

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



MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des matériaux**

Thème

*Contribution à l'étude des films minces de NiO
déposés par voie chimique.*

Présenté par :

Maroua ABER et Fadja KENNAZ

Devant le jury :

Hichem FARH	Pr	Université Larbi Tébessi	Président
Mourad KHECHBA	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
Abdelkader HAFDALLAH	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : **24/06/2021**

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



MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des matériaux**

Thème

*Contribution à l'étude des films minces de NiO
déposés par voie chimique.*

Présenté par :

Maroua ABER et Fadia KENNAZ

Devant le jury :

Hichem FARH	Pr	Université Larbi Tébessi	Président
Mourad KHECHBA	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
Abdelkader HAFDALLAH	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : **24/06/2021**



العلماء والباحثين في العلوم الطبيعية والحيوية
 INCHARGE DES SCIENCES EXACTES
 ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : M. aroua ABER et Fadja KENNAZ

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

N° de carte d'étudiant : 161634019953 et 161634019407

Année universitaire : 2020/2021

Domaine: sciences de la matière

Filière: physique

Spécialité: physique des matériaux

Intitulé du mémoire :

..... contribution à l'étude des films minces
 de NiO déposés par voie chimique

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 :

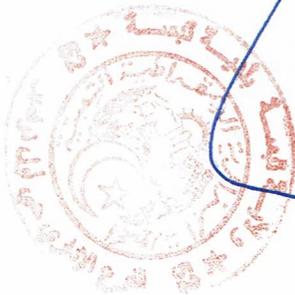
L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

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

18 جويلية 2021

Fait à Tébessa, le : 11/07/2021

Signature de l'étudiant(e) :



الجامعة الجزائرية الديمقراطية الشعبية
 المجلس الأعلى للدراسات والبحوث
 ويتفويض
 من اداري بالفرع البلدي
 بمانى الهادي

(Handwritten signature of M. aroua ABER)

(Handwritten signature of Fadja KENNAZ)



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département Sciences de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Année universitaire 2020/2021



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidat(s) :

Nom et prénom du candidat : Maroua ABER et Fadia KENNAZ

Intitulé du Sujet : Contribution à l'étude des films minces
de NiO déposés par voie chimique

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Hichem FARH

Grade : Prof

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance du Mémoire sus citée comportant les réserves suivantes :

- Page de garde
- Introduction générale
- Abstract
- Références

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

..... toutes les remarques ont été éléves

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le... 11/07/2021

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Hichem FARH

Dédicace
DÉDICACE

À nos familles.
À NOS FAMILLES



Fadia
FADIA

&
&

Maroua
MAROUA

Remerciements

Nous remercions, en premier lieu, Allah le tout puissant de nous avoir donnés la volonté et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **Mourad KHECHBA**, Maître de conférence A 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, d'avoir proposé le sujet de ce mémoire et le dirigé de bout en bout grâce à son aide, ces critiques et ses conseils qui m'en permis d'évoluer et de comprendre le sujet sur les couches minces, ainsi que ses connaissances scientifiques qui m'ont aidé à finaliser ce travail dans des bonnes conditions. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **H. FARH**, Professeur 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, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Merci à Monsieur **A. HAFDALLAH**, Maître de conférence A 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 a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Nous adressons nos chaleureux remerciements à l'ensemble des enseignants de département des Sciences de la Matière qui ont contribué à notre formation, particulièrement, Dr. FERDI abd elhamid

Enfin, Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Table des matières

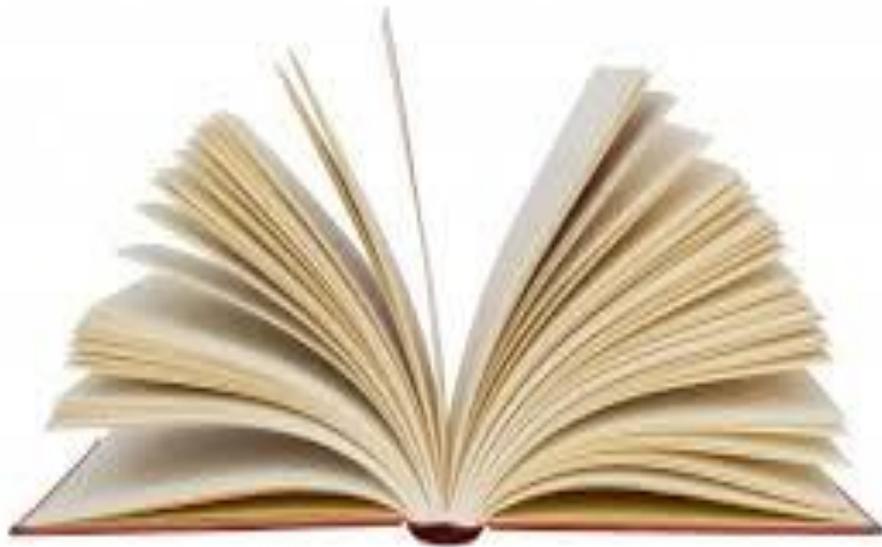


Table des matières

INDIS 462 110116162

Liste des tableaux	I
Liste des figures.....	II
Liste des symboles.....	III
Abréviation.....	IV
Introduction générale.....	01

Chapitre I : Contexte Bibliographique

I.1. Généralités sur les couches minces	03
I.1.1. Définition d'une couche mince	03
I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	03
I.1.3. Méthodes d'élaboration des couches minces	03
I.1.3.1. Procédés physiques	04
A. Pulvérisation cathodique	04
B. Evaporation sous vide	05
C. Ablation laser	05
I.1.3.2. Procédés chimiques	06
A. Dépôt chimique en phase vapeur CVD	06
B. dépôt chimique en phase liquide CSD	06
I.2. Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs)	08
I.2.1. Historique des TCOs	08
I.2.2. Définition d'un matériau TCO	09

I.2.3. Critère de choix des oxydes transparents conducteurs	09
I.2.4. Les propriétés des TCOs	09
A. Les propriétés optiques	10
B. Les propriétés électriques	11
I.3. Oxyde de nickel	12
I.3.1. Propriétés de NiO	12
I.3.1.1. Propriétés structurale	12
I.3.1.2. Propriétés électriques	13
I.3.1.3. Propriétés optiques	13
I.3.1.4. Propriétés physico-chimiques	13
I.3.2. Applications de NiO	14
I.3.2.1. Couches protectrices ou intelligentes	14
I.3.2.2. Batteries	15
I.3.2.3. Cellules solaires à colorant de type p (p-DSSC)	15
I.3.2.4. Capteurs de gaz	16

Chapitre II : Procédures expérimentales

II.1. Spray pyrolyse	17
II.1.1. Principe général	17
II.1.2. Solutions de départ (source)	18
II.1.3. Génération des gouttelettes (transport)	18
II.1.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	18
II.1.5. Choix de la méthode - Spray Pyrolyse -	19
II.2. Procédure Expérimentale	19
II.2.1. Choix du substrat de dépôt	19

II.2.2. Préparation des substrats	20
II.2.3. Préparation des solutions	20
II.2.4. Conditions expérimentales	21
II.2.5. Dépôt des couches minces de NiO	22
II.3. La spectroscopie UV-Vis	23
II.3.1. Mesure de l'épaisseur des couches minces	24
II.3.2. Détermination du coefficient d'absorption	24
II.3.3. Détermination du gap optique	25
II.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre)	25



Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Variation de l'épaisseur.....	27
III.2. Propriétés optique	27
III.2.1. Transmittance	27
III.2.2. Gap optique et désordre (énergie d'Urbach)	29
Conclusion générale.....	34
Références.....	35

Liste des tableaux

N° Tableaux	Titre	Page
Tableau.I.1	La transmittance de quelques TCOs.	10
Tableau.I.2	Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs.	11
Tableau I.3	Propriétés cristallographiques de NiO.	13
Tableau I.4	Propriétés électriques de NiO.	13
Tableau I.5	Quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel.	14
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques du nitrate de nickel hexa hydraté.	21
Tableau II.2	Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces de NiO.	21
Tableau III.1	Valeurs d'épaisseur d, de la transmittance moyenne, du gap optique E_g et d'énergie d'Urbach E_{00} des couches minces de NiO.	30

Liste des figures

N° Figure	Titre	Page
I.1	Quelque méthodes de déposition des couches minces.	4
I.2	Schéma de la méthode de dépôt par Pulvérisation cathodique.	5
I.3	Schéma de la méthode de dépôt par Evaporation sous vide.	5
I.4	Schéma de la méthode de dépôt par Ablation laser.	6
I.5	Schéma du dispositif spray pyrolyse.	7
I.6	Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating.	8
I.7	La Structure cristallographique d'oxyde de nickel.	13
I.8	Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant.	15
II.1	Schéma du dispositif spray pyrolyse.	18
II.2	Lame de verre utilisé.	20
II.3	Nitrate de nickel hexa hydraté.	21
II.4	protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de NiO par spray pyrolyse.	22
II.5	Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible.	23
II.6	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.	24
II.7	Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO.	25
II.8	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de NiO.	26
III.1	Variation de l'épaisseur des films minces de NiO en fonction de la molarité.	27
III.2	Spectres de transmission des couches minces de NiO en fonction de la molarité.	29
III.3	Détermination du gap optique des couches de NiO déposées à différentes molarité M [0.025-0.1M].	30
III.4	Evolution du gap optique en fonction de la molarité.	31
III.5	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.	32
III.6	Variation du désordre en fonction de la molarité.	32
III.7	Variation du gap optique et du désordre des couches minces de NiO en fonction de la molarité.	33

Liste des symboles

- σ : Conductivité électrique.
- Q : Facteur de mérite (facteur de qualité).
- n_v : Densité des porteurs des charges.
- μ : Mobilité des charges.
- T : Transmission.
- R : Réflexion.
- A : Absorbance.
- e : Charge électrique élémentaire de l'électron.
- ρ : Résistivité.
- R_s : Résistance surfacique.
- k : Coefficient d'extinction.
- S : Aire de la section transversale de la sonde.
- τ : Temps de relaxation entre deux collisions.
- m^* : Charge effective de l'électron dans le matériau.
- l : Libre parcours moyen.
- α : Coefficient d'absorption.
- d : Epaisseur de la couche mince.
- ρ : Résistivité.
- I : Intensité de la lumière transmise.
- I_0 : Intensité de la lumière incidente.
- I_R : Intensité de la lumière réfléchie.
- I_A : Intensité de la lumière absorbée.
- λ : Longueur d'onde.
- $h\nu$: Energie photonique.
- c : Vitesse de la lumière.
- V_F : Vitesse de l'électron.
- E_g : Energie du gap optique.
- E_{00} : Energie d'Urbach (le désordre).

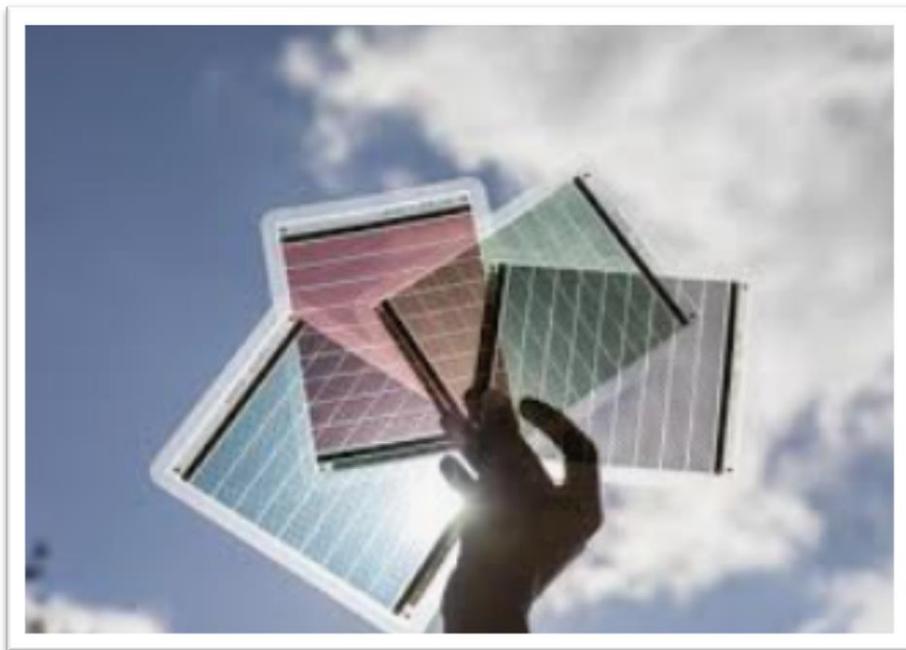
Abréviations

- TCO :** Oxydes transparents conducteurs (en anglais : Transparent Conductive Oxides).
- NiO :** Oxyde de nickel.
- PVD :** Dépôt physique en phase vapeur (en anglais : Physical Vapor Deposition).
- DC :** Courant directe.
- RF :** Radiofréquence.
- CVD :** Dépôt chimique en phase vapeur (en anglais : Chemical Vapor Deposition).
- CSD :** Dépôt chimique en phase liquide (en anglais : Chemical Solution Deposition).
- BC :** Bande de conduction.
- BV :** Bande de valence.
- Sol-Gel :** Solution-Gélification.
- SGDP:** Sol-Gel Dip-Coating.
- ITO :** Oxyde d'indium dopé a l'étain.
- P-DSSC :** Cellules solaires à colorant de type p (en anglais : Dye-Sensitized Solar Cells).
- UV :** Ultra-Violet.
- VIS :** Visible.
- CFC :** Structure cubique à faces centrées.



Introduction

générale



Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (en anglais **Transparent Conductive Oxides TCO**) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque, micro électrique, optoélectronique, détecteur à gaz...etc, l'oxyde de nickel (NiO) est l'un de ces oxydes. Il est un semi-conducteur de type p possédant une large bande interdite de 3,6 à 4 eV. C'est Fréquemment utilisé pour les fenêtres intelligentes écoénergétiques, film pour les dispositifs électrochromique, catalyseur, cathode à pile, sonde à gaz.

De nombreuses méthodes telles que : spray pyrolyse, évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, l'ablation laser ...etc, sont actuellement utilisés pour déposer des films minces d'oxyde de nickel. Parmi ces différentes méthodes, notre choix s'est porté sur la méthode spray pyrolyse, qu'est un procédé de dépôt par voie liquide qui permet d'obtenir des dépôts homogènes, et nous utilisons ce procédé à cause de leurs nombreux avantages, qui seront mentionnés plus tard. Cependant, les propriétés des films minces de NiO dépendent fortement de la technique de dépôt.

L'objectif de ce mémoire est l'étude de l'influence de la concentration des solutions de départ (la molarité) sur les propriétés optiques des couches minces de NiO réalisés par la méthode spray pyrolyse.

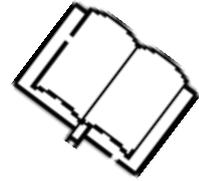
En plus de l'introduction, de la conclusion et les références, nous avons rassemblé notre manuscrit sous forme de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous commençons par une étude bibliographique sur les couches minces, leurs méthodes d'élaboration et les oxydes transparents conducteurs TCOs, ainsi qu'au matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le NiO (Structure cristalline, principales propriétés physico-chimiques et diverses applications).

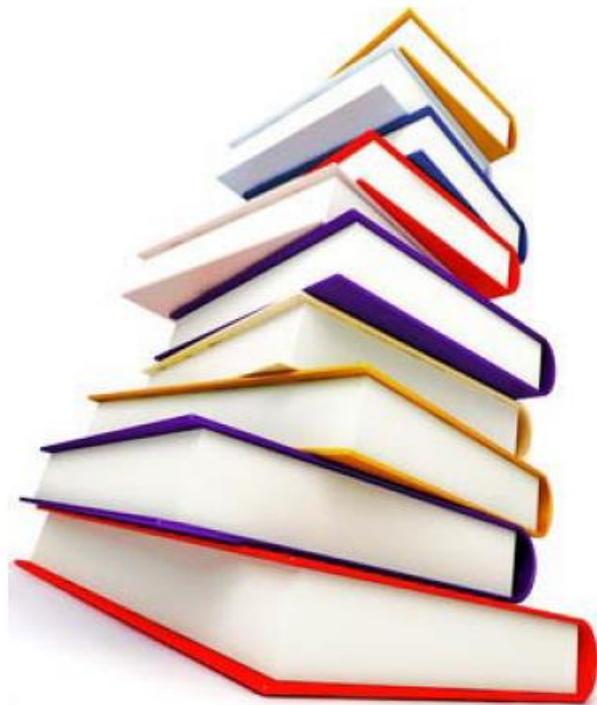
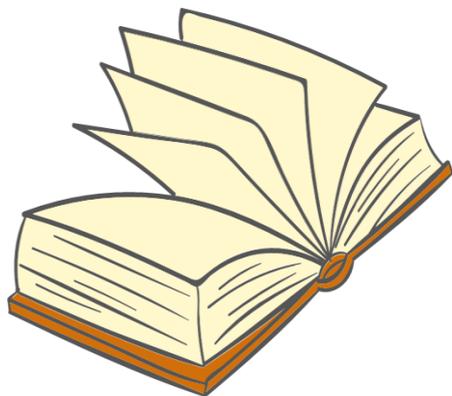
Le procédé utilisé dans ce travail pour déposer des couches minces de NiO et la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optiques de nos couches sont décrits dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus de nos couches minces tels que l'évolution de la transmission, le gap optique et le désordre en fonction de la molarité.

Chapitre I :



*Contexte
bibliographique*



Nous rappelons dans ce chapitre les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude, Nous commençons par une présentation de définition, les étapes de formation et les méthodes d'élaboration des couches minces qui sera suivie par une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs), ainsi nous rappelons les propriétés et les applications d'oxyde de nickel NiO.

I.1.Généralités sur les couches minces :

I.1.1. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en nanomètre (nm). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé. Inversement 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 [2].

I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince :

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi [3] :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche.
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat: l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche.

I.1.3. Méthodes d'élaboration des couches minces :

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en

deux catégories [4]: procédés physiques ou (méthodes physiques en phase vapeur (PVD)), et procédés chimiques ou (méthodes chimiques en phase vapeur (CVD)). Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans la figure I.1.

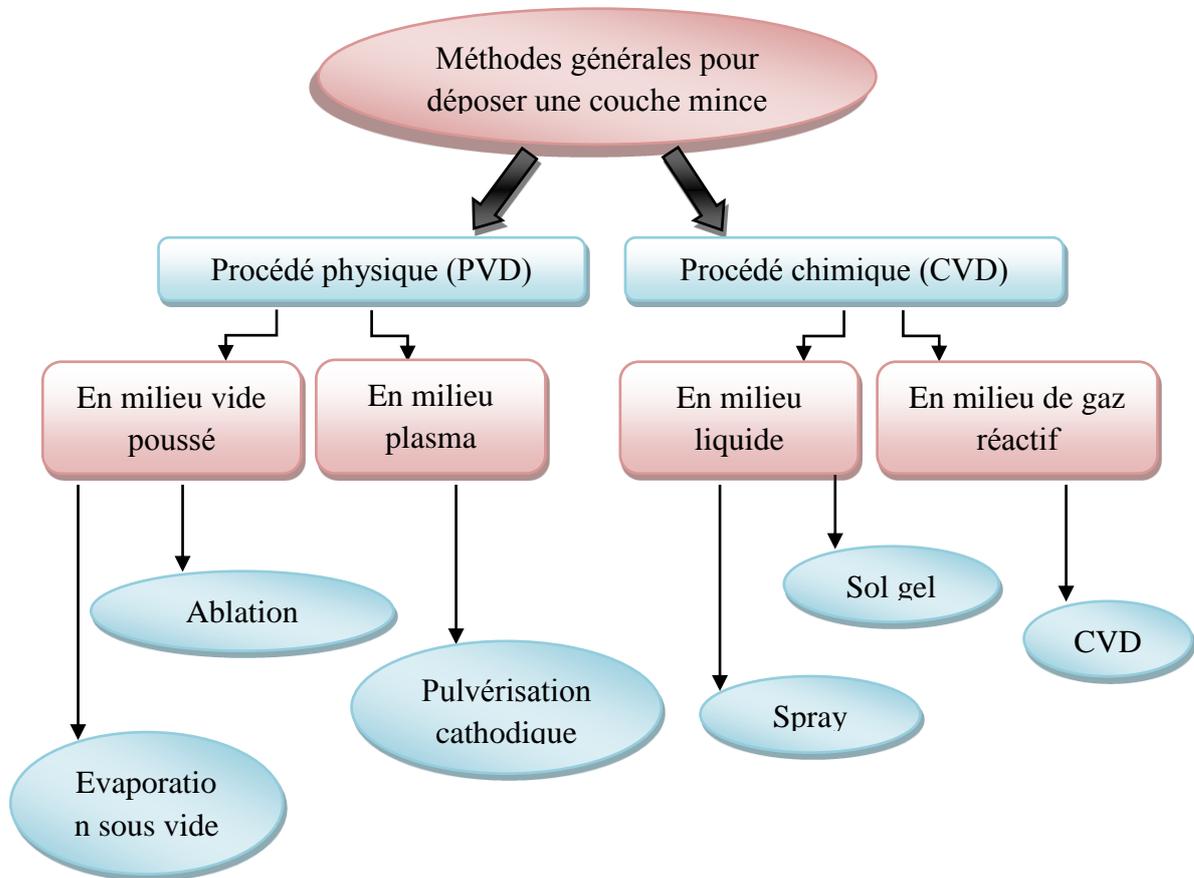


Figure I.1 : Quelques méthodes de déposition des couches minces.

I.1.3.1. Procédés physiques :

Les procédés physiques PVD sont principalement : l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes (DC (courant direct), RF (radio fréquence) et RF Magnétron).

A. Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est

installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir (figure I.2). Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat [5].

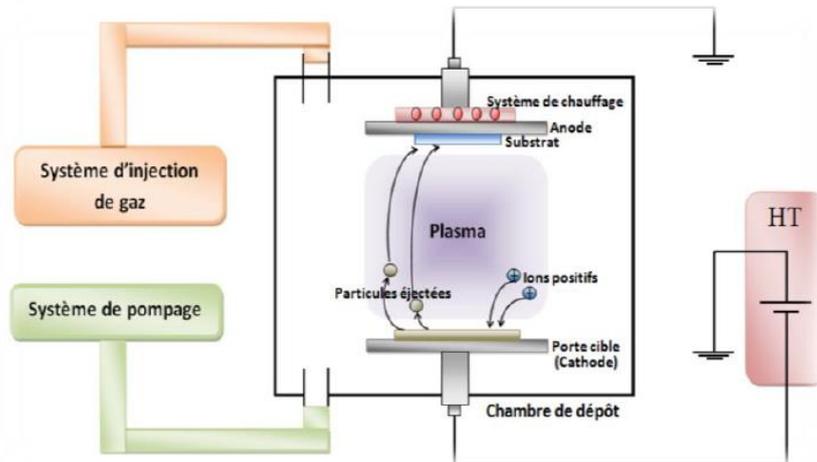


Figure I.2: Schéma de la méthode de dépôt par Pulvérisation cathodique [1].

Suivant le mode d'alimentation, on distingue différentes techniques de pulvérisation cathodique: DC (courant direct), RF (radio fréquence) et RF Magnétron.

B. Evaporation sous vide :

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. L'énergie vibratoire des atomes constituant le matériau dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation, la phase vapeur se condense sur le substrat. Ceci conduit à la formation d'une couche mince (figure I.3). Pour éviter tous les risques de contamination, cette technique nécessite un vide poussé [6].

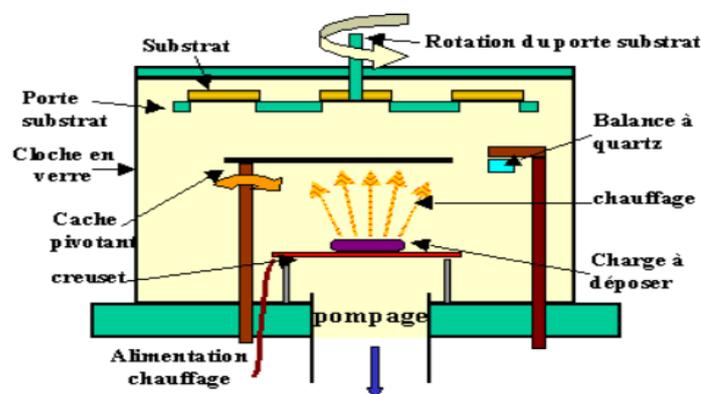


Figure I.3: Schéma de la méthode de dépôt par Evaporation sous vide [7].

C. Ablation laser :

Pour le principe, on utilise un faisceau laser de forte intense envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. Ce faisceau est focalise sur le matériau à déposer dans le but de le vaporiser. Le laser pulse vient bombarder la cible, lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une centaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face [8].

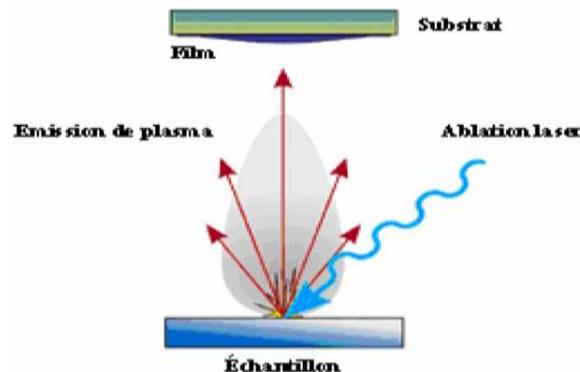


Figure I.4: Schéma de la méthode de dépôt par Ablation laser [8].

I.1.3.2. Procédés chimiques :

Les procédés chimiques consistent à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat.

A. Dépôt chimique en phase vapeur CVD :

Le dépôt chimique en phase vapeur est une méthode très utilisée, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il permet d'obtenir des croissances rapides pour des coûts moindres. Toutefois, la pureté des couches est également moindre et, selon l'équipement utilisé, des problèmes d'homogénéité des couches sont possibles. Cette méthode de dépôt repose sur la réaction chimique entre espèces en phase gazeuse à la surface d'un substrat porté à haute température. Les films se déposent sur les surfaces du substrat chauffé pour donner les films souhaités et la morphologie ciblée. Le dépôt de couches minces implique souvent des réactions chimiques hétérogènes qui se produisent sur à proximité de la surface du substrat [9,10].

B. dépôt chimique en phase liquide CSD :

Dans Cette méthode on distingue deux techniques : Spray Pyrolyse et Sol-Gel.

✓ **Spray pyrolyse :**

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissoute dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure I.5) [11].

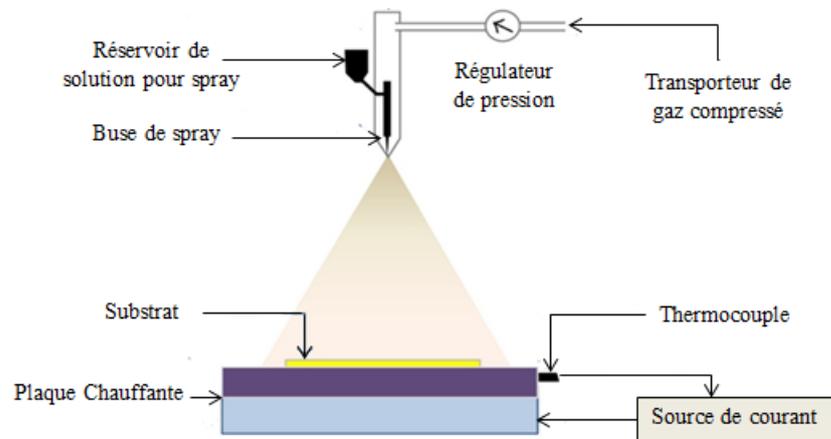


Figure I.5 : Schéma du dispositif spray pyrolyse [12].

✓ **Méthode Sol-Gel :**

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état "gel". Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel).

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [13], la figure I.6 représente ces deux méthodes.

- Le Spin-Coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- Le Dip-Coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

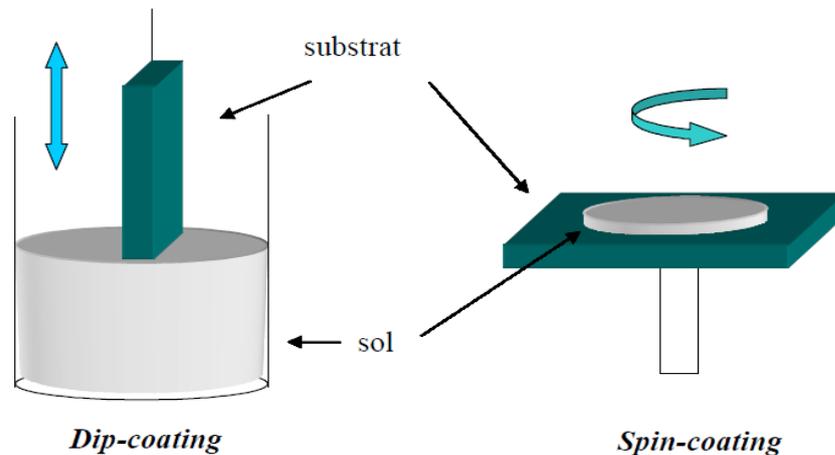


Figure I.6: Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating [14].

I.2. Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs) :

I.2.1. Historique des TCOs :

Les scientifiques étudient les semi-conducteurs depuis le début du XIXe siècle en termes de types et de spécifications en raison des propriétés apparues dans la plupart des industries électroniques. L'intérêt pour les semi-conducteurs s'est accru car ils ont montré des applications importantes en nanotechnologie. L'un des semi-conducteurs les plus importants est les oxydes conducteurs transparents sous la forme d'un film mince, une idée qui a changé le monde en combinant la transparence dans le domaine visible avec la conductivité électrique. Le premier matériau où cette combinaison de propriétés a été observée il remonte à 1907, lorsque Baedeker a produit le premier TCO, l'oxyde de cadmium (CdO) [15]. Due à une faible bande interdite, la transparence optique de la couche mince de CdO est faible empêchant son utilisation dans des applications pratiques. L'utilisation pratique des TCOs a commencé lors de la découverte d'oxyde d'indium dope avec l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO) en 1954 par G. Rupprecht. En 1960, il s'est avéré, que les couches minces de composés binaires tels que ZnO, SnO_2 , In_2O_3 et leurs alliages sont également de bons TCOs. Avant 1980, les composés ternaires tels que Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 et CdIn_2O_4 ont été développés ainsi que des oxydes multi-composés de ZnO, CdO, SnO_2 et In_2O_3 [16]. La plupart de ces matériaux TCOs

sont des semi-conducteurs de type n . Le type p a été observé en 1993 par H. Sato et ses collaborateurs sur NiO dont les porteurs de charges sont les trous de charges positives [17].

I.2.2. Définition d'un matériau TCO :

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, i.e. sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible [18].

Par définition, un oxyde transparent conducteur est un matériau qui combine à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible [19]. 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 [20]. 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).

I.2.3. Critère de choix des oxydes transparents conducteurs :

De nombreux travaux sont portés actuellement sur la croissance et l'étude des propriétés d'oxydes transparents à large bande interdites ($>3\text{eV}$). Le choix des TCOs dépend de quelques paramètres tel que : la stabilité thermique, chimique et mécanique, les contraintes, la toxicité, le faible coût de préparation et le facteur de qualité Q [21], qui est donné avec l'équation (I.1).

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = 1/[R_s \ln(T + R)]^{-1} \dots\dots\dots (I.1)$$

où, σ est la conductivité, et α est le coefficient d'absorption et T et R représentent la transmittance et la réflectance totales du matériau, et R_s est La résistance surfacique (résistivité / épaisseur du film).

I.2.4. Les propriétés des TCOs :

En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes : haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité. Les propriétés d'un coût total de possession ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi sur la méthode utilisée pour sa préparation.

A. Les propriétés optiques :

→ Facteur de transmission T :

La transmittance est définie comme le rapport entre l'intensité du rayonnement transmissif I_T à travers la substance et l'intensité initiale du rayonnement incident I_0 sur le matériau .

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100 \dots\dots\dots (I.2)$$

Le tableau I.1 présent la transmittance de quelques oxydes transparents et conducteurs varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

Tableau.I.1 : La transmittance de quelques TCOs [22-25].

TCO	T(%) (400-800 nm)
CdO	78
ZnO	80
NiO	40-88
TiO₂	60-70

→ Facteur de réflexion R :

Il est défini comme le rapport entre l'intensité de la lumière qui se réfléchit sur la surface d'un matériau I_R et l'intensité de la lumière incidente I_0 , et est donné par la relation:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \dots\dots\dots (I.3)$$

→ Facteur d'absorption A :

Il est défini comme le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée I_A par un matériau donné par rapport à l'intensité de la lumière entrante I_0 , et est donné par la relation:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100 \dots\dots\dots (I.4)$$

→ **Indice de réfraction n :**

l'indice de réfraction est obtenu par les données de réflectance [26]:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \dots\dots\dots (I.5)$$

→ **Coefficient d'extinction K :**

La partie imaginaire ou avec perte de l'indice de réfraction est appelée coefficient d'extinction (k) proportionnel au coefficient d'absorption à travers la longueur d'onde [27] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (I.6)$$

Où : λ : Longueur d'onde (cm). α : Coefficient d'absorption (cm^{-1})

B. Les propriétés électriques :

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 Ces propriétés électriques sont décrites par celles de :

→ **La largeur de la bande interdite des TCO :**

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre (3 – 4.2)eV [28,29] comme le montre le tableau I.2. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

Tableau.I.2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs [23,30-32].

TCO	Gap (eV)
SnO₂	[3.6-4.2]
ZnO	[3.25-3.40]
ITO	[3 -4.2]>
NiO	[3.6-4.0]

→ **Conductivité électrique σ :**

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron e ; voir la formule (I.7). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en ($\Omega.cm$) [33] :

$$\sigma = e\mu n_v = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots (I.7)$$

→ **Résistance surfacique R_s :**

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation [26] :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (I.8)$$

→ **Mobilité μ :**

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité [34].

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{el}{m^*V_F} \dots\dots\dots (I.9)$$

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

I.3. Oxyde de nickel :

L'oxyde de nickel connu sous le nom de (bunsénite) [35]. Il a été découvert en 1858 et ne se trouve dans la nature pure que dans quelques endroits du monde [36]. A l'état naturel, il est un matériau de transition et antiferromagnétique [37]. Il se caractérise par une grande stabilité chimique, thermodynamique et durabilité [38].

I.3.1. Propriétés de NiO :**I.3.1.1. Propriétés structurale :**

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl (rocksalt) représentée dans la figure I-7 [39]. Les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumées dans le tableau I.3. La structure cubique composée de deux sous réseau identiques A et B tel que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et réciproque. Le sous réseau de l'anion (O^{-2}) et le sous réseau de cation (Ni^{+2}) sont des structure (CFC) [40].

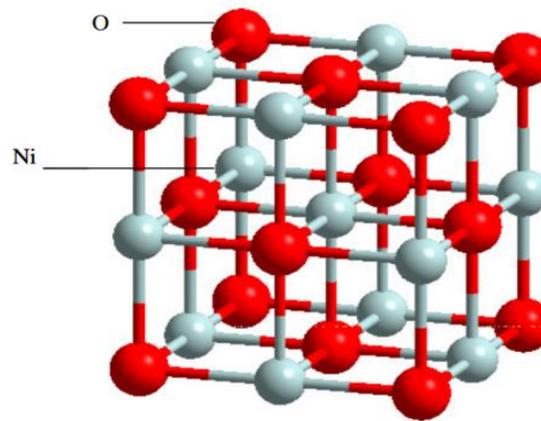


Figure I.7. La Structure cristallographique d'oxyde de nickel [41].

Tableau I.3: Propriétés cristallographiques de NiO [42-44].

Structure	Cubique.CFC.
Paramètre cristallin(A)	a = 4.177.
Plan	Ni= (0, 0,1/2),O= (0, 0,0).
R	(Ni ⁺²) = 72.0 Pm ,(O ⁻²) = 140 Pm.
Maile	a=b=c et $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$.
Réseau	(Ni ⁺²) : cation ,(O ⁻²) L'anion.

I.3.1.2. Propriétés électriques:

L'oxyde de nickel est parmi les semi-conducteurs extrinsèques [45], dont type p. D'après les études leur la conductivité varier entre $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 500K et $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 30K. Le film de NiO sous sa forme stœchiométrique (NiO) est un isolant avec une très forte résistivité à la température ambiante [46]. Le tableau suivant présente des résultats expérimentaux concernant les propriétés électriques de NiO :

Tableau I.4: Propriétés électriques de NiO [46-48].

Type de conductivité	P.
Conductivité électrique $\sigma (\Omega. \text{cm})^{-1}$	0,1-1.
Mobilité $\mu (\text{cm}^2/\text{V.s})$	0.1-1.
Coefficient de Hall (cm^3/C)	5-120.
Densités électroniques N (cm^3)	10^{18} - 10^{19} .
Energie de bande interdite $E_g(\text{eV})$	3,6 – 4.
Constante diélectrique	11,9.

I.3.1.3. Propriétés optiques :

L'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le domaine du visible (40 - 80 %) grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) [49]. En général ce composé a un gap direct de 3,6 à 4 eV, et l'indice de réfraction à 2.33 à des photons d'énergie 2 eV [50-52].

I.3.1.4. Propriétés physico-chimiques :

Dans le tableau I.5 nous avons regroupés quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel.

Tableau I.5 : Quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel [53,54].

Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau (1,1 mg/l à 20 °C). Se dissout dans les acides et dans l'ammoniaque.
Masse molaire	74,69.
Point de fusion	1955-2090 °C.
Densité	6,6 - 7,45.
Enthalpie de formation à 298k	-240KJ/mole d'atome.
Entropie S° (KJ-1.mol-1)	38.00.
Point d'ébullition (°C)	>2000.
Masse atomique moyen (g)	27.35.

I.3.2. Applications de NiO :

Les propriétés d'oxyde de nickel NiO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans la suite, on va présenter les principales utilisations de ce matériau.

I.3.2.1. Couches protectrices ou intelligentes :

En utilisant dans cette application de TCO de type-p, les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromique. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de

l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO₃. Un exemple de cellule est donné à la figure (I.8). D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [55-57].

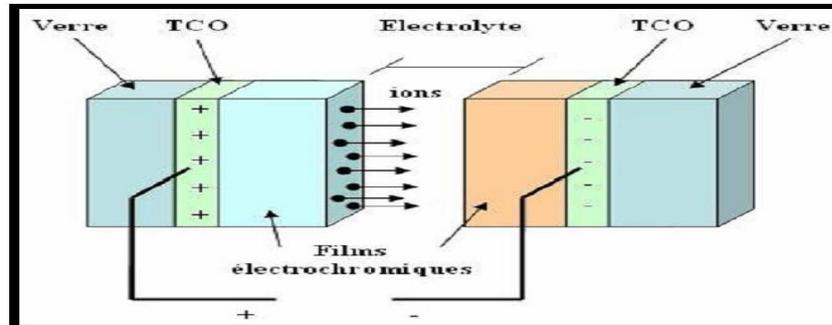


Figure I.8: Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant [55].

I.3.2.2. Batteries :

En 1902, l'inventeur américain Thomas Edison a fabriqué la fameuse batterie utilisant des électrodes fer-nickel immergées dans une solution alcaline. Par la suite, plusieurs travaux ont été menés en se basant sur le principe d'Edison sur ce type de batteries. Hongjie Dai et son équipe [58] ont par exemple développé une nouvelle batterie Ni-Fe en incorporant du graphène et des nanotubes de carbone dans les électrodes.

La batterie nickel- hydruure métallique a attiré beaucoup d'attention vu sa longue durée de vie ainsi que son énergie spécifique et sa puissance spécifique élevées [59]. Cet accumulateur électrique rechargeable utilise l'oxyhydroxyde de nickel comme électrode positive, ses performances sont souvent liées à l'efficacité de cette électrode. Elle est donc gouvernée par la réaction d'oxydation de l'hydroxyde de nickel et la réaction de réduction de l'oxyhydroxyde de nickel.

Les oxydes de nickel sont également utilisés comme anode dans les batteries au lithium qui sont omniprésentes de nos jours dans beaucoup d'appareils électriques et électroniques [60]. L'hydroxyde de nickel est très utilisé comme électrode dans les batteries alcalines telles que les batteries nickel-fer (Ni-Fe), nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-hydrure métallique (Ni-MH), nickel-zinc (Ni-Zn) [61].

I.3.2.3. Cellules solaires à colorant de type p (p-DSSC) :

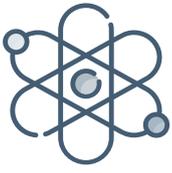
Les semi-conducteurs les plus performants dans les DSSCs de type p sont ceux qui permettent une bonne conduction des trous, ce qui instaure un photocourant élevé, avec une

bande de valence la plus profonde possible, ce qui permet d'atteindre des photopotentiels les plus importants. L'oxyde de nickel présente un fort potentiel comme photocathode dans les DSSCs de type p grâce à son large gap ($>3,6$ eV).

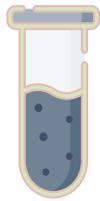
La p-DSSC est composée d'une photocathode constituée d'un semi-conducteur de type p (typiquement NiO) déposé sur le verre conducteur (classiquement une couche conductrice transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor, FTO) sensibilisé par un colorant, d'une contre électrode (classiquement en platine) qui joue le rôle d'anode et d'un électrolyte organique contenant un couple redox qui sépare ces deux électrodes. Les photons d'énergie suffisante sont absorbés du côté de la photocathode par le colorant. Celui-ci passe d'un état fondamental S à un état excité S^* par absorption d'un photon. Il y a ensuite injection du trou photogénéré vers le semi-conducteur p ($S^* \rightarrow S^-$). Le trou injecté diffuse alors à travers le semi-conducteur, et atteint le circuit externe puis la contre-électrode. En parallèle, le colorant est régénéré et retrouve donc son état fondamental S par la réduction du médiateur redox. A la contre-électrode, le trou participe à la régénération du médiateur redox. Le transfert du trou va, de cette manière, générer un courant ainsi qu'une tension électrique [62].

I.3.2.4. Capteurs de gaz :

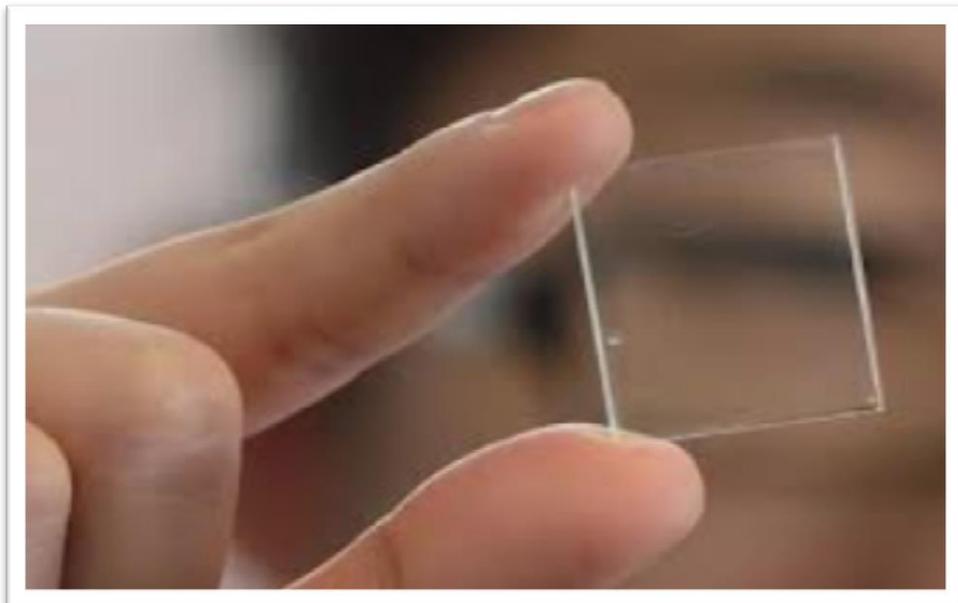
Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques utilisées comme capteurs de gaz. La première concerne les types n (conduction par électrons : par exemple SiO_2). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteurs de gaz). La seconde famille regroupe les types p (conduction par trous : par exemple NiO). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. Comme par exemple qui est à base de NiO [63].



Chapitre II :



*Procédures
expérimentales*



Dans ce chapitre nous allons présenter la technique de spray pyrolyse qui a été utilisée pour déposer nos couches minces de NiO, et cette technique a été choisie en raison de son attractivité et sa simplicité pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface. Après nous allons exposer les étapes principales suivies dans notre travail pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de nickel à différentes molarités, et nous parlons aussi sur la méthode de la spectrophotométrie UV-Vis qui est utilisée pour caractériser nos couches minces.

II.1. Spray pyrolyse :

Le terme spray pyrolyse se compose de deux mots qui sont « spray » et « pyrolyse » le premier c'est un mot anglais qui exprime le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. Le deuxième vient de pyrolytique qui indique le chauffage de substrat. Le processus peut être décrit simplement comme convertissant des gouttelettes liquides micro-saisées de précurseur ou de mélange précurseur en particules solides à travers le chauffage [64].

II.1.1. Principe général :

Cette technique de dépôt repose sur le fait qu'une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé (figure II.1). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr. En pratique, la pyrolyse de pulvérisation implique plusieurs étapes [65] :

- Générer des gouttelettes micro-saisées de précurseur liquide ou de la solution de précurseur.
- Evaporation du solvant.
- Condensation de soluté.
- Décomposition et réaction de soluté.
- Frittage de particules solides.

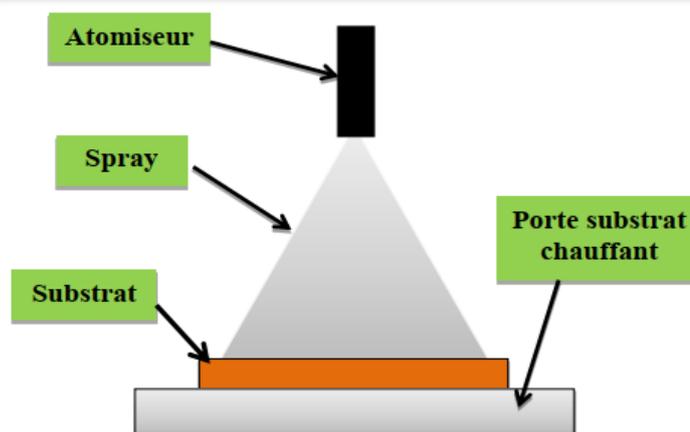


Figure II.1 : Schéma du dispositif spray pyrolyse [66].

II.1.2. Solutions de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on utilise des matériaux habituellement peu coûteux tels que : les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [67].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [67-69]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

II.1.3. Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [69]. Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation [67].

II.1.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200- 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [67-69].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés [69].

II.1.5. Choix de la méthode - Spray Pyrolyse - :

L'intérêt porté à cette technique de dépôt en raison de leurs avantages [70] tels que :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

II.2. Procédure Expérimentale :

II.2.1. Choix du substrat de dépôt :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de (2 x 2) cm² et d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. À part les raisons économiques, le choix de verre comme substrat est dû à deux autres raisons :

- ✓ Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- ✓ Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante (~20 °C) ce qui cause une

compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{NiO}} = 7,93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [71,72].

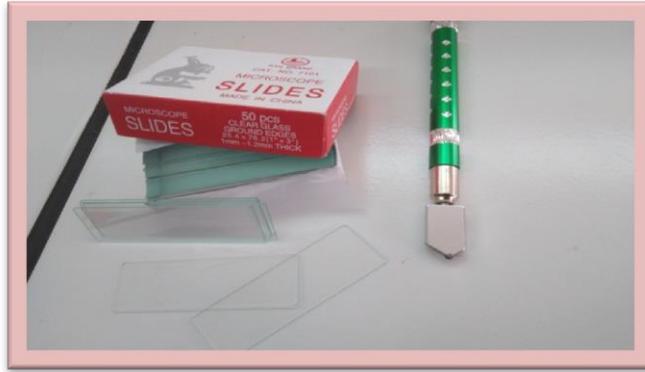


Figure I.2: Lame de verre utilisé.

II.2.2. Préparation des substrats :

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage à température ambiante sous ultrason dans un bain d'acétone pendant 15 minutes puis dans un bain de méthanol pendant 15 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, ensuite nettoyage dans un bain d'eau distillée sous ultrason.
- Séchage avec un papier optique.

II.2.3. Préparation des solutions :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la molarité sur les propriétés optiques des films minces d'oxyde de nickel déposés par la méthode spray pyrolyse. Pour cela, nous avons utilisé le nitrate de nickel hexa hydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme matériau source, ce dernier

dissous dans l'eau distillée pour obtenir une solution homogène. Le tableau II.1 présent les différentes propriétés physico-chimiques du nitrate de nickel hexa hydraté.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du nitrate de nickel hexa hydraté.

Nom	Nitrate de nickel hexa hydraté.
Formule moléculaire	$(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$.
Etat physique	Solide.
Masse moléculaire	290.89 (g/mole).
Densité	6.67.



Figure I.3: Nitrate de nickel hexa hydraté.

II.2.4. Conditions expérimentales :

Les couches minces de NiO sont déposées par la technique de Spray pyrolyse sur des substrats de verre. Les conditions expérimentales du dépôt sont résumées ci-dessous (tableau II.2) : nous avons fixé le volume pulvérisé à 5ml, la distance (pec – substrat) à 35 cm, la température du substrat à 350°C et changé à chaque fois la molarité de [0.025, 0.050, 0.075 et 0.100 mol/L].

Tableau II.2 : Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces de NiO.

Volume pulvérisé (ml)	05.
Température de substrat (°C)	350.
Distance pec – substrat (cm)	35.
Molarité (mol/L)	0.025, 0.050, 0.075 et 0.1.

II.2.5. Dépôt des couches minces de NiO :

Après avoir préparé à la fois le substrat et la solution, nous commençons directement le processus de dépôt en utilisant la technique de spray pyrolyse. Cette dernière subit une série d'étapes :

1^{ère} étape : Le substrat doit être placé sur le support de substrat et chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de 350°C.

2^{ème} étape : Après le chauffage, à l'aide d'un compresseur des fines gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composants de la solution, où le solvant s'évapore en raison de la température élevée et la couche de NiO se forme à la surface du substrat.

3^{ème} étape : En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus de porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons.

Ces étapes sont résumées dans la figure II.4 :

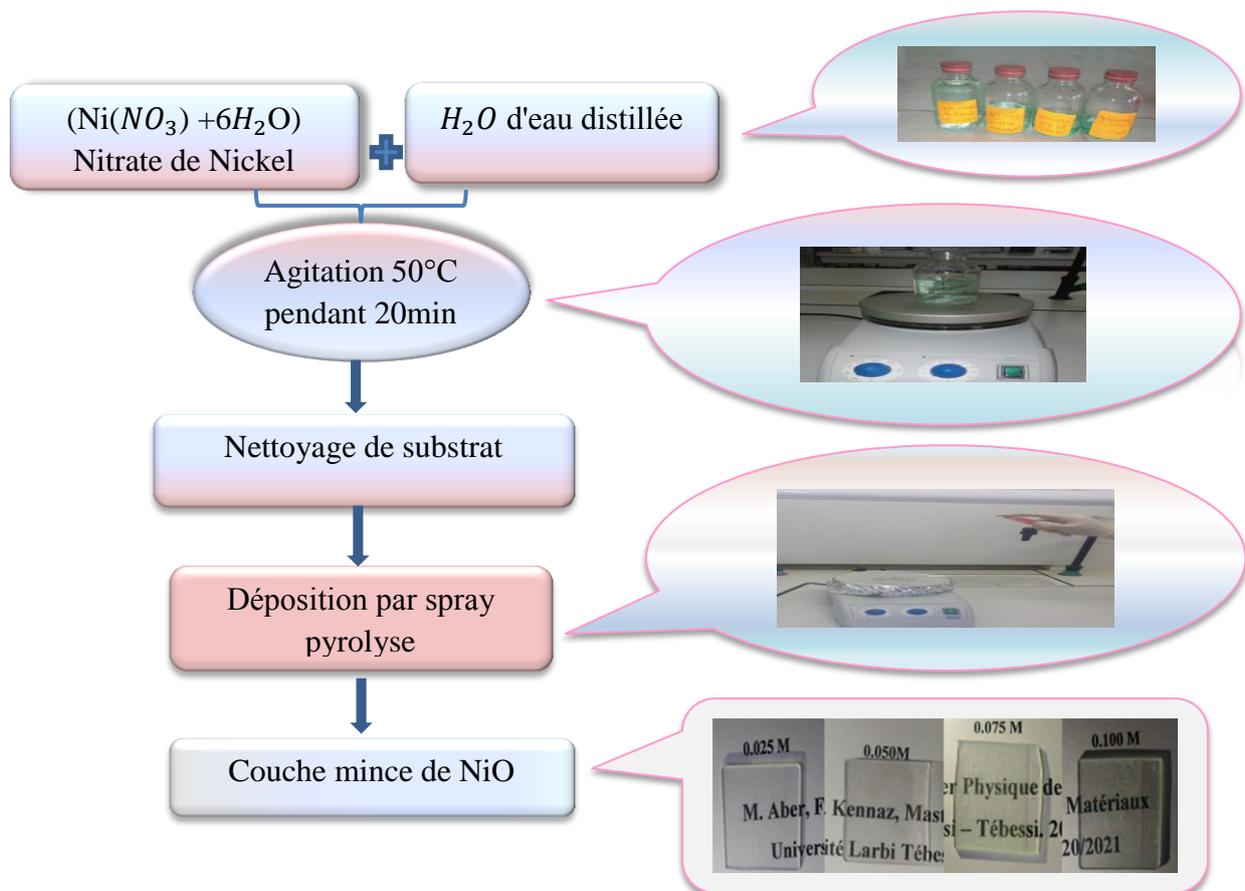


Figure II.4: Protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de NiO par spray pyrolyse .

II.3. La spectroscopie UV-Vis :

Le but de ce travail, après l'étude de la méthode de dépôt 'spray pyrolyse', et les conditions d'élaboration, est l'obtention d'une couche mince d'oxyde de nickel (NiO) qui est connu par son gap directe et large. Il est aussi de type p avec une transmittance optique élevée dans le domaine visible. Afin de confirmer ces propriétés intéressantes nous avons utilisé la technique de la spectroscopie UV-Vis.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-800 nm). Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un (ou plusieurs électrons), absorbe (ent) cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. La spectrophotométrie UV-visible constitue une méthode simple (ne demande pas de préparation de l'échantillon), rapide et non destructive [73].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type *UV-3101 PCSHIMADZU*, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.5, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible (300-900nm). l'exploitation de ces courbes permet de déterminer : la transmittance (T %), l'épaisseur de la couche, le gap optique E_g , le coefficient d'absorption α et l'énergie d'Urbach (Désordre).

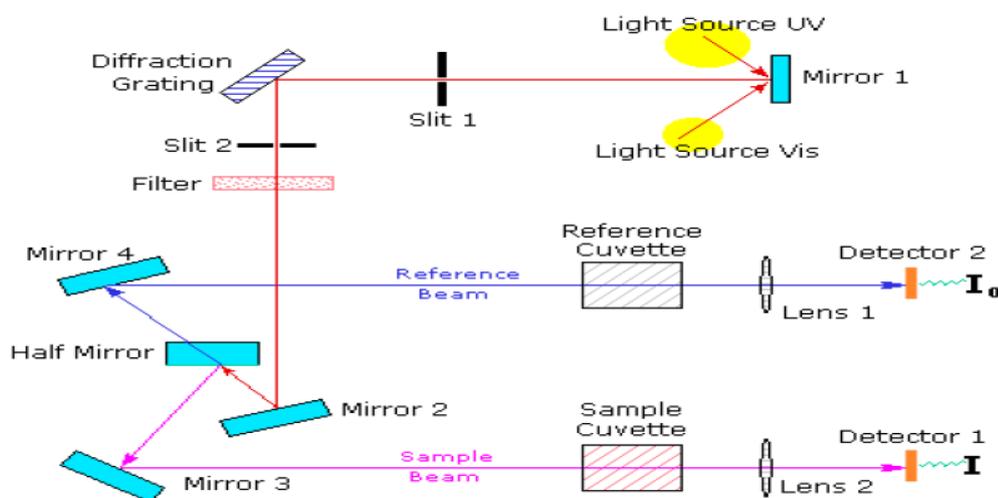


Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible [74].

II.3.1. Mesure de l'épaisseur des couches minces :

Si on est dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse de l'autre part, des réflexions multiples de la lumière vont se présenter entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes des deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux ,Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.6 [75].

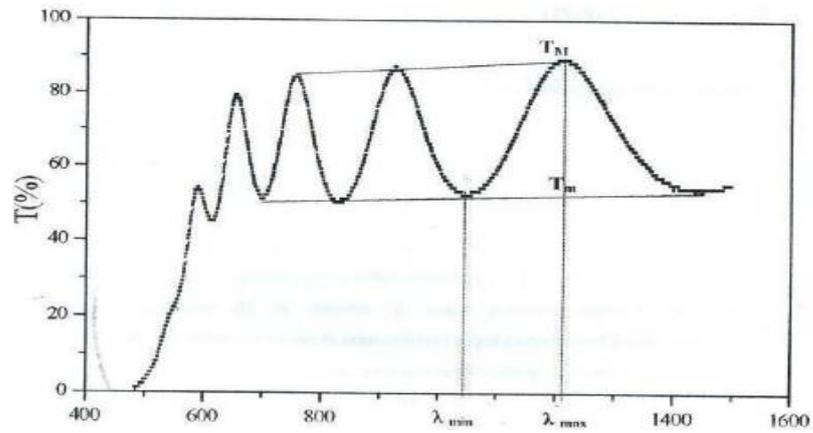


Figure II.6: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur[76].

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [75] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots \dots \dots (II.1)$$

Les indices de réfractons n_1 et n_2 de la couche correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés par la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}] \dots \dots \dots (II.2)$$

Et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S (T_M - T_m) / T_M T_m + (S^2 + 1) \dots \dots \dots (II.3)$$

II.3.2. Détermination du coefficient d'absorption :

À partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert Beer ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [77] :

$$T = e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (II.4)$$

Si on exprime la transmittance T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Où d est l'épaisseur de la couche et T la transmittance.

II.3.3. Détermination du gap optique :

Par conséquent, l'expression du coefficient d'absorption (α) en fonction du gap optique (E_g) et de l'énergie ($h\nu$) des photons s'écrit sous la forme (équation de Tauc) [78] :

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^m \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

A est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide); E_g : est le gap optique exprimé en eV; $h\nu$: est l'énergie photonique en eV; $m = 2$, pour un gap indirect et $m= 1/2$ dans le cas d'une transition directe.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ et on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), ce qui permet d'obtenir la valeur de E_g (Figure II.7):

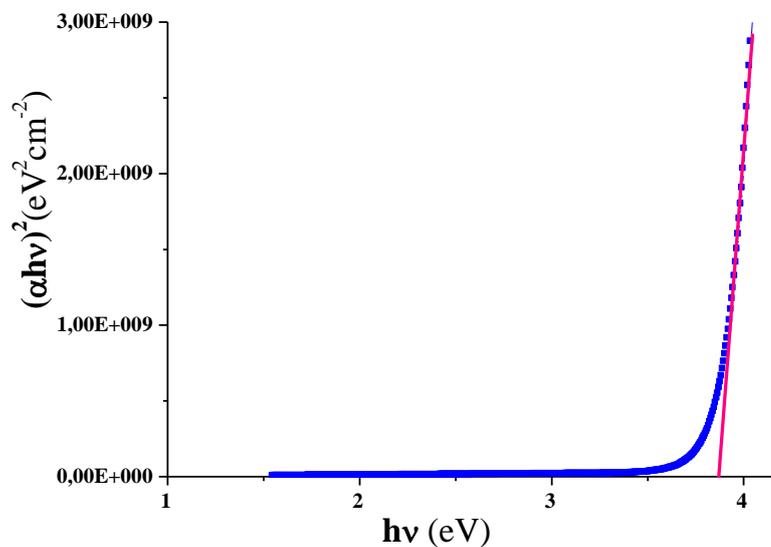


Figure II.7 : Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO.

II.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre) :

Dans le domaine d'étude des propriétés optiques, nous avons calculé l'énergie d'Urbach (E_{00}) pour déterminer l'état de désordre du matériau. En effet, le coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach, est donné par la relation [79,80] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Par conséquent, la valeur du paramètre E_{00} est déterminée à partir du traçage de « $\ln \alpha$ » en fonction de $h\nu$ (figure II.8).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

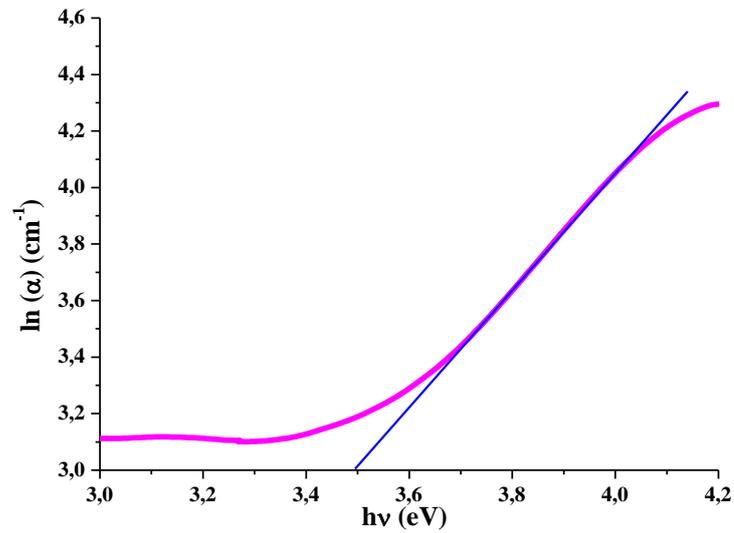
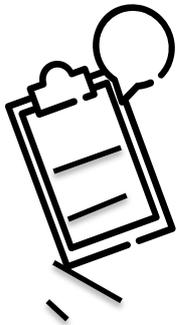


Figure II.8: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de NiO.

Chapitre III :



Résultats et discussions



Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux des couches minces d'oxyde de nickel déposées par la méthode spray pyrolyse sur des substrats de verre. Nous allons discuter les résultats expérimentaux de l'influence de la concentration des solutions de départ (la molarité) sur les propriétés optiques des couches élaborées.

III.1. Variation de l'épaisseur :

Comme nous avons expliqué dans le chapitre précédent, à partir des franges d'interférences, on peut déterminer l'épaisseur de la couche. La figure III.1 présente la variation de l'épaisseur en fonction de la molarité de la solution.

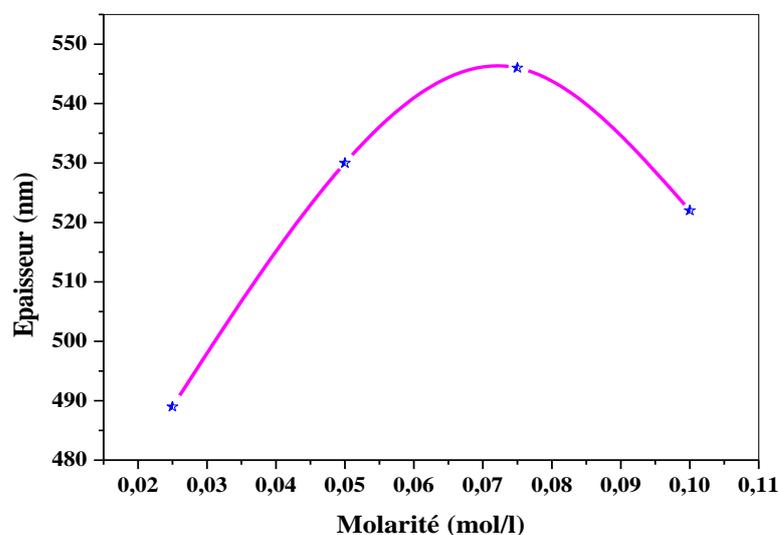


Figure III.1: Variation de l'épaisseur des films minces de NiO en fonction de la molarité.

Comme on peut le voir, l'épaisseur des films minces de NiO augmente avec la molarité car en effet avec l'augmentation de la molarité il y a plus de matière qui contribue à la formation du film. La cinétique de formation des films minces est gouvernée par la réaction en surface et le flux des espèces formant les films. À faible molarité, la quantité de Ni arrivant est réduite les films sont peu denses et poreux. Par contre à forte molarité le flux des atomes Ni est plus important ce qui a pour conséquence une vitesse de croissance élevée mais un film peu ordonné [80].

III.2. Propriétés optiques :

III.2.1. Transmittance :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement bien adaptée à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons

choisi d'utiliser cette méthode pour caractériser les propriétés optiques de nos films minces de NiO. Les spectres de transmission des couches minces étudiées sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique E_g , l'énergie d'Urbach E_{00} , l'épaisseur...etc.

Sur la figure III.2, nous avons regroupés les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de nickel dans la gamme de 300 à 850 nm. Les spectres sont obtenus en fonction de la molarité de [0,025 à 0,1 M]. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 380\text{nm}$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.
- Une région de forte transparence ($\lambda > 380\text{nm}$), les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 79% à 87%. Ces valeurs, rapportées par plusieurs auteurs [81-83], confère aux couches minces de NiO le caractère de transparence dans le visible.

A partir de la figure III.2, on constate que les films minces d'oxyde de nickel sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. On remarque aussi que la transmittance diminue de 87% à 79% avec l'augmentation de la concentration de la solution de départ de [0,025 à 0,1 M]. La variation de la transmittance avec la molarité s'explique par celle des épaisseurs [84]. D'une manière générale les films le plus minces sont les plus transparents. D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption avec l'augmentation de la molarité, ceci est attribué par certains auteurs à l'influence de divers facteurs tels que l'état de préparation, l'épaisseur du film, la taille des grains [85].

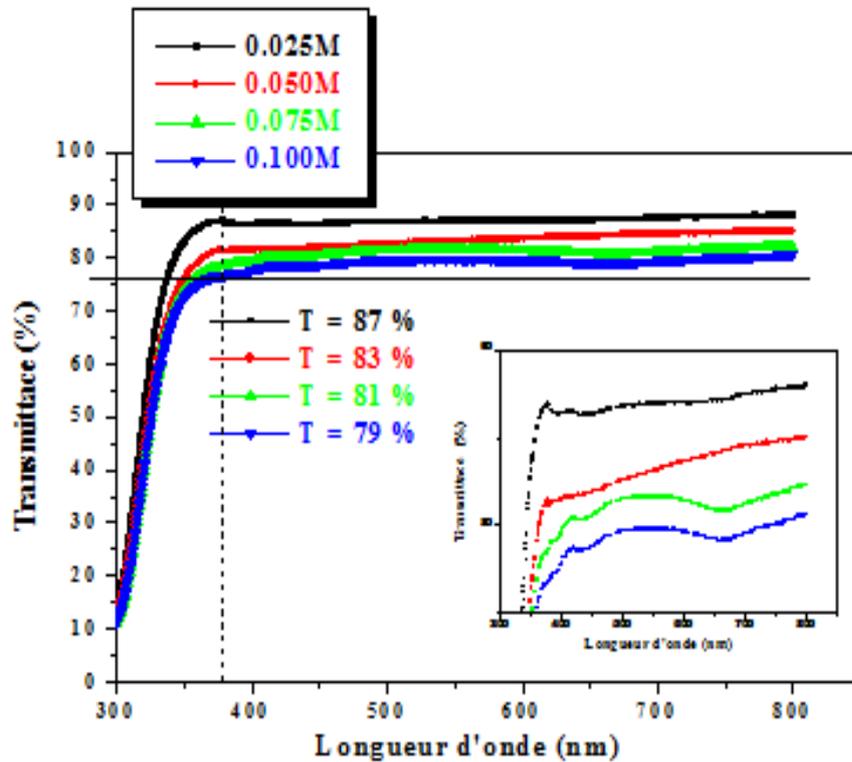


Figure III.2: Spectres de transmission des couches minces de NiO en fonction de la molarité.

III.2.2. Gap optique et désordre (énergie d'Urbach) :

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de bande interdite des couches minces de NiO a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. La figure III.3 montre un graphique de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ pour un film pulvérisé de NiO déposé à différentes concentrations de précurseurs. L'extrapolation de la ligne linéaire du graphique à l'axe $h\nu$ pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne la bande interdite optique. Le tableau III.1 représente les valeurs du gap optique et le désordre obtenus en fonction de concentration en précurseur. Ces valeurs de gap optique sont presque en accord avec ceux de [86-88].

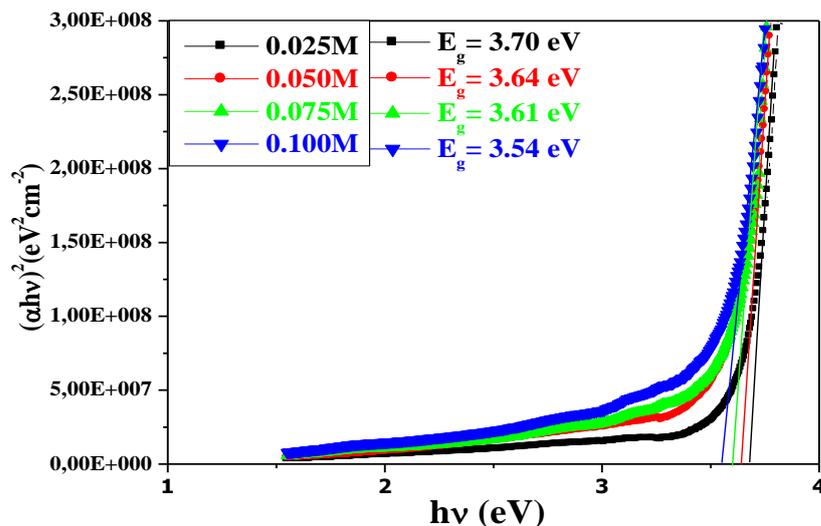


Figure III.3 : Détermination du gap optique des couches de NiO déposées à différentes molarité M [0.025-0.1M].

Tableau III.1 : Valeurs d'épaisseur d , du transmittance moyenne, du gap optique E_g et d'énergie d'Urbach E_{00} des couches minces de NiO.

Molarité (mol/L)	Epaisseur (nm)	Transmittance Moyenne (%)	E_g (eV)	E_{00} (meV)
0.025	489	87	3.70	505
0.05	530	83	3.64	598
0.075	546	81	3.61	568
0.1	522	79	3.54	606

La figure III.4 présente l'évolution du gap optique en fonction de la concentration de précurseurs. Comme on peut le constater, avec l'augmentation de la molarité le gap des films d'oxyde de nickel diminue de 3,70 eV pour 0.025M à 3,54 eV pour 0.1M. Cela peut être attribué à l'augmentation de la taille des cristallites [89].

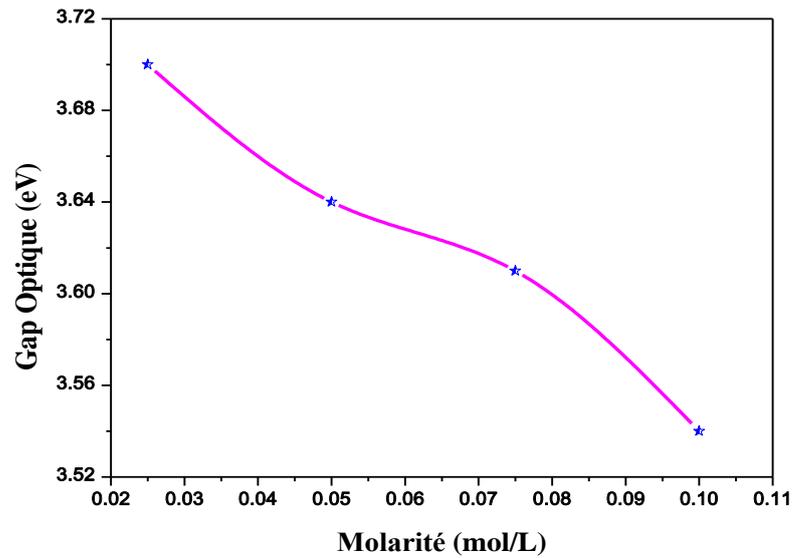


Figure III.4 : Evolution du gap optique en fonction de la molarité.

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

Alors, il est possible de déduire ce désordre (E_{00}) à partir de la présentation graphique de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ (figure III.5) comme on a déjà montré dans le deuxième chapitre. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.6. Comme on peut le voir, le désordre augmente dans les deux régions de [0.025–0.05M] et de [0.075–0.1M], et diminue dans la région de [0.05–0.075M]. Ceci est dû probablement à l'effet de la concentration des solutions de départ sur la structure cristalline des couches minces de NiO [90].

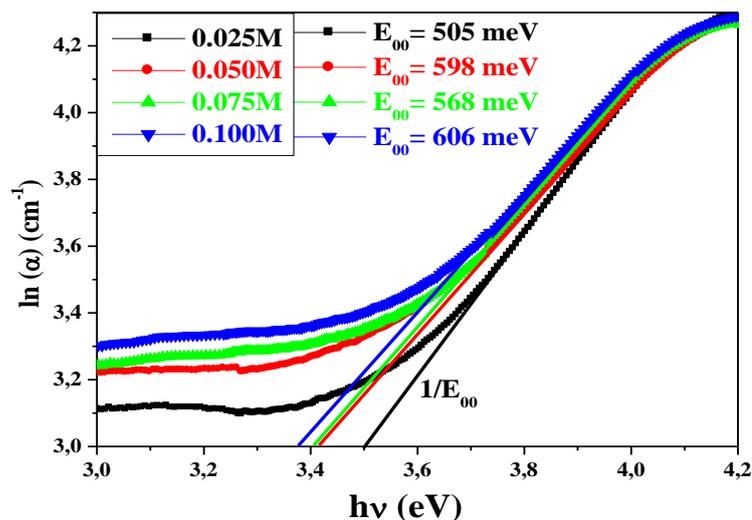


Figure III.5 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

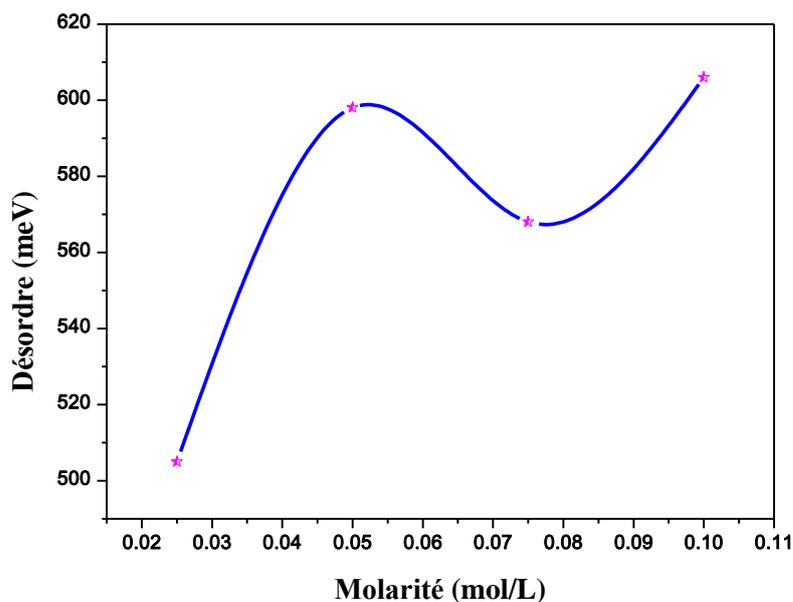


Figure III.6 : Variation du désordre en fonction de la molarité.

La figure III.7 illustre les évolutions du gap optique et du désordre des films minces de NiO avec les différentes molarités. On observe que le gap optique et le désordre sont parallèlement variés d'une façon inverse, quand le gap optique diminue le désordre augmente. Sauf que, dans la région de [0.050 à 0.075M] le gap optique diminue avec la diminution de

désordre. Ceci peut être expliqué par l'effet de la molarité sur la structure cristalline des couches minces de NiO.

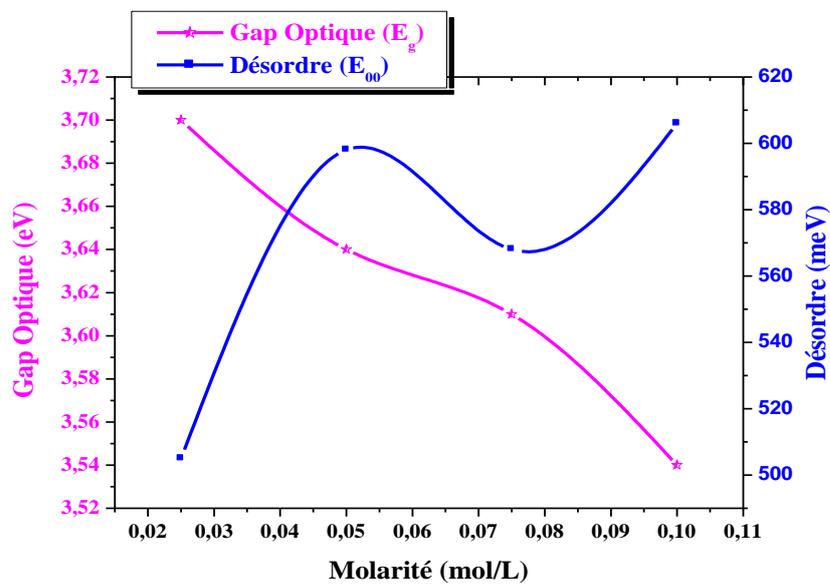
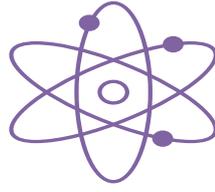


Figure III. 7: Variation du gap optique et du désordre des couches minces de NiO en fonction de la molarité.



Conclusion
CONCLUSION

Générale
GÉNÉRALE



Conclusion générale

Plusieurs travaux, dans la littérature, ont porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques par différentes techniques de déposition. La variation de leurs propriétés a été étudiée en fonction des plusieurs paramètres et conditions de dépôt pour diverses applications en industrie de l'électronique et l'optique.

Dans ce contexte, le but de ce travail est d'étudier l'influence de la concentration molaire (molarité) de solution sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de nickel par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés (350°C) à différentes molarités de [0.025-0.1 M], en utilisant pour la pulvérisation une solution contenant du dinitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) soluté dans l'eau distillée. La caractérisation optique de différents échantillons a été réalisée à l'aide de la spectroscopie UV-Visible.

Les principaux résultats de la caractérisation optique montrent que les couches NiO sont transparentes (79-87%) dans le visible et les valeurs du gap optique varient entre 3.54eV et 3.70 eV.

En perspective, nous allons focaliser notre étude sur l'effet de molarité sur les autres propriétés (structurales, électriques, morphologiques...etc, des couches minces de NiO.

Références



Références

- [1] H. Slimi, Thèse de doctorat, Université de Sfax, 2019.
- [2] F. Khelfaoui, Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine, 2014.
- [3] Y. Larbah, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2011.
- [4] A. Maache, Thèse de doctorat, Université de setif 1 – Setif, 2021.
- [5] S. Menakh, Mémoire de magister, Université mentouri constantine, 2010.
- [6] A. Bourezg, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2018.
- [7] K. Kamli , Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [8] T. Goudjil, Mémoire de Magister , Univer mouloud mamri Tizi-Ouzou, 2013.
- [9] M. Fraccaroli, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2020.
- [10] A.Cheikh, Thèse de doctorat, Normandie Université, 2020.
- [11] S. Chelouche, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas – Setif, 2012.
- [12] <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/275872/fig2/>.
- [13] F. Ynineb , Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [14] A. Gaddari, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2013.
- [15] Pedro Barquinha, Rodrigo Martins, Luis Pereira, Elvira Fortunato, Transparent Oxide Electronics, John Wiley & Sons, 2012.
- [16] A. Douayar, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, 2013.
- [17] E. Boulbar, Thèse de doctorat , Université d'Orléans, 2010.
- [18] M. Khechba, Thèse de doctorat, Université des frères mentouri constantine 1, 2018.
- [19] Peter M. Martin, Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials, John Wiley & Sons, 2011.
- [20] S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, DOI 10.1007/978-3-319-48933-9_58.
- [21] M. Jubault, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009.
- [22] R. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, P. Kahol, 2008, 2414-2418.
- [23] S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua, 125, 2014, 663-666.

- [24] S. Benhamida, B. Benhaoua, R. Barir, A. Rahal, A. Benhaoua, 9, 2017, 5.
- [25] H.-J. Zhai, L.-S. Wang, 129, 2007, 3022-3026.
- [26] M. Ramzan, M. Imran, S. Ullah, M. Azhar Khan, G. Naz, M. Ghouri, Hafiz M.N. Iqbal, Progress in Organic Coatings, 149, 2020, 105976.
- [27] O.K. Simya, K. Balachander, D. Dhanalakshmi, Anuradha M. Ashok, Superlattices, Microstructures, 145, 2020, 106579.
- [28] J. Singh, R. Kumar, V. Verma, R. Kumar, Materials Science in Semiconductor Processing, 123, 2021, 105483.
- [29] T.L.Yang J. Y. Wu C. C. Li S. Yang C.R.Kao M. Tadic 1062 et al. / Journal of Alloys and Compounds, 647, 2015.
- [30] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, 68, 2014, 38-47.
- [31] K. Lagh- Menouer, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou.
- [32] A. Mallick, D. Basak, Progress in Materials Science, 96, 2018, 86–110.
- [33] L. Bergerot, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [34] J. Garnier, Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [35] N. Bakr, S. Salman, A. Shano, University of Diyala, 2015.
- [36] GA, Atlanta, Ministère de la Santé, Service de santé publique, ATSDR, Profil toxicologique du nickel, États-Unis : États-Unis 2005.
- [37] R. Kumar P, N. Prasad, F. Veillon, W. Prellier, Journal of Alloys and Compounds, 858, 2021, 157639.
- [38] S. Goumri-Saida, W. Khanb, K. Boubakerd., Turgute, Sönmeze, Jan Minarb, M. Bououdinag, M. Benali Kanounh ,Materials Research Bulletin, 118, 2019, 110525.
- [39] O. Abdulsada Ali, M. Hameed, Q. Ghatih, Zaidi, Transactions of the Indian National Academy of Engineering, 2020, 5: 27–31.
- [40] M. Alnarabijia, O. Tantawib, A. Ramlic, N. Asmawati Mohd Zabidic, O. Ben Ghanema, B. Abdullaha, Renewable, Sustainable Energy Reviews, 114, 2019, 109326.
- [41] A. Bouzoubaa , Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2008.
- [42] J. Abenuz Acuña, I. Perez, V. Sosa, F. Gamboa, J.Elizalde, R. Farías, D. Carrillo, J. Enríquez, A. Burrola, P. Mani, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 231, 2021, 166509.
- [43] S. Le. Pévédic, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.

- [44] A. Bouzoubaa, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI 2008.
- [45] H. Benzarouk, Mémoire de Magister, Université badji mokhtar annaba, 2008.
- [46] B. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J. Bernede, 90, 2006, 1381-1392.
- [47] Y. Kokubun, Y. Amano, Y. Meguro, S. Nakagomi, Thin Solid Films, 601, 2016, 76–79.
- [48] A. El Sayed, Physica B, 600, 2021, 412601.
- [49] Z. Chen, T. Dedova, I. Oja Acik, M. Danilson, M. Krunks, Applied Surface Science, 548, 2021, 149118.
- [50] T. Massoud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [51] Nickel et ses oxydes - Edition : Juin 2019.
- [52] D. Park, Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010.
- [53] Y. Zhaoa, X. Zhanga, X. Chena, W. Li, L. Wanga, Z. Li, J. Zhao, F. Endres, Y. Li, Electrochimica Acta, 367, 2021, 137457.
- [54] J. Zeng, Y. Wang, K. Rajan, Z. Xiao, R. Ur Rehman Sagar, P. Liu, Solar Energy Materials & Solar Cells, 226, 2021, 111070.
- [55] M. Rakibuddin, Mahesh, Shinde, H. Kim, Ceramics International, 46, 2020, 8631–8639.
- [56] I. Perez, J. Carlos M. Faudoa, Juan R. A. Acuña, J. Trinidad ElizaldeGalindo, Computational Materials Science, 190, 2021, 110248.
- [57] H. Wang, Y. Liang, M. Gong, Y. Li, W. Chang, T. Mefford, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, Nat. Commun, 3, 2012, 917–918.
- [58] W. Zhang, W. Jiang, L. Yu, Z. Fu, W. Xia, M. Yang, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 2009, 473–480.
- [59] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, J. L. Yang, Y. B. Chen, and S. Y. Guo, Electrochem. commun, 12, 2010, 890–893.
- [60] Y. Wang, D. Zhao, Y. Zhao, C. Xu, H. Li, RSC Adv, 2, 2012, 1074–1082.
- [61] S. Koussi-Daoud. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [62] Y. Ghalmi, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1, 2019.

-
- [63] C. Guozhong, Nanostructures & nanomaterials : synthesis, properties & applications, Imperial College Press, Pte. Ltd, 2004.
- [64] H. Benamra, Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider – Biskra, 2013.
- [65] O. Mohamed, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
- [66] A. Derbali, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider Biskra, 2011.
- [67] A. Taabouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [68] A. Derbali, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra, 2018.
- [69] M. Khammar, Mémoire De Magister, Université Constantine, 2010.
- [70] L. Herissi, Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M’hidi-Oum El Bouaghi, 2016.
- [71] S. Guitouni, Mémoire de Magister, UniversitéMentouri-Constantine, 2010.
- [72] O. Daranféd, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2008.
- [73] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [74] S.Yahiaoui, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
- [75] F. Hanini, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [76] T. Brouri, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [78] S. Hameed, M. Mohammed Kareem, Z. Khodair, I. Mohammed, M. Saeed, Chemical Data Collections 33, 2021, 100677.
- [79] A. Chennoufi, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [80] Ukoba, O.K, Inambao, Eloka-Eboka, International Journal of Applied Engineering Research, 13, 2018, 0973-4562.
- [81] S. benhamida, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra, 2018.
- [82] P. Nazari, S. Gharibzadeh, F. Ansari, B. Abdollahi Nejang, M. Eskandari, S.Kohnehpoushi, V. Ahmadi, M. Salavati-Niasari , Materials Letters, 190, 2017, 40–44.
- [83] R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen. Thin Solid Films, 518, 2010, 4499–4502.
- [84] Ukoba, O.K, Eloka-Eboka, A.C, Inambao, F.L, Energy Procedia, 142, 2017, 236-243.
- [85] A.R. Balu, V.S. Nagarethinam, N. Arunkumar, M. Suganya, Journal of Electron Devices, 13, 2012, 920-930.
-

- [86] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, *Journal of Nanomaterials*, 2017,5204639.
- [87] R.Barir, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- [88] S. RANJIT, KATE, C. SURAJ BULAKHE, RAMESH J. DEOKATE, *Journal of Electronic Materials*, 2019, DOI: 10.1007/s11664-019-07074-0.
- [89] Makhoulf, S, Kassem, M, Abedulrahim, M , *J. Optoelectron. Adv. Mater*, 2010, 4, 1562.
- [90] Raid A. Ismail, S. Ghafori, Ghada A. Kadhim. *Appl Nanosci*, 2013, 3:509–514.

المساهمة في دراسة شرائح رقيقة من NiO

محاضرة بطريقة كيميائية

يتعلق هذا العمل أساسا بدراسة الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل (NiO) المترسبة بطريقة الانحلال الحراري بالرش. اخترنا هذه التقنية لأنها بسيطة وسهلة الاستخدام. الهدف من عملنا هو دراسة تأثير المولارية على الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة من NiO المترسبة على ركائز من الزجاج. لهذا ، تم تحضير سلسلة من العينات وذلك بتغيير مولارية المحلول في كل مرة من [0.025 إلى 0.1 مول/لتر]. إهتمنا بدراسة الخصائص البصرية بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. بينت دراسة هذه الخصائص أنه من الممكن الحصول على أغشية رقيقة من أكسيد النيكل شفافة في المجال المرئي مع نفاذية تتراوح قيمتها بين 79 إلى 87٪، وعاتمة في المجال فوق البنفسجية. تختلف قيم عصابة الطاقة بين 3.54 و 3.70 إلكترون فولط.

الكلمات المفتاحية : الأغشية الرقيقة، أكسيد النيكل، الانحلال الحراري بالرش، المولارية، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

*Contribution to the study of NiO thin films deposited by
chemical method.*

This work is devoted to the development of nickel oxide (NiO) thin films by spray pyrolysis method. We chose this technique because it is simple and easy to use. The effect of the molarity on the optical properties of NiO thin films were investigated. The obtained films are characterized by UV-Visible spectroscopy. For this reason, a series of samples was deposited on glass substrates with different molarity of the solution from [0.025 to 0.1M]. The optical analysis show that the NiO thin films are transparent (79-87 %) in the visible region and the values of the optical band gap varied from 3.54eV and 3.70eV.

Key words: *Thin films, Nickel oxide, Spray pyrolysis, Molarity, UV-Visible.*

*Contribution à l'étude des films minces de NiO déposés
par voie chimique.*

Ce travail porte sur l'étude des films minces d'oxyde de nickel (NiO) déposés par la méthode de spray pyrolyse. Nous avons choisi cette technique parce qu'elle est simple et facile à utiliser. L'objectif de notre travail est l'étude de l'influence de la molarité sur les propriétés optiques des couches minces de NiO déposées sur des substrats de verre. Pour cela, une série d'échantillons a été élaborés en variant la molarité de la solution de [0.025 à 0.1M]. Nous nous sommes intéressés à l'étude des caractérisations optiques par spectrophotométrie UV-Visible. Les résultats des caractérisations optiques montrent qu'il est possible d'obtenir des films minces d'oxyde de nickel transparent dans le visible avec une transmittance de 79 à 87%, et opaque dans l'ultraviolet. les valeurs du gap optique varient entre 3.54eV et 3.70 eV.

Mots clés : Couches minces, Oxyde de nickel, Spray Pyrolyse, Molarité, UV-Visible.
