda_{Eg}$ (nm)	336

**Figure II. 8.** Calcul de l'épaisseur du film NiO à partir de spectre de la transmittance (couche élaborée à 0.075 M).

### B) Détermination du gap optique

Le matériau NiO possède un gap direct. Dans ce cas, l'expression du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction du gap optique ( $E_g$ ) et de l'énergie ( $h\nu$ ) des photons s'écrit sous la forme [45]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

A est une constante,  $E_g$  est la largeur de la bande interdite (ou gap optique exprimé en eV) et

$$h\nu \text{ est l'énergie d'un photon en eV } (h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})})$$

Donc, On peut déduire la valeur du gap optique des échantillons par l'extrapolation à  $\alpha^2=0$  la droite donnant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure II. 9).

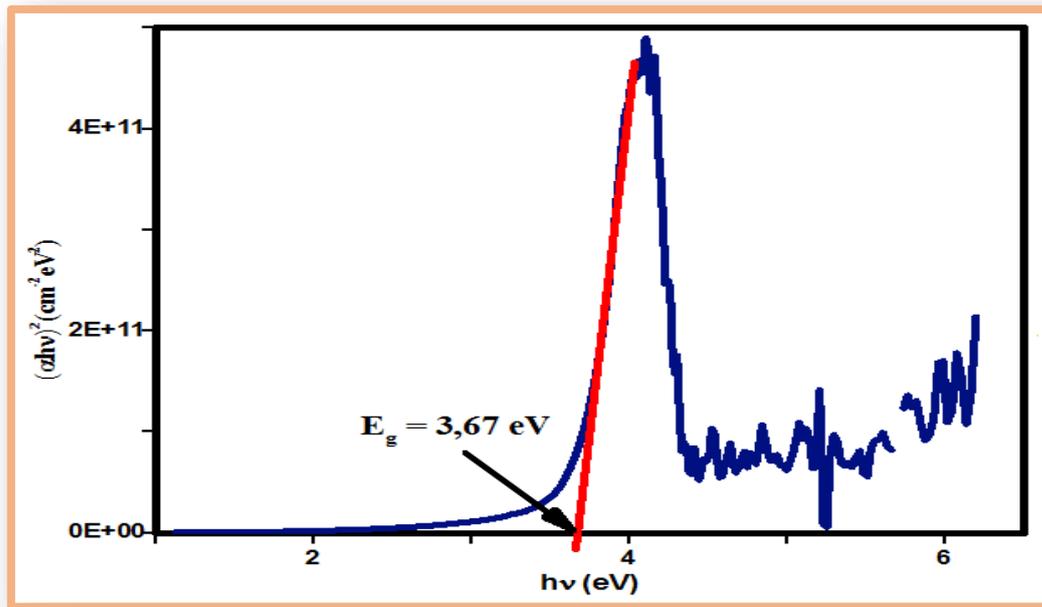


Figure II.9. Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO.

### C) Détermination de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine d'étude des propriétés optiques, l'énergie d'Urbach est un paramètre important qui caractérise l'état de désordre dans les matériaux. L'expression du coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach, s'écrit [46] :

$$\alpha = \alpha_o \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.5})$$

D'où :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_o + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{II.6})$$

Ainsi, la valeur de  $E_u$  est déterminée à partir du traçage de la courbe  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$  (Figure II.10).

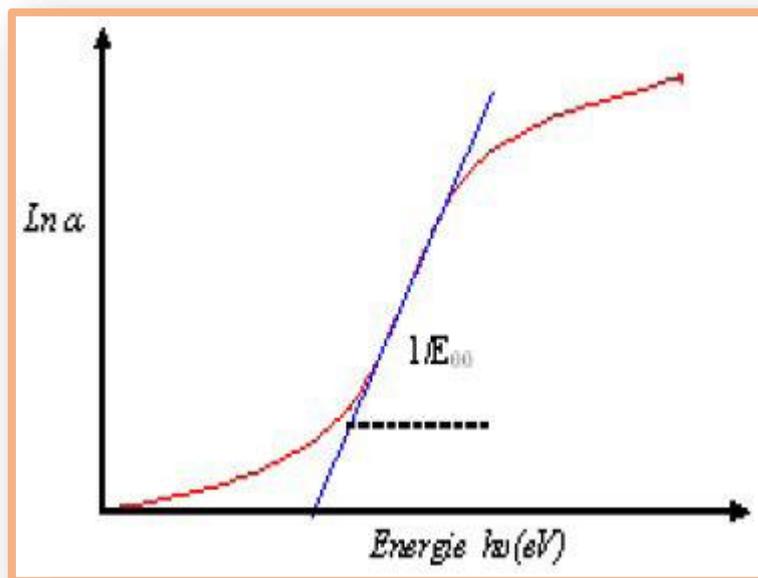


Figure II. 10. Détermination de l'énergie d'Urbach d'une couche mince.

# CHAPITRE III

## Résultats et discussions

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

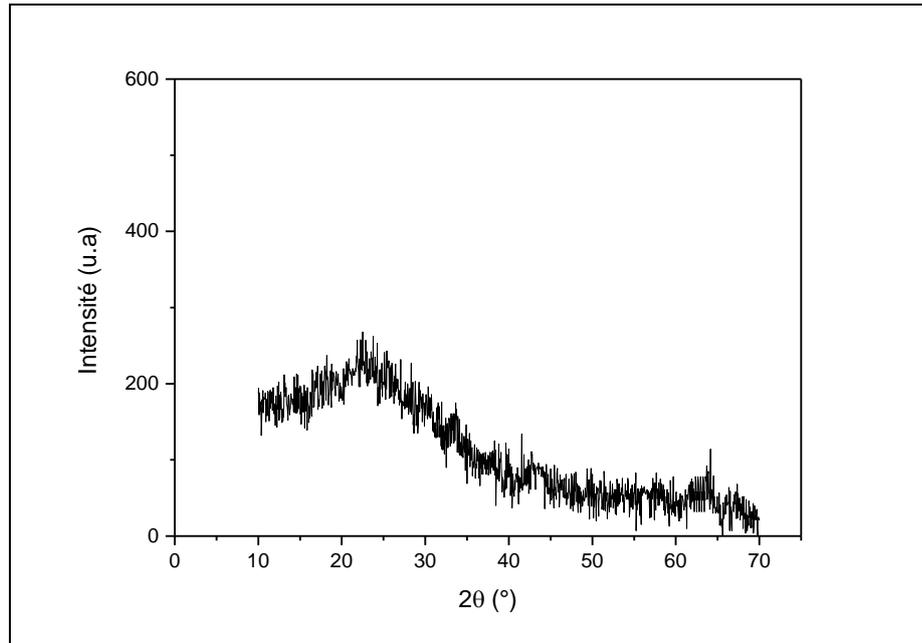
### **III.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à exposer nos résultats expérimentaux et l'analyse de ces résultats pour les variations des propriétés structurales et optiques des couches minces NiO, afin de trouver les meilleures conditions d'élaboration des dépôts de bonne qualités physiques. En effet, nous avons étudié l'influence de la molarité de solution (0,025 M, 0,05 M, 0,075 M et 0,1 M) sur les propriétés structurales et optiques de nos échantillons préparés par la technique de spray pyrolyse. Les conditions de travail pour la synthèse de nos échantillons sont présentées dans le chapitre précédent.

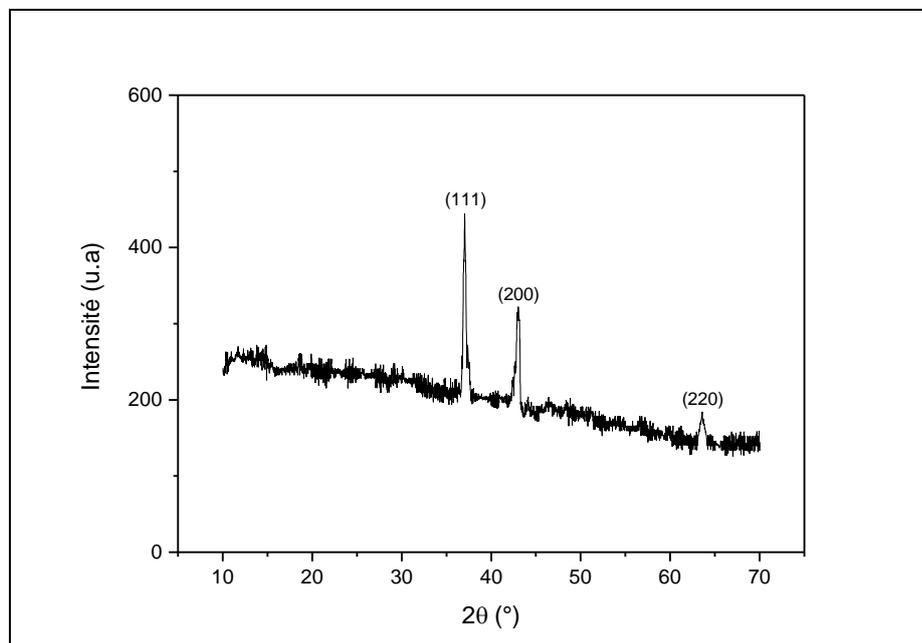
### **III.2. Caractérisation des couches minces de NiO**

#### **III.2.1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X**

Les figures III.1 et III.2 montrent l'évolution du spectre de diffraction des rayons X des couches minces NiO en fonction de la molarité. On a fait des mesures de deux échantillons (0.025 M et 0.1 M). On remarque que la structure de la couche mince élaborée à 0.025 M est amorphe. La couche élaborée à 0.1 M est poly-cristallin avec différentes orientations [(111), (200), (220)] ce qui confirme la structure cubique à faces centrées (CFC) des films. Les positions des pics présentant dans le spectre de diffraction (tableau III.1) sont légèrement décalées vers des valeurs différentes de  $2\theta$  (fiche JCPDS, tableau II.3). Ce décalage des pics peut être attribué à l'effet des contraintes durant la croissance de la couche.



**Figure III. 1.** Spectre de diffraction des rayons X de couche mince de NiO élaborée à 0.025M.



**Figure III. 2.** Spectre de diffraction des rayons X de couche mince de NiO élaborée à 0.1 M.

**Tableau III. 1.** Comparaison de la valeur de  $2\Theta$  des pics de spectre DRX de l'échantillon élaboré à 0.1 M.

Concentration de la solution	$2\Theta(111)$	$2\Theta(200)$	$2\Theta(220)$
0.1 M	37.238	43.167	63.139
$2\Theta$ (fiche JCPDS N° 04-0835)	37.312	43.334	62.974

Le paramètre de maille ( $a$ ) pour l'échantillon préparé à 0.1 M est calculé (tableau III.2). Sa valeur est en bon accord avec celle donnée dans la fiche JCPDS N° 04-0835(4,1769 Å). La taille moyenne des cristallites de la couche mince a été déterminée à partir de la relation de Scherrer [42]. Sa valeur est de l'ordre de 18 nm.

**Tableau III. 2.** Valeur du paramètre cristallin de la couche NiO élaborée à 0.1 M.

Molarité (mol/l)	0,025	0,1
Paramètre de maille $a$ (Å)	/	4.18

### III.2.2. Caractérisation optique

Dans cette partie de travail de l'étude des propriétés optiques on a exploité les mesures de la transmission pour calculer la largeur de la bande interdite ainsi que l'énergie d'Urbach (état de désordre).

#### III.2.2.1. Etude de la transmittance

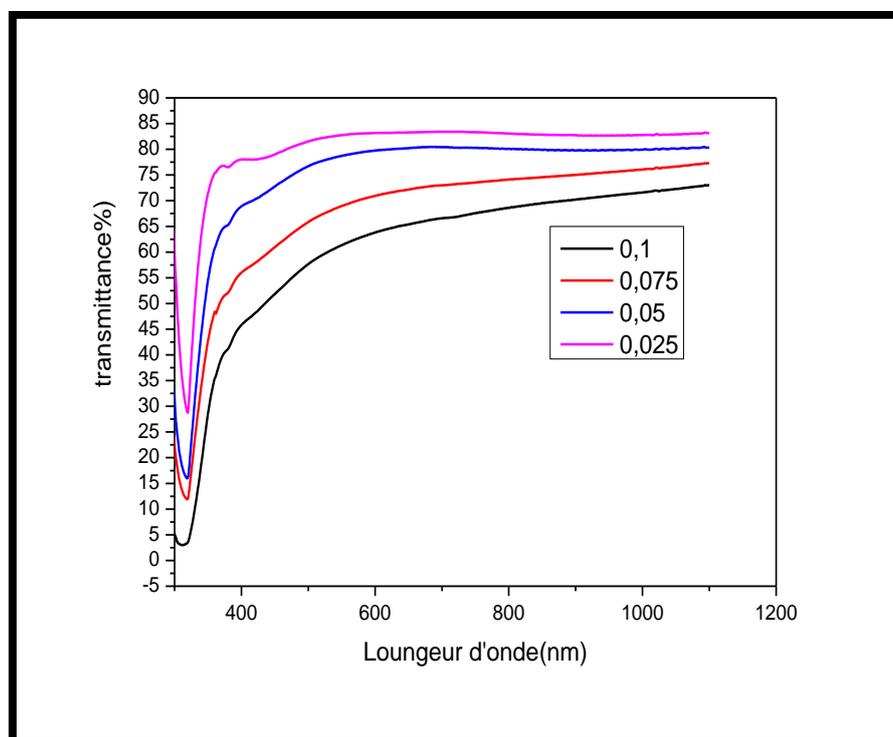
La figure III.3 représente les spectres de transmission optique des films NiO élaborés à différentes molarités (concentration des précurseurs). L'allure générale des spectres de transmission est identique. L'ensemble des spectres sont composés de deux régions différentes :

- 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 décroît avec l'augmentation de la molarité. Ce comportement

peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur des films (tableau III.3) et donc l'augmentation du nombre des atomes du nickel dans les couches minces avec l'augmentation de la molarité. En effet, lorsqu'on augmente la molarité la couche devient plus riche au nickel.

**Tableau III. 3.** Valeur de l'épaisseur des films NiO en fonction de la molarité.

<b>Molarité (mol/l)</b>	0,025	0,05	0,075	0,1
<b>Epaisseur (nm)</b>	225	281	294	313

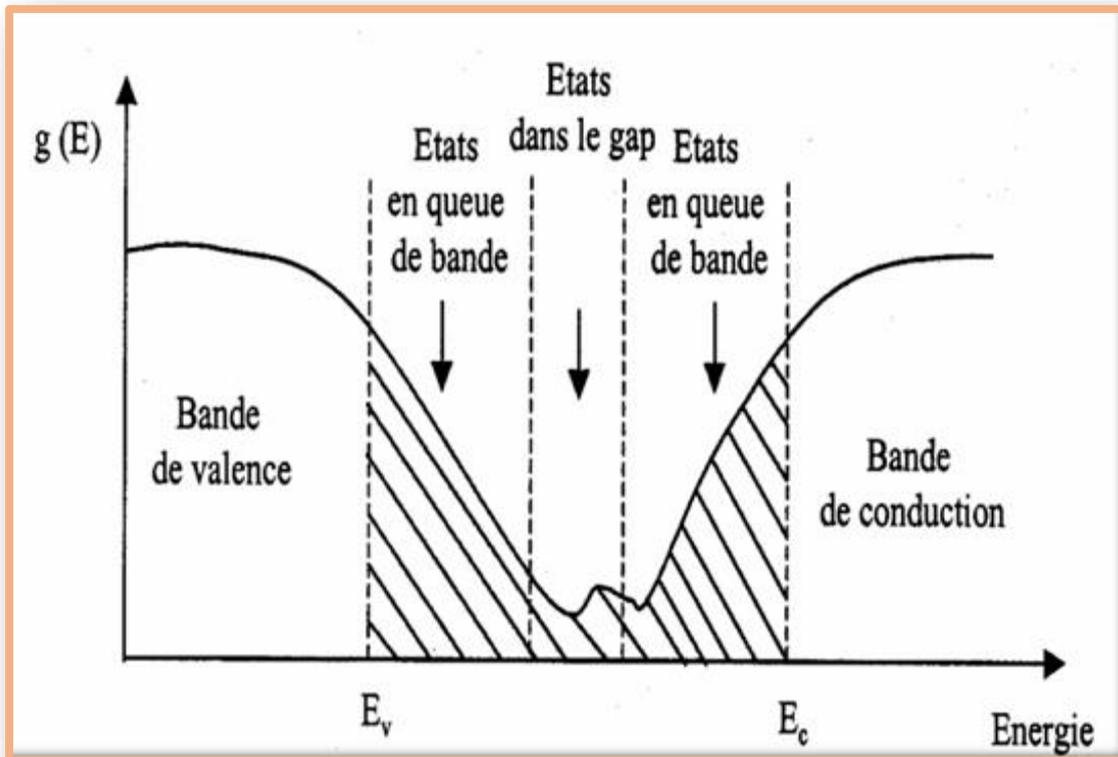


**Figure III. 3.** Variation de la transmittance des films NiO à différentes molarités.

### III.2.2.2. Etude de désordre (Energie d'urbach)

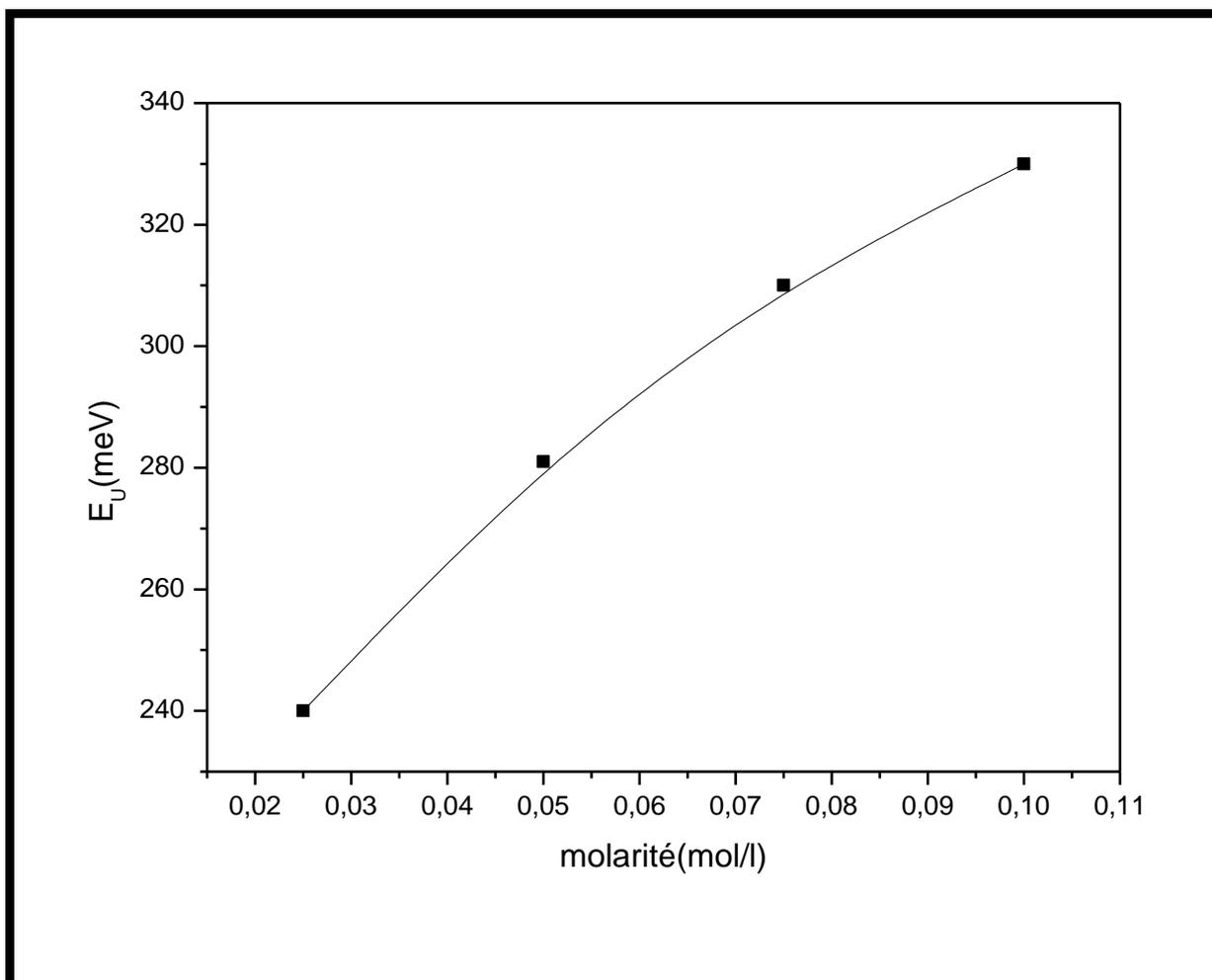
Nos couches minces sont préparées par la technique de spray pyrolyse et donc les atomes arrivant sur le substrat, après la pulvérisation de la solution, n'occupent pas généralement leurs positions idéales pour former le composé NiO. Dans ce cas on trouve la

possibilité de la formation de différents types de défauts dans la couche 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 [47] (figure III.4).



**Figure III. 4.** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [47].

La relation d'Urbach ( $E_u$ ) est utilisée pour déterminer le désordre de nos échantillons [46]. La figure III.5 représente la variation du désordre dans les couches minces élaborées en fonction de la molarité. On remarque que le désordre dans les films augmente avec l'augmentation de la molarité et ceci est dû à l'augmentation du nombre des atomes de nickel dans le réseau du NiO.



**Figure III. 5.** Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de NiO avec la molarité.

### III.2.2.3. Gap optique

A partir des spectres de la transmission nous avons calculé les valeurs de la largeur de bande interdite (gap optique ou gap d'énergie,  $E_g$ ) des couches minces NiO. Ceci est déterminé à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  et de son intersection avec l'axe des énergies de photons (figure III.6). On montre sur la figure III.7 la variation du gap optique avec la molarité de la solution. On remarque que le gap optique des couches minces décroît avec l'augmentation de la molarité. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation du désordre dans les matériaux.

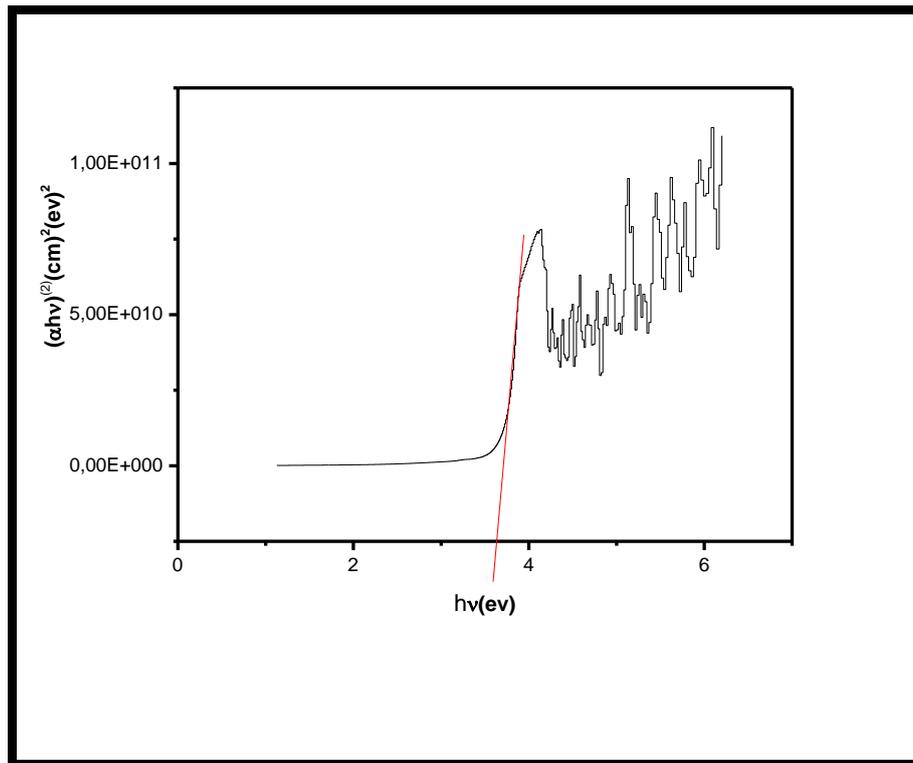


Figure III. 6. Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  de couche mince NiO élaborée à 0,1 M.

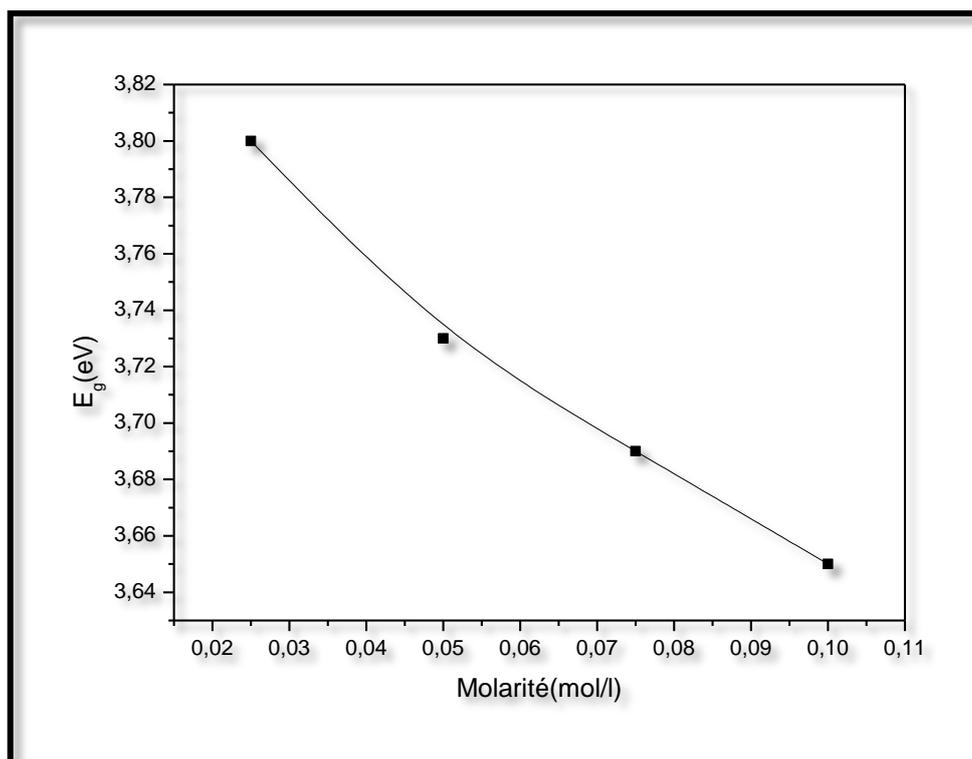
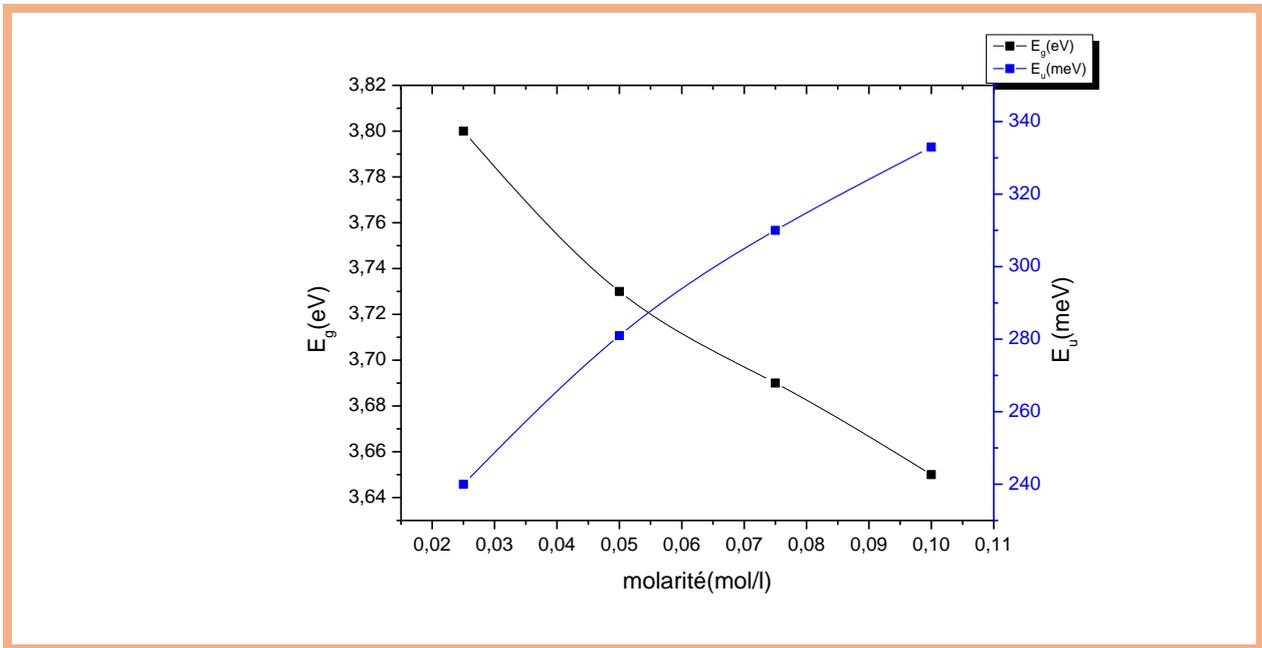


Figure III. 7. Variation du gap optique des films NiO en fonction de la molarité.

La figure III.8 représente une comparaison entre la variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction de molarité. On remarque que ces deux paramètres sont variés inversement avec la molarité. La diminution du gap optique est due à l'augmentation de degré du désordre dans les échantillons et inversement.



**Figure III. 8.** Comparaison entre la variation du gap optique et celle de l'énergie d'Urbach des films NiO en fonction de la molarité.

# Conclusion générale

## **Conclusion générale**

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la molarité de solution sur des propriétés optiques et structurales des couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Ces échantillons ont été élaborés par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés (500 °C) en utilisant pour la pulvérisation la solution de précurseur  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{l'eau distillée}]$ . Le temps de dépôt est 5 minutes.

Les propriétés structurales ont été étudiées par la diffraction de rayons X et les propriétés optiques à l'aide de la spectroscopie UV-Visible.

En ce qui concerne les propriétés structurales, on a fait des mesures par la diffraction de rayons X sur deux échantillons (0.025 M et 0.1 M). Les résultats de diffractogramme montrent que l'échantillon élaboré à 0.025 M est de structure amorphe tandis que l'autre échantillon (0.1 M) est poly-cristallin avec différentes orientations [(111), (200) et (220)] ce qui confirme la structure cubique de la couche mince. La constante de maille et la taille des cristallites de la couche mince poly-cristalline (0.1 M) sont calculées.

Quant à l'étude des propriétés optiques, la transmission des couches minces diminue avec l'augmentation de la molarité (0.025 M, 0.05 M, 0.075M et 0.1 M) qui est peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur des films. Le gap optique des couches minces décroît avec l'augmentation de la concentration de la solution (molarité). Ce comportement est justifié par l'augmentation du désordre dans les matériaux. Les valeurs calculées des gaps optiques varient entre 3,65 eV et 3,80 eV.

# Références

## Références

- [1] A.Moustaghfir ,Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (France) 2004.
- [2]O.Daranfed , Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d’Oran (Algérie) 2009.
- [3] B.A. Reguig, M. Reragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006,**90**, 1381–1392.
- [4] S. Benramache. Thèse de Doctorat en Sciences, Université Mohamed Khider-Biskra. (Algérie) 2012.
- [5] A.Hafdallah .Mémoire de magister,Université Mentouri-constantine (Algérie) 2007.
- [6]H. Jiang, H. J. Wlatlaw, M. Ostling, F. M. D’heule, C. S. Pettrson, *J. Appl. Phys*,1989,**65**, 567.
- [7] H. Latreche et F.Z. Ayed, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi- Tébessa (Algérie) 2017.
- [8] I. Rahil, Mémoire de magister,Université Mentouri-constantine. (Algérie) 2008.
- [9] S. Kemache, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi de Tébessa (Algérie) 2014.
- [10]L. Herissi, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M’hidi-Oum El Bouaghi (Algérie) 2008.
- [11] F. Z. Mimouni, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d’Oran (Algérie) 2009.
- [12]K. Kamli, Mémoire de magister, Université Med Khider de Biskra (Algérie) 2013.
- [13] C.M. Lampert, *Energy Mater*, 1981,**6**, 6-11.
- [14] N. BOUHSSIRA, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2005.
- [15]G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Universite, Montpellier II ,(France), 2002.
- [16]S. P. Murarka, *Mater letters* 1982,**1**, 26.
- [17]K. N. Tu, J .W. Mayer, *Thin film interdiffision and reaction*, Ed Wiley- Interscience.
- [18] R.oudissa, Mémoire de magister,Université Mentouri Constantine (Algérie) 2011.
- [19]K. Bouchouareb, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d’Oran (Algérie) 2014.
- [20] A. Loir ,Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne (France) 2004.
- [21] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, *John Wiley & Sons, Inc*, 1994,**8**,613.

- [22] S. Rahmene, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Mohamed Kheider – Biskra (Algérie) 2008.
- [23] J. L. Vossen and W. Kern, *Thin Film Processes*, Academic Press, New York, 1978.
- [24] H. Benyahia, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (Algérie).
- [25] S. Abed, thèse de magister, Université de Constantine (Algérie) 2005.
- [26] H. Benzarouk, Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar. Annaba (Algérie) 2008.
- [27] A. Mennad, p715. *Revue des Energies Renouvelables* , 2015 ,**18** ,4 713 – 719.
- [28] A. Richardt, A.M. Durand, Paris, 1994, 132-136.
- [29] S. Saitzek. Thèse de l'Université de Toulon et du Var (2005).
- [30] F. Ynineb, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (Algérie), 2010.
- [31] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 1978,**49**,3993.
- [32] S. Stanescu, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I(France) 2002.
- [33] M. Menea, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi de Tébessa (Algérie) 2015.
- [34] H.L.Chen, Y.M.Lu, W.S.Hwang , *Thin Solid Films* ,2006,**498**, 1-2, 266-270,
- [35] J.F. Wager, "*Transparent electronics*",*Science*,2003,**300**, 1245-1246 ,.
- [36] F.Khenatcha, Mémoire de magister, Université d'Oran(Algérie) 2011.
- [37] R. Romero, F. Martin, J.R. R. Barrado, D. Leinen,*Thin Solid Films*, 2010, **518**, 44 – 99.
- [38] O. Kijatkina, M. Krunks, A. Mere, B. Mahrov and L.Dloczik,*Thin Solid Film*,2003, **431-432**, 105-109.
- [39] S. Guitouni, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (Algérie), 2010.
- [40] S. Amara, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie, 2015.
- [41] U. J. Chavan, A. A. Yadav, *Engineering sciences & research technology*, 2016, **5**, 284.
- [42] R.A. Ismail, S.Ghafori, G. A. Kadhim, *Appl Nanosci*, 2013, **3**,509–514.
- [43] S. Chelouche, Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie), 2012.
- [44] R. Swanepoel, *J. Phys. E.Sci. Instrum*, 1983, **16**,56.
- [45] J. Tauc, A. Menthe, *Non- Crystalline. Solids*, 1972, **8**, 569-585.
- [46] M. Pal, Y. Tsujigami, A. Yoshikado, H. Sakata,*Phys. Status Solidi A*, 2000, **182**, 727.
- [47] H.Benamra, Mémoire de master, Université Mohamed Kheider-Biskra (Algérie) 2013.