

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Echahid Cheikh 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

Effet du volume de la solution sur les propriétés optiques des films minces de NiO déposés par spray pyrolyse

Présenté par :

Manel KHECHBA

Devant le jury :

Radhia BOUKHALFA	M.C.A	Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa	Président
Mourad KHECHBA	M.C.A	Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa	Rapporteur
Amira EL HASSASNA	M.C.A	Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa	Examineur

Date de soutenance : **14/06/2023**

Dédicace

JE DEDIE CE MEMOIRE

A ma mère (zakia) et mon père (Hama) pour leurs affections et amours.

A mes sœurs (Nadjet, Slawa, Asma) Pour leurs soutiens.

A mes Frères (Halim, Rezkj, Redouane) pour leurs encouragements.

A mes petits enfants (Tadj-Elwakar, Mouadh, Aness, Taim, Amine, Tasnim, Ayane, Arkan).

A toute ma famille (Salwa, sara).

A mes très chers amis (Samra, Donia, Asma, Meriem, Takwa, Roumaissa).

A tous ceux qui nous manquent à cause de leur absence et qui se sont déplacés à la merci de Dieu Tout

Puissant (Baba ahmed, Oncle Massoud).

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.



...Manel

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 Echahid Cheikh 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 Madame **R. boukhalfa**, 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 Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Merci à Madame **A. Elhassasna**, 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 Echahid Cheikh 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.

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

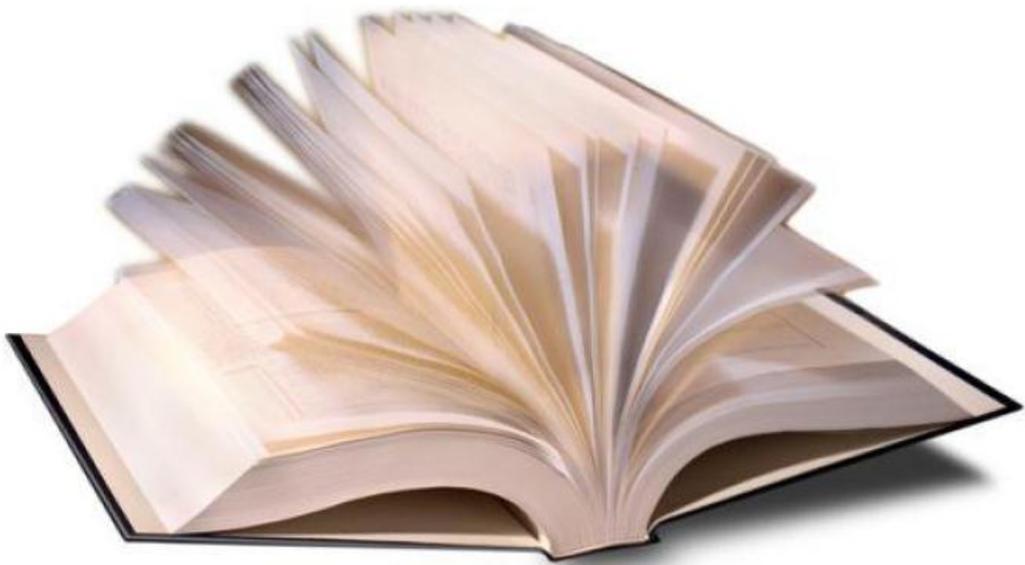


Table des matières

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

Chapitre I : Contexte Bibliographique

I.1.Généralités sur les couches minces	03
I.1.1. Définition des couches minces	03
I.1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince	03
I.1.3. Méthodes d'élaboration des couches minces	06
I.1.3.1. Procédés physiques	07
A. Evaporation sous vide	07
B. Ablation laser.....	07
C. Pulvérisation cathodique	08
I.1.3.2. Procédés chimiques	09
A. Dépôt chimique en phase vapeur CVD	09
B. Spray pyrolyse	09
C. Méthode Sol-Gel	10
I.2.Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs)	11
I.2.1. Définition des TCO _s	11
I.2.2. Critère de choix des oxydes transparents conducteurs	11
I.2.3. Les propriétés des TCOs	12
I.2.3.1. Propriétés optiques.....	12

I.2.3.2. Propriétés électriques	13
I.3. L'oxyde de nickel	13
I.3.1. Propriétés de NiO	13
I.3.1.1. Propriétés structurales	13
I.3.1.2. Propriétés optiques	14
I.3.1.3. Propriétés électriques	14
I.3.1.4. Propriétés physico-chimiques	15
I.3.2. Les applications d'oxyde de nickel	16
I.3.2.1. Couches protectrices ou intelligentes	16
I.3.2.2. Batteries	16
I.3.2.3. Capteurs de gaz	17

Chapitre II :Elaboration et caractérisation des couches minces NiO

II.1. La technique de spray pyrolyse.....	18
II.1.1. Principe général de la technique de spray pyrolyse	18
II.1.2. Paramètres influençant les dépôts par la technique du spray pyrolyse	19
II.1.2.1. Température de substrat.....	19
II.1.2.2. Solution de départ (Source)	20
II.1.2.3. Génération des gouttelettes (transport)	20
II.1.3. Choix de la méthode spray	20
II.2. Procédure expérimentale.....	21
II.2.1. Choix du substrat de dépôt	21
II.2.2. Préparation des substrats	21
II.2.3. Préparation des solutions	22
II.2.4. Conditions expérimentales	22
II.2.5. Dépôt des couches minces de NiO	23

II.3. La spectroscopie UV-VIS	24
II.3.1. Mesure de l'épaisseur des couches minces	25
II.3.2. Détermination du coefficient d'absorption	26
II.3.3. Détermination du gap optique	26
II.3.4. L'énergie d'Urbach.....	27



Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Propriétés optiques	28
III.1.1. Transmittance	28
III.1.2. Gap optique et désordre (énergie d'Urbach)	29
Conclusion générale.....	33
Références.....	34

Liste des tableaux

N° Tableaux	Titre	Page
Tableau.I.1	Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs.	13
Tableau.I.2	Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel.	15
Tableau I.3	Quelques propriétés physico-chimiques d'oxyde de nickel.	15
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques du nitrate de nickel hexa hydraté.	22
Tableau II.2	Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces de NiO.	23
Tableau III.1	Valeurs 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	Exemple d'une couche mince sur un substrat.	03
I.2	Schéma de la nucléation des couches minces.	04
I.3	Un schéma qui représente la coalescence.	05
I.4	La croissance des couches minces.	05
I.5	Les trois modes de croissance d'une couche mince.	06
I.6	Classification des techniques de dépôt des couches minces.	06
I.7	Principe de la technique d'évaporation sous vide.	07
I.8	Schéma du principe de l'ablation laser.	08
I.9	Principe de pulvérisation cathodique.	08
I.10	Schéma de principe de dépôt (CVD).	09
I.11	Schéma de technique de spray pyrolyse.	10
I.12	Représentation schématique d'appareillage de dépôt par dip- et spin coating.	11
I.13	Spectre de transmission, de réflexion et d'absorption d'un oxyde porteur transparent.	12
I.14	La structure cristalline de Nickel et de l'oxyde de nickel.	14
I.15	Spectre de transmittance pour une couche mince de NiO à différent températures.	14
I.16	Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant.	16
II.1	Schéma de principe de la méthode de spray pyrolyse.	18
II.2	Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.	19
II.3	Lame de verre utilisé.	21
II.4	Nitrate de nickel hexa hydraté.	22
II.5	Protocole expérimentale de dépôt d'une couche mince de NiO par spray pyrolyse.	24
II.6	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	25
II.7	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.	25
II.8	Détermination du gap d'énergie.	27

II.9	Détermination de l'énergie d'Urbach.	27
III.1	Spectres de transmission des couches minces de NiO en fonction du volume de la solution pulvérisée.	29
III.2	Détermination du gap optique des couches de NiO déposées à différentes volume [02,03 et 05ml].	30
III.3	Evolution du gap optique en fonction du volume de la solution pulvérisée.	31
III.4	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.	31
III.5	Variation du désordre en fonction de volume.	33
III.6	Variation du gap optique et du désordre des couches minces de NiO en fonction du volume.	33

Liste des symboles

- σ : Conductivité électrique.
- Q : Facteur de mérite (facteur de qualité).
- n_v : Densité des porteurs des charges.
- q : La charge électrique de l'électron
- μ : Mobilité des charges.
- T : Transmission.
- R : Réflexion.
- A : Absorption.
- R_S : Résistance surfacique.
- k : Coefficient d'extinction.
- S : Aire de la section transversale de la sonde.
- 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.
- E_g : Energie du gap optique.
- E_{00} : Energie d'Urbach (le désordre).

Abréviations

- TCO** : Oxydes transparents conducteurs (En anglais : Transparent Conductive Oxide).
- NiO** : Oxyde de nickel.
- PVD** : Dépôt physique en phase vapeur (En anglais : Physical Vapor Deposition).
- CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur (En anglais : Chemical Vapor Deposition).
- Sol-Gel** : Solution-Gélification.
- UV** : Ultra-Violet.
- VIS** : Visible.



Introduction générale



Introduction générale

Les oxydes transparents conducteurs font partie des matériaux de base utilisés dans la fabrication des couches minces, car ils ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs par leur contribution au développement de nombreux domaines industriels et de recherche, notamment le domaine de l'optoélectronique, le domaine des batteries, et capteurs de gaz [1]. Les propriétés les plus importantes du TCO sont sa conductivité électrique et sa grande transparence dans la région de la lumière visible [2].

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 dispositifs électrochromiques, catalyseur, cathode à pile, sonde à gaz [3].

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 technique spray pyrolyse 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 du volume de la solution pulvérisée sur les propriétés optiques des couches minces de NiO réalisés par la méthode spray pyrolyse.

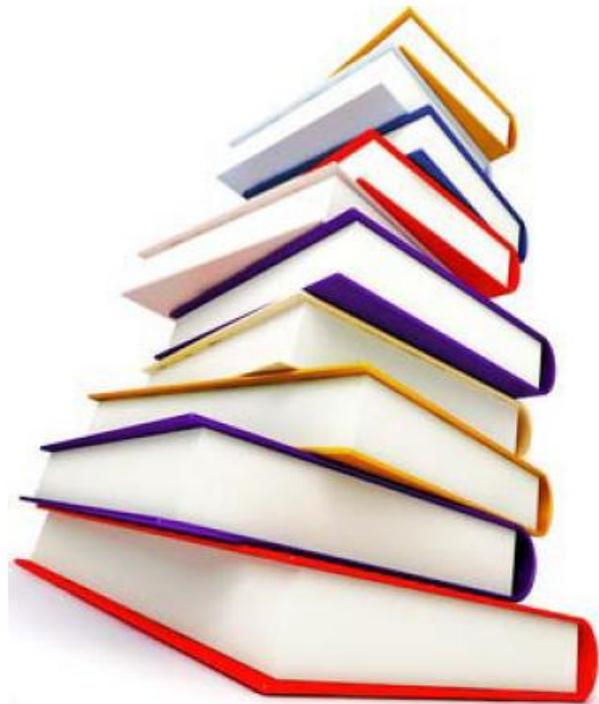
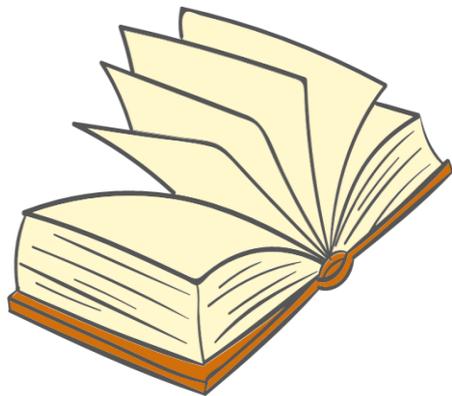
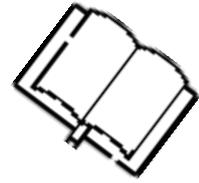
En plus de l'introduction, de la conclusion et les références, nous avons rassemblé notre manuscrit sous forme de trois chapitres :

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 optique de nos couches sont décrits dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus de nos couches minces telles que: l'évolution de la transmission, le gap optique et le désordre en fonction du volume de la solution pulvérisée.

Chapitre I :
Contexte bibliographique



Dans ce chapitre, nous commençons par généralités sur les couches minces, leur définition, mécanismes et méthodes de fabrication (physiques et chimiques), puis on expose les oxydes transparents conducteurs (TCO), leur définition et leurs propriétés, et enfin on présente la définition de l'oxyde de nickel (NiO), ses propriétés et ses applications.

I.1. Généralités sur les couches minces

I.1.1. Définition des couches minces

Un film mince est une couche mince d'un matériau déposé sur un autre matériau appelé substrat (verre, pyrex, quartz, silicium) (figure I.1) qui a une de ces dimensions géométriques (épaisseur) faible, de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, conférant à la couche une quasi-bidimensionnalité, qui a modifié la plupart des propriétés physiques. C'est la principale raison pour laquelle les propriétés physiques des couches minces sont très différentes de celles des corps massifs. Il est bien clair que plus l'épaisseur est faible, plus cet effet bidimensionnel est important [4]. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [5].

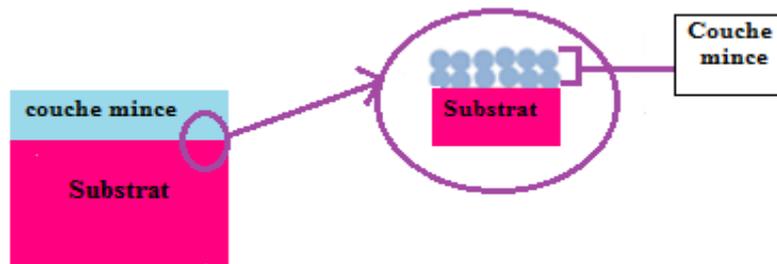


Figure I.1: Exemple d'une couche mince sur un substrat.

I.1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [6]:

- ❖ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ❖ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ❖ La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, Cette étape passe souvent par trois phases: **la nucléation, la coalescence puis la croissance.**

La nucléation: Est un phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière, due à l'apparition des points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Au moment du contact des espèces pulvérisées avec le substrat, elles perdent leurs capacités de déplacement, et sont physiquement absorbées sur la surface du substrat (comme le montre la figure I.2) [7]. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de " îlots". Ces " îlots" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces îlots deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie [8].

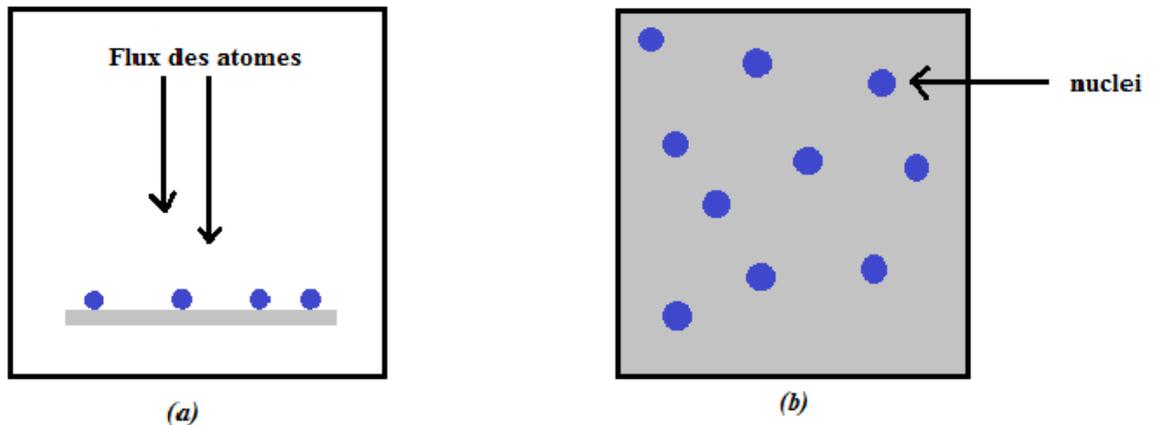


Figure I.2: Schéma de la nucléation des couches minces.

(a): l'arrivée des atomes sur un substrat.

(b): la morphologie du substrat.

La coalescence: Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire [9]. La coalescence est schématiquement présentée dans la figure I.3.

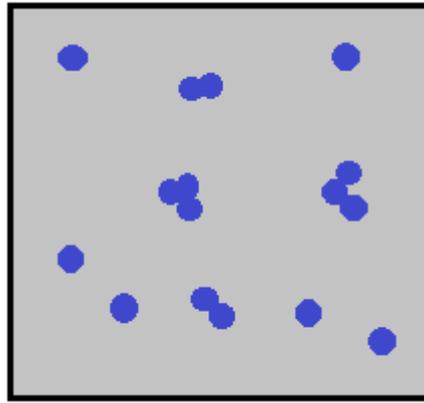


Figure I.3: Un schéma qui représente la coalescence.

La croissance : Dans la dernière étape, les îlots commencent à s'agglutiner pour former des agglomérats, et leur croissance continue en laissant de petits trous ou canaux entre eux, et cette agglomération peut être accélérée en augmentant la température du substrat. Progressivement une couche continue se forme avec des trous et des canaux remplis [10,11]. Comme indiqué dans la figure I.4.

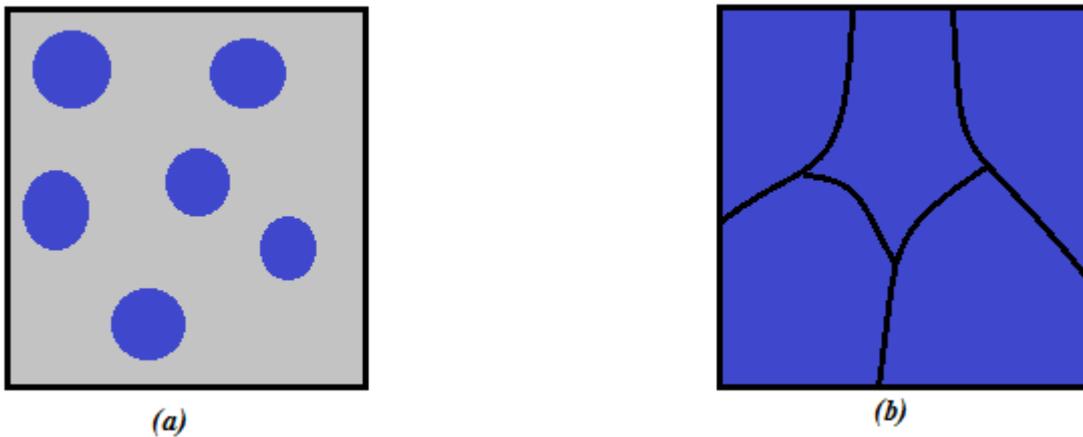


Figure I.4: La croissance des couches minces

(a): étape après coalescence. (b): La croissance.

Donc on peut classer la croissance de films minces en trois modes (figure I.5) [10] :

- a) Mode îlots (appelé Volmer- Weber).
- b) Mode couche (appelé Frank- an der Merwe).
- c) Mode mixte (appelé Stranski- Krastanov).

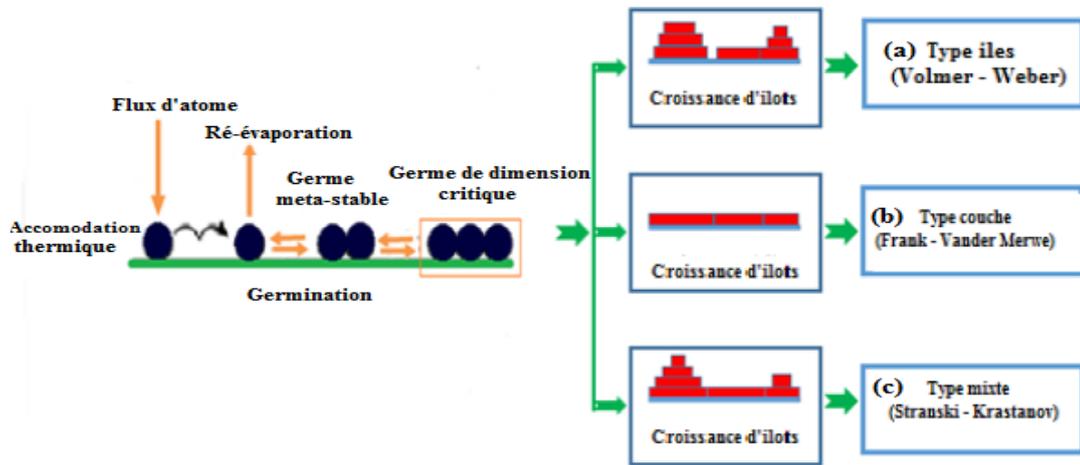


Figure I.5: Les trois modes de croissance d'une couche mince [12].

I.1.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

La préparation des films minces est une étape très importante car les propriétés des films obtenus dépendent de la méthode de dépôt. Les méthodes de production peuvent être classées en deux catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Les techniques de dépôt de couche mince les plus couramment utilisées sont présentées dans la figure I.6.

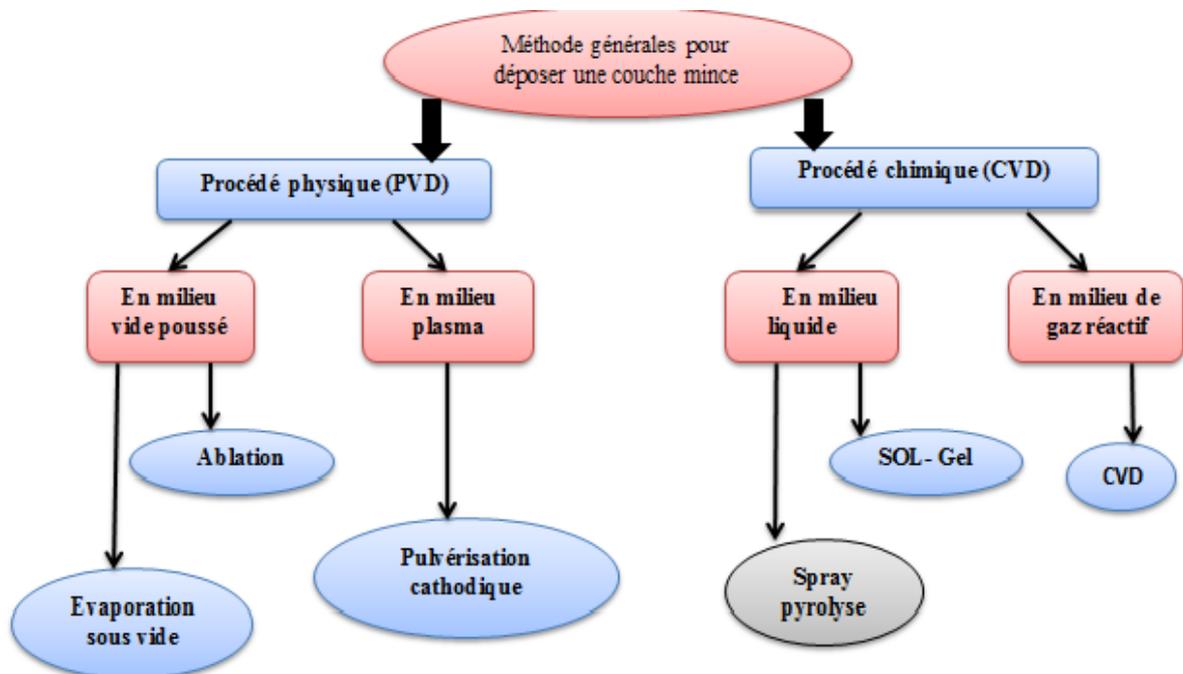


Figure I.6 : Classification des techniques de dépôt des couches minces.

I.1.3.1. Procédés physiques

A) Evaporation sous vide

Cette technique est basée sur l'évaporation ou la sublimation du matériau à déposer (figure I.7). Le processus se déroule dans un récipient qui contient un substrat en haut perpendiculaire au flux de vapeur et un creuset qui maintient le matériau en bas (le creuset est en céramique ou en tungstène pour résister aux hautes températures) pour garantir l'absence d'impuretés et augmenter la vitesse de croissance membranaire sous une pression allant de 10^{-3} à 10^{-4} Pa; aux hautes pressions, la couche est faible, et l'adhérence et la cohésion sont souvent amorphes, Les atomes du matériau à déposer sont évaporés en les chauffant par différents moyens tels que l'effet joule ou l'extrusion électronique et sont déposés à la surface du substrat pour produire des couches uniformes d'épaisseur uniforme [13,14].

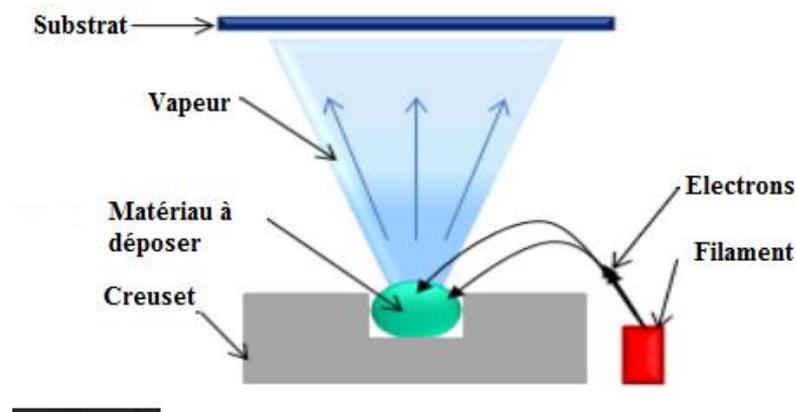


Figure I.7: Principe de la technique d'évaporation sous vide.

B) Ablation laser

Dans une chambre à vide, le matériau à déposer sur le substrat est projeté avec un faisceau laser à haute densité d'énergie dont la longueur d'onde dépend du matériau déposé. Le matériau absorbe partiellement l'énergie du faisceau, donc un nuage de particules de matière ionisées se forme, et lorsqu'il se condense, on obtient une fine couche après plusieurs impulsions successives (figure I.8). Le substrat peut être chauffé pendant la croissance pour fournir de l'énergie supplémentaire et favoriser ainsi la cristallisation en couche mince [15].

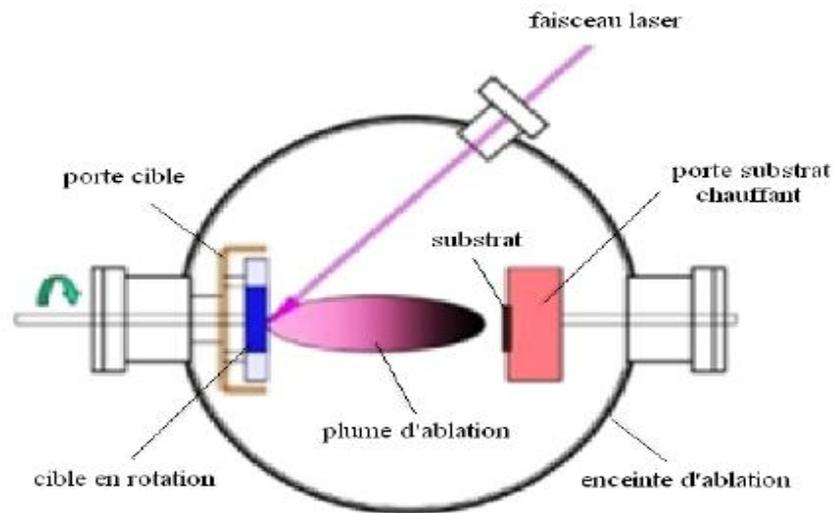


Figure I.8: Schéma du principe de l'ablation laser [15].

C) Pulvérisation cathodique

Dans une enceinte à vide contenant : la cathode constituée matériau cible à déposer, l'anode contenant la masse retenant le substrat, un gaz inerte généralement de l'argon.

Le processus se produit à une pression aussi basse que 10^{-6} Torr, en appliquant une différence de potentiel entre la cible et le substrat qui ionise le gaz argon (Ar^+) et un plasma Ar^+ et des électrons se forment. Les ions argon accélèrent vers la cible et des collisions se produisent qui dissocient les atomes cibles et se déplacent vers l'anode (parallèle à la cathode), et les atomes s'accumulent sous forme de couches à la surface du substrat. Dans certains cas, un deuxième gaz est introduit en plus de l'argon, qui réagit chimiquement avec les atomes extraits pour former avec eux des composés souhaitables et se dépose sur le substrat [16]. La figure I.9 représente un schéma de cette étape :

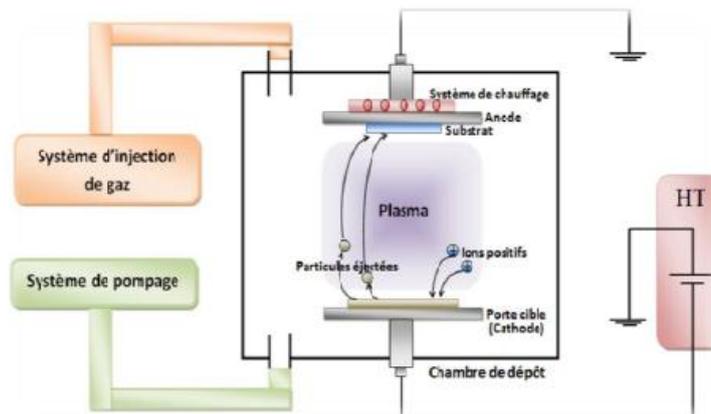


Figure I.9: Principe de pulvérisation cathodique [17].

I.1.3.2. Procédés chimiques

A) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), implique comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés (figure I.10) [18]. Cette technique utilise plusieurs sortes de précurseurs tels que des organo-métallique (MOCVD – Metal-Organic CVD) ou encore un plasma (PECVD – Plasma-Enhanced CVD) [19].

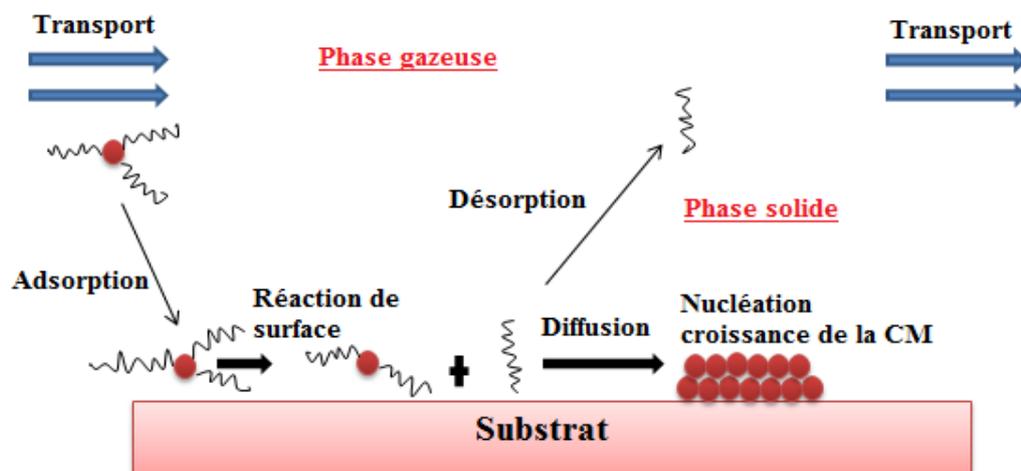


Figure I.10: Schéma de principe de dépôt (CVD).

B) Spray pyrolyse

La méthode de projection chimique thermique est la plus courante des méthodes chimiques de préparation de couches minces. Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution du matériau à partir duquel le film sera préparé sous forme de gouttelettes très fines (quelques dizaines de micromètres par goutte) sur des substrats chauffés à une certaine température, qui dépend du type de matériau : une réaction chimique se produit entre les atomes du matériau et le substrat chaud, Ainsi, un film mince se forme à la suite de cette réaction (comme le montre la figure I.11) [20]. Cette méthode sera détaillée dans le prochain chapitre.

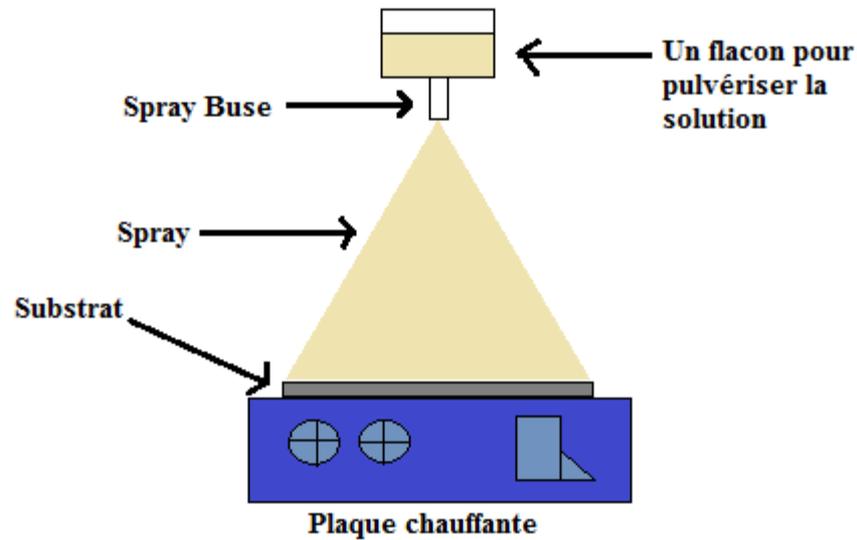


Figure I.11: Schéma de technique de spray pyrolyse.

C) Méthode Sol-Gel

La méthode sol-gel compte parmi les voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique. Il est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [21]. Il consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide « solution –gélification » par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation du précurseur qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état Gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de Xérogel [22]. Enfin un traitement thermique conduit à la densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité. Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes (figure I.12):

- " **spin-coating** " ou centrifugation : Le principe de cette technique repose sur la répartition de la solution gélatineuse à la surface d'un substrat que l'on fait tourner au moyen d'un mandrin.
- " **dip-coating** " ou trempé: Elle consiste à plonger le substrat dans la solution à déposer, puis à le retirer à une vitesse constante qui détermine l'épaisseur de la tranche sans vibration et à une température déterminée.

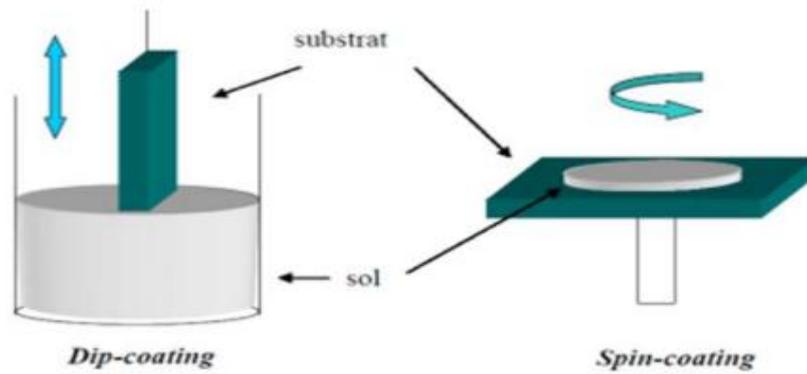


Figure I.12: Représentation schématique d'appareillage de dépôt par dip- et spin coating [23].

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO)

I.2.1. Définition des TCO

Les TCOs sont une abréviation pour oxydes transparents conducteurs, la découverte des oxydes transparents conducteurs des remontes au début du XXe siècle [24]. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [25], tels que l'oxyde de cuivre CuO, l'oxyde de nickel NiO, l'oxyde de zinc ZnO. Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. TCO est plus d'être transparents et une bonne conductivité électrique exige un gap d'énergie élevé (de 3-4eV). En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. [24].

I.2.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité, le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières [26].

Le facteur de qualité Q d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible α :

$$Q = \sigma/\alpha = - \{R_s \cdot \ln(R + T)\}^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad (I.1)$$

Où : σ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$): conductivité électrique ; α (cm^{-1}): coefficient d'absorption; $R(\Omega)$: résistance carré ; T (%): transmission totale dans le visible; R (%): réflectivité totale dans le visible; d (cm) épaisseur du film.

I.2.3. Les Propriétés des TCOs

I.2.3.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption). Comme l'explique la figure I. 13.

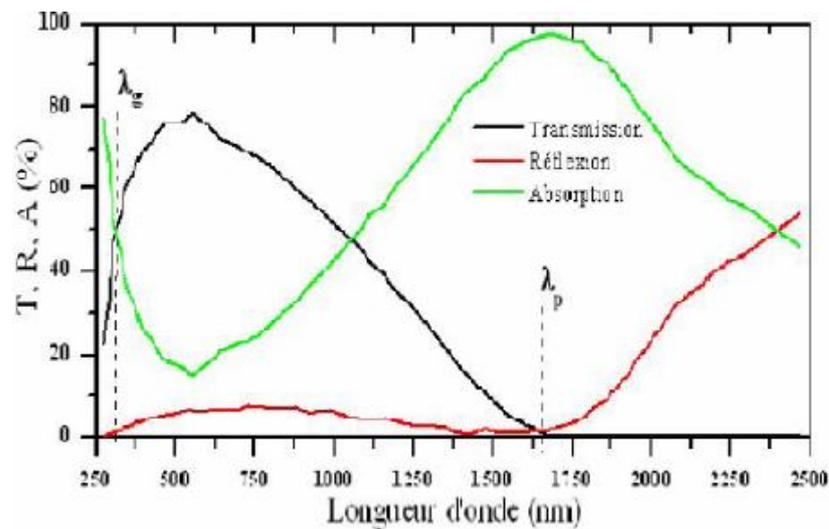


Figure I.13 : Spectre de transmission, de réflexion et d'absorption d'un oxyde porteur transparent [20].

Le champ $[\lambda_p, \lambda_g]$ est appelé la fenêtre optique car c'est le champ dans lequel les ondes lumineuses traversent le film mince [20].

- ❖ **L'absorption ou le facteur d'absorption (A) :** L'absorption A d'une substance est le rapport entre l'intensité du rayon lumineux absorbée (I_A) par le matériau et l'intensité du rayon lumineux incident (I_0) sur celui-ci; et est donnée par la relation:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{et} \quad A\% = A \cdot 100 \quad (I.2)$$

- ❖ **La transmission ou le facteur de transmission (T) :** La transmittance est le rapport entre l'intensité du rayon traversant (I_T) le matériau et l'intensité du rayon incident (I_0) sur le matériau; et est donnée par la relation:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{et} \quad T\% = T \cdot 100 \quad (I.3)$$

- ❖ **La réflexion ou le facteur de réflexion (R) :** C'est le rapport entre l'intensité de la lumière réfléchiée (I_R) par la surface du matériau et l'intensité de la lumière reçue (I_0); sur celui-ci et est donné par la relation:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{et} \quad R\% = R \cdot 100 \quad (I.4)$$

- ❖ **Le gap optique des TCO :** Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,2eV (tableau I-1) [27]. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts.

Tableau I.1: Le gap optique de quelques TCOs.

TCO	SnO ₂	ZnO	ITO	NiO	TiO ₂
Le gap (eV)	(3,6-4,2)	(3,2-3,3)	4,2	(3,6-4)	(3-3,2)

I.2.3.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [27].

- ❖ **La conductivité électrique σ ($\Omega \cdot cm$)⁻¹:** La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_V en (cm^{-3}), de la mobilité μ de ces charges en ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron q . La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en ($\Omega \cdot cm$) [28].

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.5)$$

I.3. L'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel est un solide semi-conducteur connu sous le nom de bunsenite, sa formule chimique est (NiO), il est classé parmi les oxydes métalliques de base, il se présente sous la forme d'une poudre cristalline de couleur verte ou noire [29]. L'oxyde de nickel est l'un des semi-conducteurs antiferromagnétiques les plus appréciés et, par conséquent, il a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques au cours de l'étude ces dernières années [30].

I.3.1. Propriétés de NiO

I.3.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl (Rock-Salt) [31]. Puisque le nickel et l'oxygène sont divalents (Ni^{+2}, O^{-2}), la cellule contient 8 atomes (4 atomes de nickel et 4 atomes d'oxygène), où les ions oxygène (O^{-2}) sont

situés au sommet du cube en plus des centres des faces, et les ions (Ni^{+2}) sont au milieu des côtés du cube, où (O^{-2}) forme une cellule cubique à faces centrées (CFC) et les ions (Ni^{+2}) représentent le plus proche voisin (figure I.14). Le rayon ionique du nickel et de l'oxygène est estimé à : $R(\text{Ni}^{+2}) = 0,72 \text{ \AA}$, $R(\text{O}^{-2}) = 1,40 \text{ \AA}$ [32].

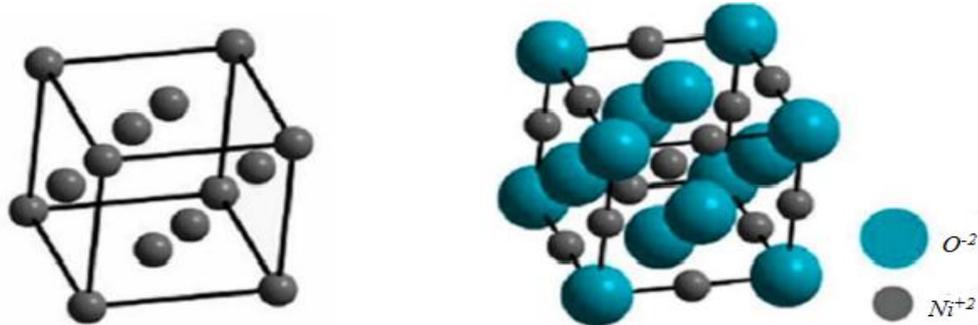


Figure I.14: La structure cristalline de Nickel et de l'oxyde de nickel [33].

I.3.1.2. Propriétés optiques

L'oxyde de nickel (NiO) est un matériau transparent dans le visible avec un grand gap direct ($>3.5 \text{ eV}$) dans la gamme de l'ultraviolet [31]. La transmittance est varié entre 40% - 80%, et l'indice de réfraction est de l'ordre de 2,33. Il est à noter que les conditions d'élaboration du dépôt (par exemple la température de recuit comme le montre la figure I.15), influent sur les propriétés optiques de NiO [34].

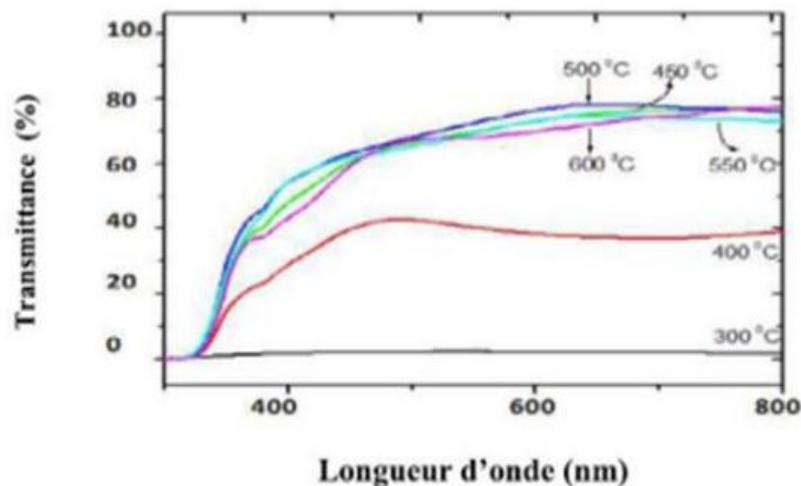


Figure I.15: Spectre de transmittance pour une couche mince de NiO à différentes températures [35].

I.3.1.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p, Des études ont montré que la conductivité varie entre $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 500K et $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 30K, Les films minces de NiO sous sa forme stœchiométrique est un isolant avec une très forte résistivité à la

température ambiante [36]. On présente sur le tableau suivant des résultats expérimentaux concernant les propriétés électriques de *NiO* [37]:

Tableau I.2: Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [31].

Type de conductivité	P
Conductivité σ (Ωcm) ⁻¹	$10^{-6} - 10^{-1}$
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.1-1
Densités électroniques N (cm^3)	$10^{18} - 10^{19}$
Energie de bande interdite E_g (eV)	3.6 – 4
Constante diélectrique ϵ (F/m)	11.9

I.3.1.4. Les Propriétés physico-chimiques:

Dans le tableau I.3 nous avons regroupés quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel :

Tableau I.3: Quelques propriétés physico-chimiques d'oxyde de nickel [37].

nom minéral	Oxyde de nickel
La masse molaire (g/mol)	74.69
L'apparence	poudre cristalline
La couleur	noir ou vert
Densité	6.67 g/cm^3
point de fusion	1984°C
solubilité dans l'eau	a trouvé une solubilité dans l'eau
La structure cristalline	Cubique a face centrée
Les constantes de réseau (Å°)	$a = b = c = 4.1769$

I.3.2. Les applications d'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel possède de nombreuses propriétés (optiques, structurales, électriques...) qui ont permis de l'utiliser dans de nombreuses applications notamment:

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. 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 [28,38]. Un exemple de fenêtre est donné à la figure I.16 [28].

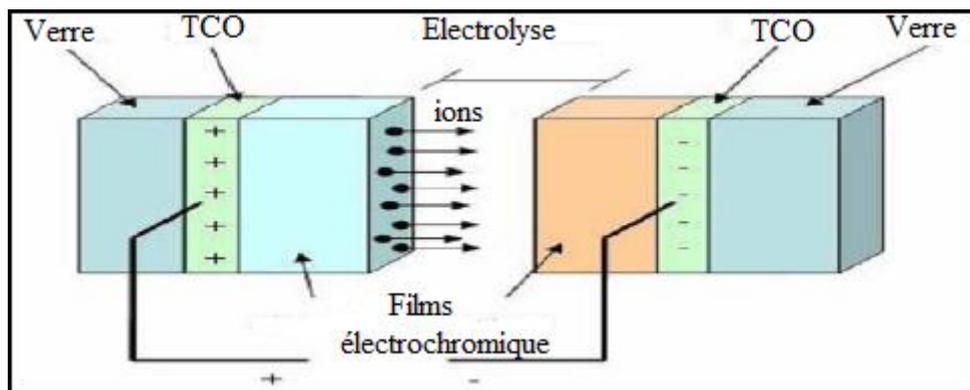


Figure I.16: Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant [28].

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 [39]. Hongjie Dai et son équipe ont par exemple développé une nouvelle batterie Ni-Fe en incorporant du graphène et des nanotubes de carbone dans les électrodes [39].

La batterie nickel- hydrure métallique a attiré beaucoup d'attention vu sa longue durée de vie ainsi que son énergie spécifique et sa puissance spécifique élevées [40]. 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 [41].

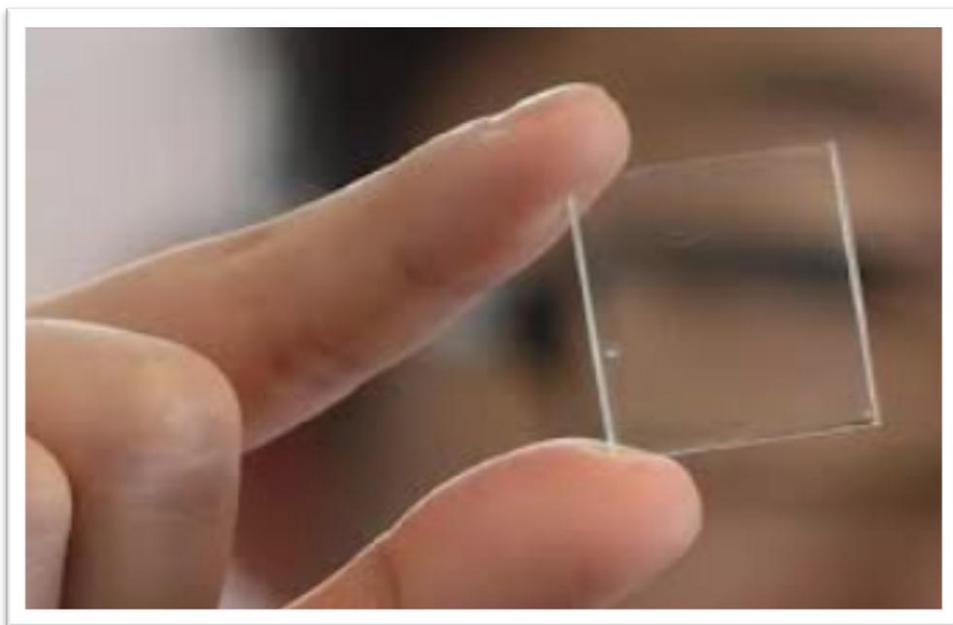
I.3.2.3. Capteur de gaz

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 : ou le NiO fait partie d'eux). 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 [42].

Chapitre II :



*Elaboration et
caractérisation des couches
minces NiO.*



Dans ce chapitre, nous allons présenter la technique de spray pyrolyse qui a été utilisée pour déposer nos couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Après nous allons exposer les principaux étapes suivies dans notre travail pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de nickel à différents volume de la solution pulvérisée, et nous parlons aussi sur la méthode de la spectrophotométrie UV-Vis qui utilisé pour caractériser nos couches minces.

II.1. La technique de 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 microasées de précurseur ou de mélange précurseur en particules solides à travers le chauffage [8].

II.1.1. Principe général de la technique de spray pyrolyse

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 ou dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torr [25]. Cette technique comprend plusieurs étapes [43] :

- La génération de microgouttelettes du précurseur liquide.
- L'évaporation du solvant.
- La condensation du soluté.
- La décomposition et la réaction du soluté.
- Le frittage des particules solide.

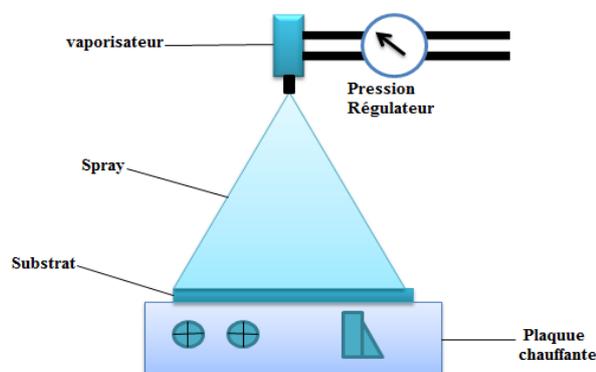


Figure II.1: Schéma de principe de la méthode de spray pyrolyse.

II.1.2. Paramètres influençant les dépôts par la technique du spray pyrolyse

II.1.2.1. Température de substrat

Dans la technique de spray pyrolyse, la température du substrat joue un rôle très important car elle contrôle tous les processus de sédimentation. Où plusieurs processus peuvent se produire en fonction de la plage de température utilisée. Comme indiqué dans la figure II.2 :

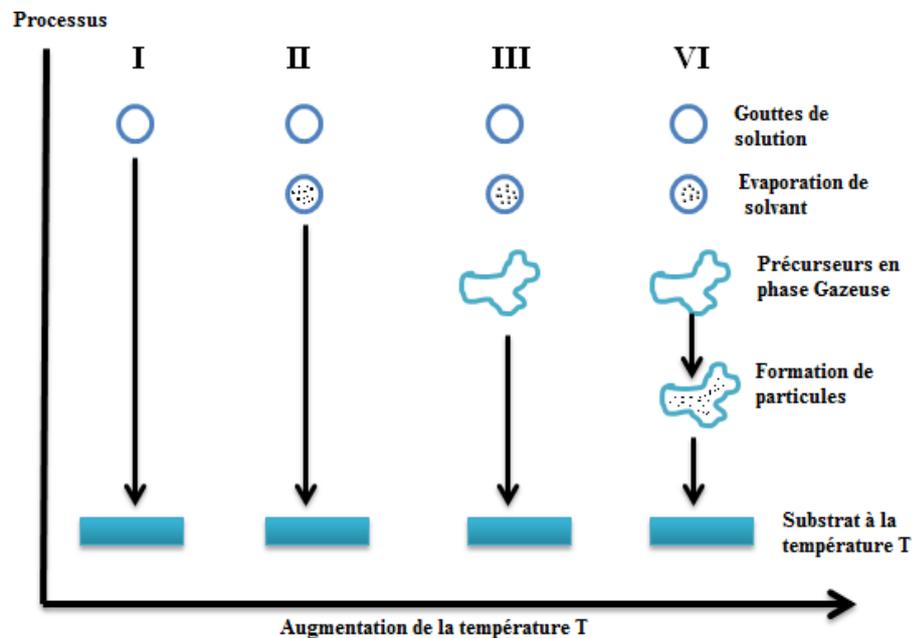


Figure II.2: Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

- **Processus I :** A basse température (évaporation retardée), la gouttelette atteint le substrat à l'état liquide pour se décomposer après l'évaporation du solvant, ce processus aboutit à des couches épaisses [43].
- **Processus II :** A une température encore plus élevée, le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré « Il ne passe pas la phase gazeuse » [31].
- **Processus III :** A une température encore plus élevée, Le solvant s'évapore et le précurseur passe en phase gazeuse à l'approche de la surface chaude du substrat. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit par réaction chimique et/ou par décomposition. Ce processus, analogue à un dépôt en phase vapeur, conduit à des films denses d'excellente adhérence [44].

- **Processus VI** : A très haute température, le précurseur s'évapore avant d'atteindre le substrat. La décomposition a lieu en phase vapeur (il se produit une nucléation homogène). Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat [45].

II.1.2.2. Solution 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 réactifs [46].

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) [46-47]. 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.1.2.3. 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 [48].

II.1.3. Choix de la méthode spray

Cette technique a été choisie en raison de quelques avantages tels que [49] :

- Une technique économique, puisque les appareils utilisés n'ont pas besoin d'appareils à vide ou de systèmes complexes et coûteux.
- Les films peuvent être déposés sur une large surface, où les films préparés présentent une bonne adhérence et une grande stabilité de leurs propriétés physiques dans le temps.
- Les agents de sédimentation peuvent être facilement changés pour obtenir des films avec des spécifications différentes, en mélangeant deux ou plusieurs matériaux ou en

modifiant les concentrations des éléments participer à l'installation de la membrane ou changer la température de la base.

→ Les membranes peuvent être préparées pour une large gamme de matériaux avec des points de fusion élevés qui sont difficiles à préparer avec d'autres techniques.

II.2. Procédure expérimentale

II.2.1. Choix du substrat de dépôt

Le substrat est choisi en fonction des propriétés physiques de (substrat/film mince), dans cette expérience nous avons utilisés des lames de verre (Figure II.3), Il a été choisi car il est transparent avec un indice de réfraction de $n=1,513$ – dans une longueur d'onde de $\lambda = 632,8nm$ -. Leurs coefficients de dilatation thermique sont proches de ceux de NiO ($\alpha_{verre} = 8,5 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{NiO} = 7,93 \times 10^{-6} K^{-1}$) [36,50].



Figure II.3: Lame de verre utilisé.

II.2.2. Préparation des substrats

La préparation du substrat est une étape très importante. Nous enlevons toutes les traces de graisse et de poussière et vérifions visuellement qu'il n'y a pas de rayures ou d'irrégularités à la surface du substrat. Ces conditions sont nécessaires à une bonne adhésion du dépôt au substrat et à une épaisseur uniforme. Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Lavage dans un bain d'acétone pendant 05minutes, puis dans un bain de méthanol pendant 05minutes, pour éliminer toutes les traces de graisse et de poussière.
- Rinçage à l'eau distillé pour éliminer toutes les traces de méthanol et l'acétone.
- Séchage avec un papier optique.

II.2.3. Préparation des solutions

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du volume de la solution pulvérisée sur les propriétés optiques des films minces d'oxyde de nickel déposés par la méthode spray pyrolyse. A cet effet, nous avons utilisé le nitrate de nickel hexa hydraté ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) comme matériau source, ce dernier dissous dans l'eau distillée pour obtenir une solution homogène. Le tableau II.1 présente 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	$(Ni(NO_3)_2 + 6H_2O)$.
Etat physique	Solide.
Masse moléculaire	290.89 (g/mole).
Densité	6.67.

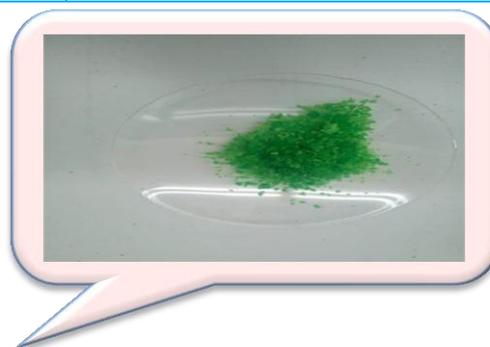
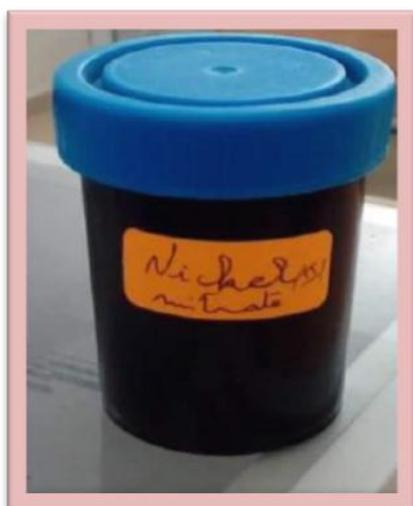


Figure II.4: Nitrate de nickel hexa hydraté.

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 la température du substrat à 450°C, la distance (bec – substrat) à 25 cm, la molarité à 0.1 mol/L et changé à chaque fois le volume de la solution pulvérisée de [02, 03 et 05ml].

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

Volume pulvérisé (ml)	02, 03 et 05
Température de substrat (°C)	450
Distance bec – substrat (cm)	25
Molarité (mol/L)	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 450°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.5 :

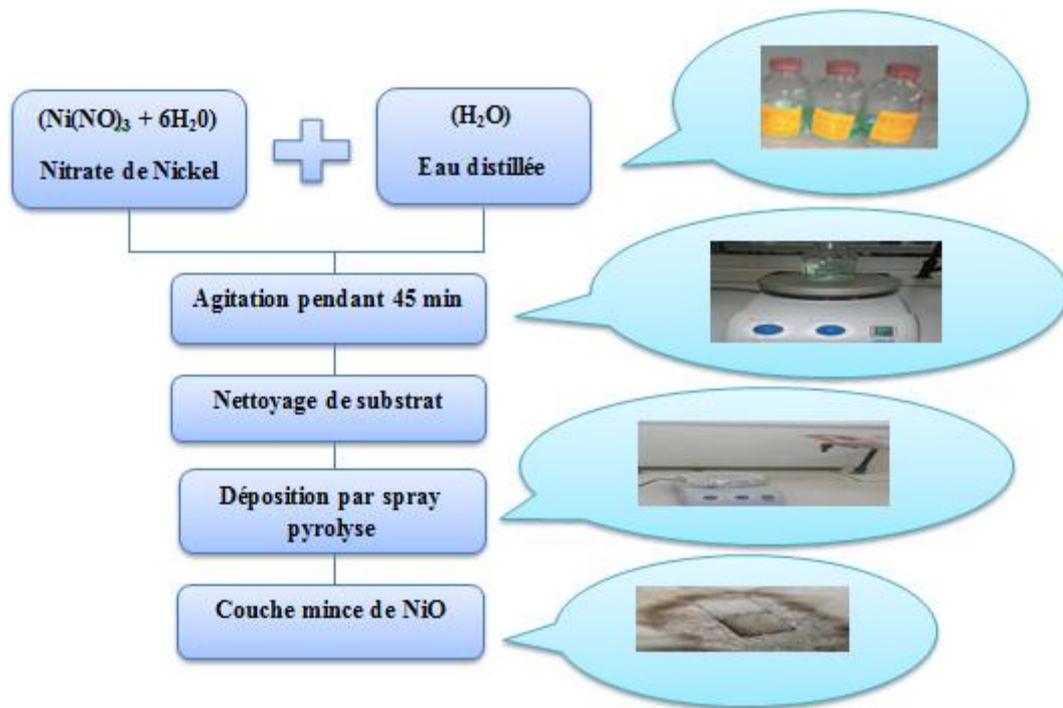


Figure II.5: Protocole expérimentale de dépôt d'une couche mince de NiO par spray pyrolyse.

II.3. La spectroscopie UV-VIS

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. 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. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [51].

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du volume de la solution de départ sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO), déposée par la technique de spray pyrolyse. Pour cela, nous avons utilisés la spectrophotométrie UV-Vis pour déterminer ces propriétés tels que : la transmittance (T) et l'énergie de gap (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_{00})etc.

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.6, 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 (300-1000nm).

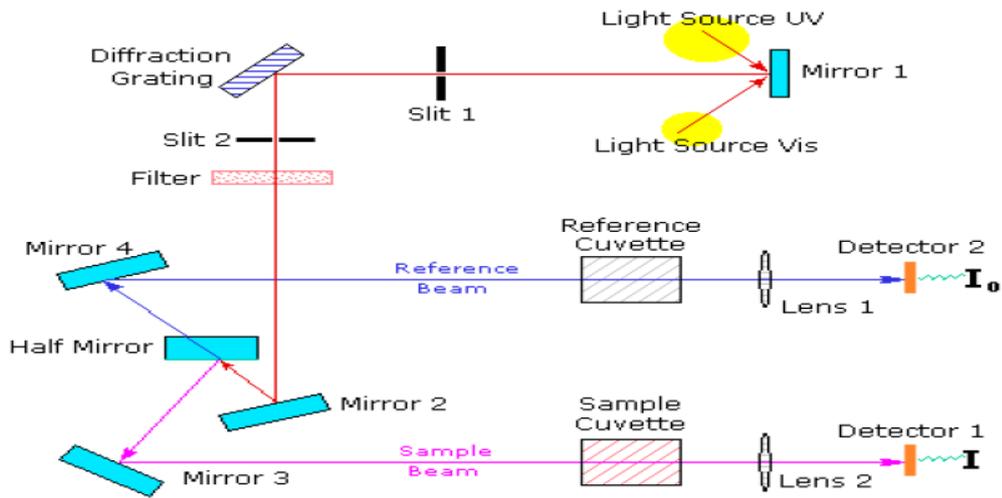


Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [52].

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

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font 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 comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, 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.7 [53].

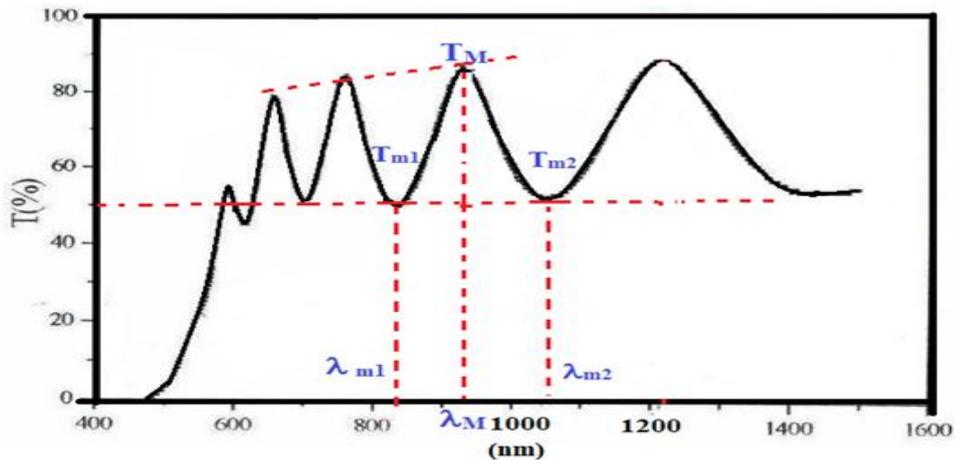


Figure II.7 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [54].

L'épaisseur est calculée à partir de la relation (II.1) [55]:

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

Où d est l'épaisseur de la couche, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 de deux maxima consécutifs tirés du spectre alors que $n_{1,2}$ sont tirés de la relation suivante [55]:

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

Avec

$$N_{1,2} = \left(\frac{1+S^2}{2} \right) + 2S \left(\frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}} \right) \dots\dots\dots (II.3)$$

Où S est l'indice de réfraction du substrat est égal à 1.54, T_{max} et T_{min} représentent les maxima et minima de la courbe de transmission.

II.3.2. Détermination du coefficient d'absorption

A partir de la courbe d'évolution de la transmission en fonction de la longueur d'onde et en exprimant la transmission en (%), le coefficient d'absorption est donné par la relation [56]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) \dots\dots\dots (II.4)$$

Où d est l'épaisseur de couche calculée.

II.3.3. Détermination du gap optique

La bande interdite d'énergie est l'une des constantes optiques importantes, car la valeur de la bande interdite d'énergie augmente dans certains semi-conducteurs, tandis qu'elle diminue dans d'autres. La bande interdite d'énergie d'un semi-conducteur pur n'est pas complètement libre, car il existe des niveaux objectifs résultant de défauts structuraux L'écart énergétique peut être calculé à l'aide d'un formulaire Tauc [57]

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (II.5)$$

Où A : constante, E_g (ev): gap optique, $h\nu$: l'énergie d'un photon.

Lorsque $(\alpha h\nu)^2$ est tracé en fonction de $h\nu$, on trace une tangente qui coupe l'axe d'énergie du photon, puisque la valeur de la bande interdite d'énergie est déterminée en ce point, où $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [57]. La figure II.8 montre comment déterminant E_g .

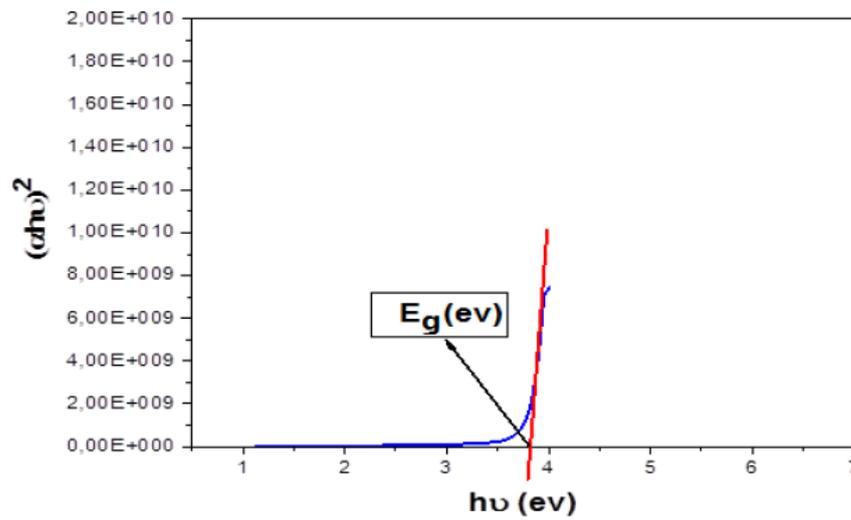


Figure II.8: Détermination du gap d'énergie [58].

II.3.4. L'énergie d'Urbach

L'énergie d'urbach est l'une des constantes importantes qui caractérisent les propriétés optiques du film mince, selon la loi de Havan La relation entre l'énergie d'urbach et le coefficient d'absorption s'exprime par la relation suivante [59]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (II.6)$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de hv , on peut accéder à la valeur de E_{00} :

$$\ln\alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots(II.7)$$

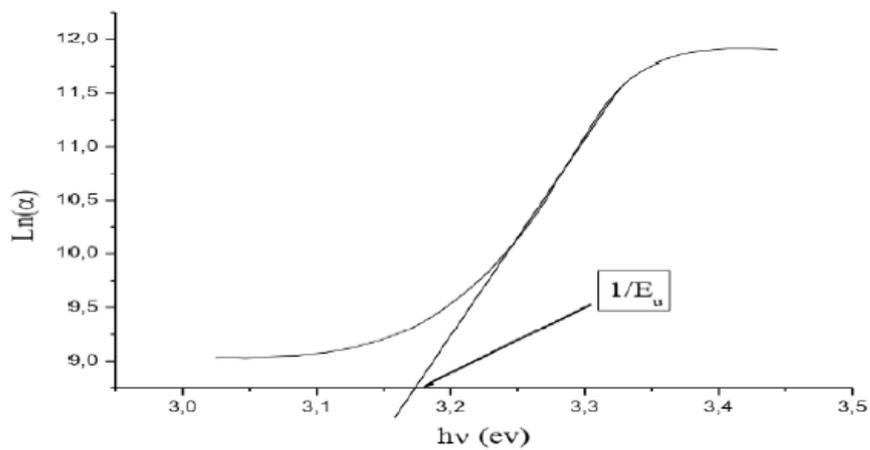
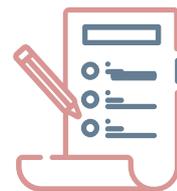


Figure II.9: Détermination de l'énergie d'Urbach [59].

Chapitre III :

Résultats et discussions



Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux des couches minces de NiO, déposées par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre. Nous allons discuter les résultats expérimentaux de l'influence du volume de la solution pulvérisée sur les propriétés optiques des couches élaborées.

III.1. Propriétés optiques

III.1.1. Transmittance

La spectrométrie 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 dépôts 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 déterminer le gap optique (E_g) et le désordre (énergie d'Urbach) (E_{00}).

Sur la figure III.1, nous avons regroupés les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de nickel dans la gamme de 300 à 1000 nm. Les spectres sont obtenus en fonction du volume de la solution pulvérisée (02, 03 et 05 ml). 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 ($\lambda < 350\text{nm}$) 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 située entre 350 et 1000 nm, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 71 à 90%. Ces valeurs, rapportées par plusieurs auteurs [60,61], confère aux couches minces de NiO le caractère de transparence dans le visible.

A partir de la figure III.1, on constate que les films minces d'oxyde de nickel obtenus sont transparents dans la région visible et opaque dans l'ultraviolet. On remarque aussi que la transmittance des couches minces de NiO diminue avec l'augmentation du volume de la solution pulvérisée de 02 à 05ml. Ceci peut être lié aux plusieurs facteurs tels que : l'épaisseur de la couche, la qualité de la préparation et la température utilisée dans la technique de dépôt. En général, selon la loi de Beer-Lambert, plus l'épaisseur est faible, plus les films minces se caractérisent par une transmittance élevée [29].

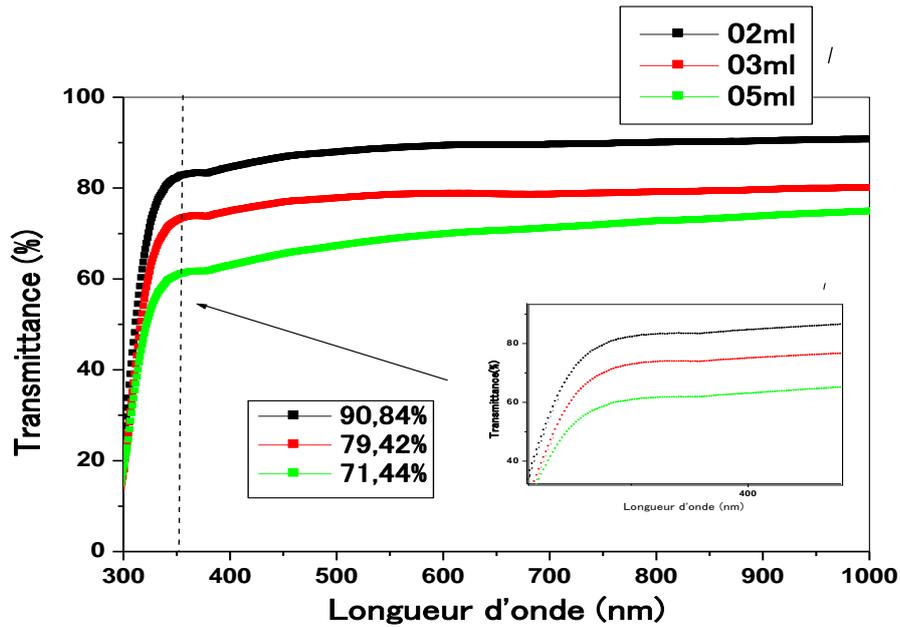


Figure III.1: Spectres de transmission des couches minces de NiO en fonction du volume de la solution pulvérisée.

En plus, il faut noter l'absence de franges d'interférence dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. L'absence de telles franges traduit le fait que nos films sont minces.

III.1.2. 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. La figure III.2 montre l'évolution de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour tous les films minces obtenus. Le tableau III.1 représente les valeurs du gap optique et le désordre obtenus en fonction du volume de la solution pulvérisée. Ces valeurs de gap optique sont presque en accord avec ceux de [62].

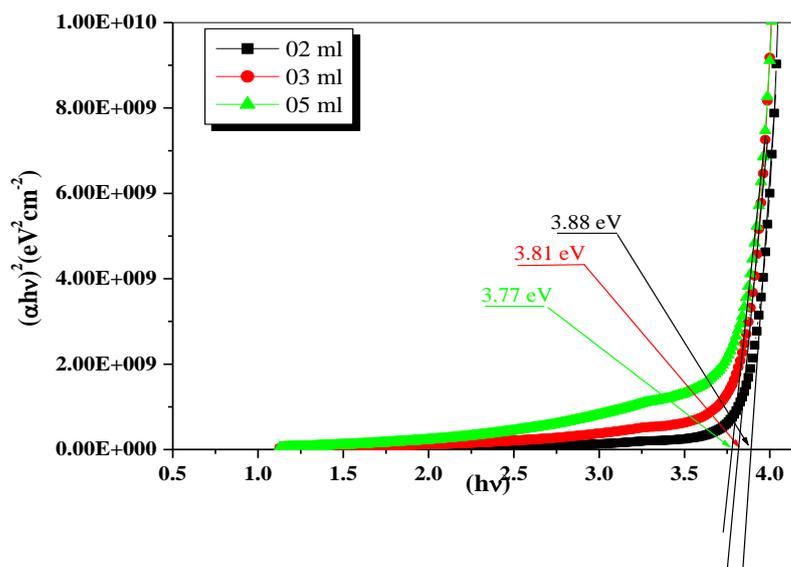


Figure III.2: Détermination du gap optique des couches de NiO déposées à différentes volume [02,03 et 05ml].

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

Volume (ml)	Transmittance Moyenne (%)	E_g (eV)	E_{00} (meV)
02	90.84	3.88	212.56
03	79.42	3.81	234.56
05	71.44	3.77	300.06

La figure III.3 présente l'évolution du gap optique en fonction du volume de la solution pulvérisée. Comme on peut le constater, avec l'augmentation du volume, le gap des films d'oxyde de nickel diminue de 3,88 eV pour 02 ml à 3,77 eV pour 05ml. Cela peut être attribué au changement effectué dans la structure cristalline [63].

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.

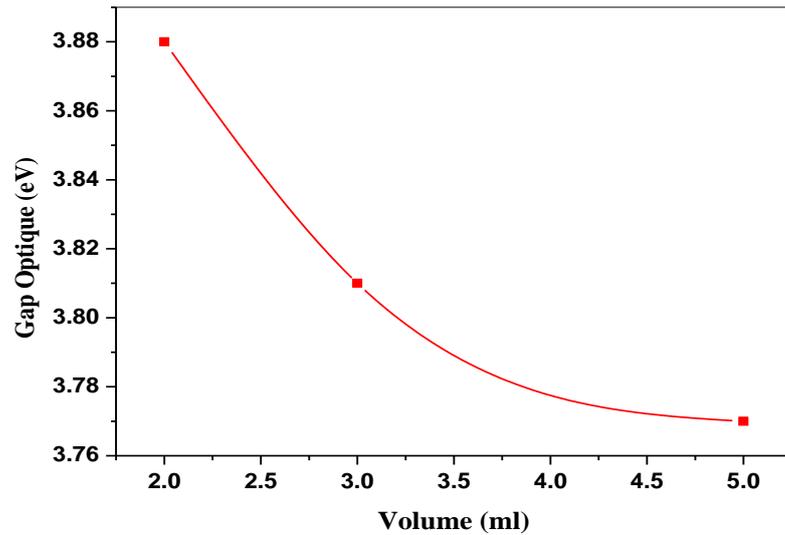


Figure III.3 : Evolution du gap optique en fonction du volume de la solution pulvérisée.

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.4) comme on a déjà montré dans le deuxième chapitre. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.5. Comme on peut le voir, le désordre augmente avec l'augmentation du volume de la solution pulvérisée. Ceci est dû probablement à l'effet du volume de la solution de départ sur la structure cristalline des couches minces de NiO [64].

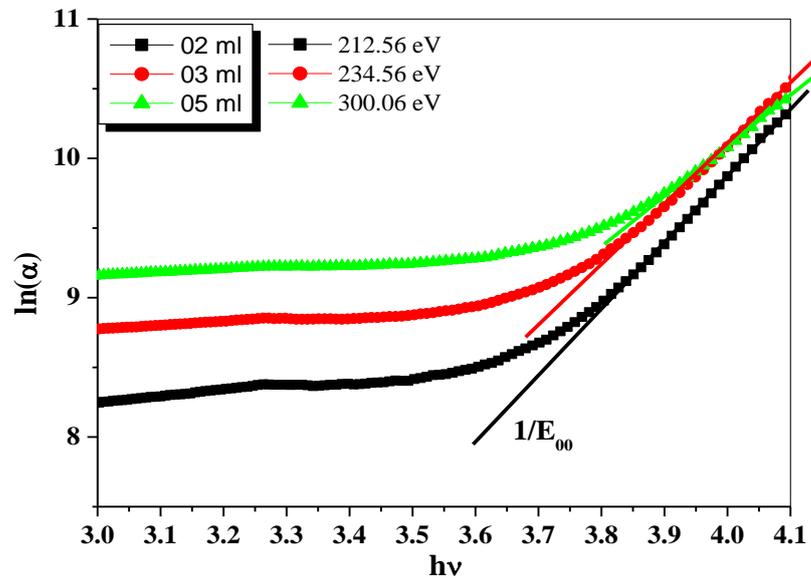


Figure III.4: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

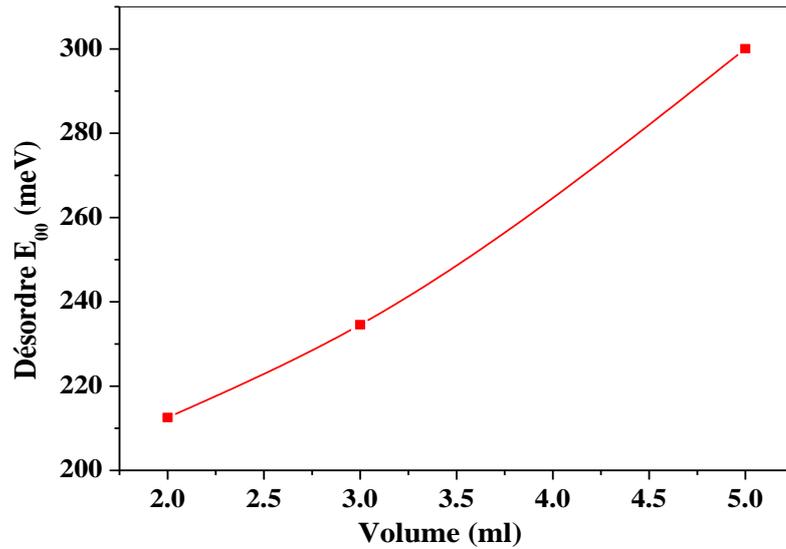


Figure III.5: Variation du désordre en fonction de volume.

La figure III.6 illustre les évolutions du gap optique et du désordre des films minces de NiO avec les différents volumes. On observe que le gap optique et le désordre sont parallèlement variés d'une façon inverse, quand le gap optique diminue le désordre augmente. Ceci peut être expliqué par l'effet du volume de la solution pulvérisée sur la structure cristalline des couches minces de NiO [65].

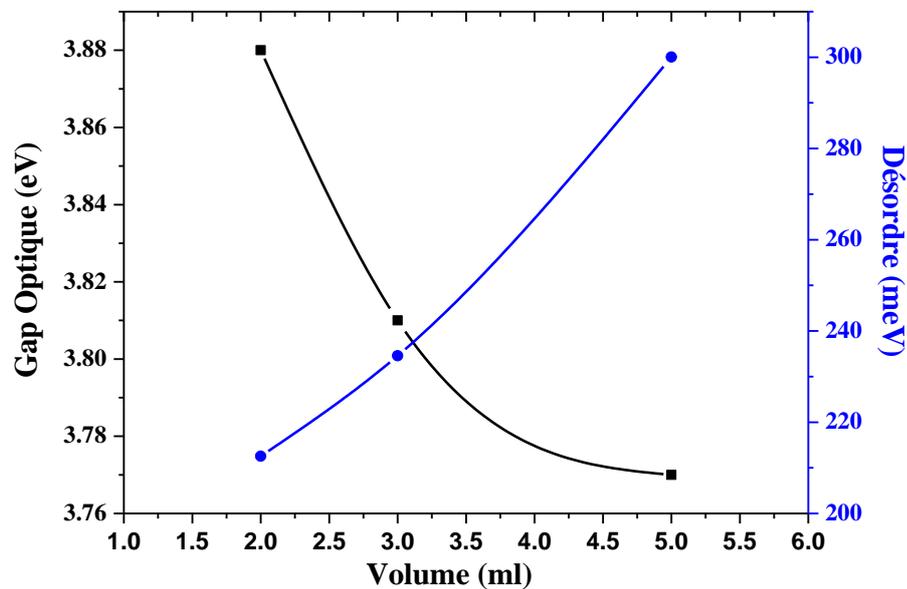


Figure III.6: Variation du gap optique et du désordre des couches minces de NiO en fonction du volume



Conclusion

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.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des propriétés optiques des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre. À cet effet, on a réalisé une série d'échantillons, on a fixé la température du substrat à 450°C, la molarité de la solution à 0.1 mol/l, la distance bec-substrat à 25 cm, mais on a changé à chaque fois le volume de la solution pulvérisée de 02, 03 et 05 ml. La caractérisation optique de différents échantillons a été réalisée à l'aide de la spectrophotométrie UV-Vis.

Les principaux résultats de la caractérisation optique montrent que les couches minces d'oxyde de nickel NiO sont transparentes (71% - 90%) dans la région visible et opaque dans l'ultra-violet. Les valeurs du gap optique varient entre 3.88eV et 3.77 eV.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire qu'il est possible d'élaborer des couches minces d'oxyde de nickel NiO ont des bonnes propriétés optiques par la méthode de spray pyrolyse.

En perspective, nous allons focaliser notre étude sur l'effet du volume de la solution pulvérisée sur les autres propriétés des couches minces de NiO tels que: (propriétés structurales, propriétés électriques, propriétés morphologiques...etc.

Références



Références

- [1] A. Reguig Bendoukha, Thèse de Doctorat, Université Es-Senia d'Oran, 2008.
- [2] H. Labidi, Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2016.
- [3] M. Harzelli, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2019.
- [4] H. Serrar, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri 1, Constantine, 2019.
- [5] F. Mahcene, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2012.
- [6] I. Labdaoui, Mémoire de Master, Larbi ben M'hidi-Oum El Bouaghi, 2013.
- [7] H. Mokhtari, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2019.
- [8] H. Benamra, Mémoire de Magister, Mohamed Kheider-Biskra, 2013.
- [9] S. Hafri, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2015.
- [10] S. Abed, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine.
- [11] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [12] H. Latreche et F. Ayed, Mémoire de Master, Université de L'arbi Tebessi-Tébessa, 2017.
- [13] S. Laghrib, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif.
- [14] Y. Larbah, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2011.
- [15] F. Hadjersi, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.
- [16] E. Benyahia, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [17] H. Slimi, Thèse de Doctorat, Université de Sfax, 2019.
- [18] S. Berrouis et D. Bensefira, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [19] D. Alloune, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi d'oum El Boughi, 2010.
- [20] لطرش يسرى، سيد عثمان فاطمة الزهراء، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2022.
- [21] M. Bourahla, Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2017.
- [22] H. Sefardjella, Thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [23] S. Hariech, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [24] A. Ababsa et I. Meziani, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [25] A. Tabet, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.

- [26] A. Smaali et R.Chraiet, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi- Tebessa, 2017.
- [27] A. Rahal, Mémoire de Magister, Université d'El Oued, 2013.
- [28] F. ynineb, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [29] فقعااص هاجر، شعباني ذكرى، مذكرة ماستر، جامعة محمد الصديق بن يحيى – جيجل-، 2022.
- [30] Y. Ghalmi, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, 2019.
- [31] M. Oubadi et N. Belounis, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum El boughi), 2016.
- [32] شرون سمية، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2022.
- [33] Z. Dou and O. Debbab and L. Sad Bousbia, Master Memoir, University Echahid Hamma Lakhdar of El-Oued, 2021.
- [34] E. azizi, E. Rouabhi, Mémoire de Master, Université Larbi Tébéssi –Tébessa, 2018.
- [35] العقون مريم، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017
- [36] N. Abdelbaki et K. Touati Hamad et R.FAR, Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, 2019.
- [37] مصباحي الطاهر، دقة عبد الله، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي، 2017.
- [38] R. Barir, Thèse de Doctorat, Université Kasdi, Merbah, Ouargla, Algérie, 2018.
- [39] W. ZHANG, W. JIANG, L. YU, Z. FU, W. XIA, M. YANG, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 2009, 473–480.
- [40] 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.
- [41] Y. WANG, D. ZHAO, Y. ZHAO, C. XU, H. LI, RSC Adv, 2, 2012, 1074–1082.
- [42] N. Daha, R. Lakhdari, D. Abbassi, Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar- Eloued, 2021.
- [43] K. Baba, Thèse de Doctorat, Université paris, 2013.
- [44] N. Benchrif, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf D'Oran, 2014.
- [45] A. Blaoura, Mémoire de Master, Université Larbi Tébéssi-Tébessa, 2016.
- [46] A. Taabouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine Algeria, 2010.
- [47] M. Khammar, Mémoire de Magister, Université Constantine, 2010.
- [48] A. Gahtar, Mémoire de Magister, Universitaire El' Oued, 2010.

- [49] قلاعي ايمان، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021.
- [50] A. Benmezdad, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [51] A. Hafdallah, Thèse de Doctorat, Université des Freres Mentouri Constatine, 2016.
- [52] M. Khechba, Thèse de Doctorat, Université des Freres Mentouri Constantine 1, 2018.
- [53] S. Benramache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [54] A. Khechba et CH. Mohsen, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tébessa, 2021.
- [55] A. Ben haoua, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [56] N. Boubrik, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [57] شدالة خديجة، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [58] S. Hafri, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d’Oran, 2015.
- [59] خذري سمية، دروج شيماء، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021.
- [60] M. JLASSI, I. STA, M. HAJJI, H. EZZAOUIA., Materials Science in Semiconductor Processing, 21, 2014, 7-13.
- [61] R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen. Thin Solid Films, 518, 2010, 4499–4502.
- [62] N.S. DAS, B. SAHA, R. THAPA, G.C. DAS, K.K. CHATTOPADHYAY, Volume 42, Issue 5, 2010, Pages 1377-1382.
- [63] S. MAKHLOUF, M. KASSEM, M. J. ABEDULRAHIM, optoelectronics and advanced materials – rapid communications, Vol. 4, No. 10, 2010, p. 1562 - 1567.
- [64] S. BENHAMIDA, B. BENHAOUA, R. BARIR, A. RAHAL, A. BENHAOUA, Journal Of Nano- And Electronic Physics, Vol. 9 No 3, 2017, 03004(5pp).
- [65] M.R. ISLAM, J. PODDER, Volume 44, Issue 3, 2009, Pages 225-350.

Effect of Sprayed Solution Volume on Optical Properties of NiO Thin Films deposited by spray pyrolysis

Undoped Nickel oxide (NiO) thin films were deposited on 450 °C heated glass using spray pyrolysis technique. The effect of volume sprayed solution on optical properties of NiO thin films was studied. Volume amount was ranged in 02 – 05 ml. UV-visible spectrophotometer is used to investigate elaborated thin films. The optical analysis show that the NiO thin films are transparent (71-90%) in the visible region and the values of the optical band gap varied from 3.77eV and 3.88eV.

Key words: *Thin films, Nickel oxide, Spray pyrolysis, Volume Sprayed Solution, UV-Visible.*

*Effet du volume de la solution sur les propriétés optiques
des films minces de NiO déposés par spray
Pyrolyse*

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'effet du volume de la solution pulvérisée sur les propriétés optiques des couches mince d'oxyde de nickel NiO. Une série des échantillons a été déposée par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre. En changeant à chaque fois le volume de la solution pulvérisée de (02, 03 et 05 ml). La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par la spectrophotométrie UV-Visible. L'étude de ses propriétés a montré qu'il est possible d'obtenir des films minces d'oxyde de nickel transparents dans le visible avec une transmittance allant de 71% à 90 % et opaque dans l'ultraviolet. Les valeurs de la bande d'énergie varient entre 3,77 eV et 3,88 eV.

Mots clés : *Couches minces, Oxyde de nickel, Spray Pyrolyse, volume de la solution, UV-Visible.*

تأثير حجم المحلول على الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة NiO المترسبة بطريقة الانحلال الحراري بالرش

يتعلق هذا العمل أساسا بدراسة الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل NiO المترسبة بطريقة الإنحلال الحراري بالرش. إختارنا هذه التقنية لأنها بسيطة و سهلة الإستخدام. الهدف من عملنا هذا هو دراسة تأثير حجم المحلول على الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة من NiO المترسبة على ركائز من الزجاج ، لهذا تم تحضير سلسلة من العينات و ذلك بتغيير حجم المحلول في كل مرة (2مل-3مل-5مل). تمت دراسة الخصائص الضوئية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، بينت هذه الدراسة أنه من الممكن الحصول على أغشية رقيقة من أكسيد النيكل شفافة في المجال المرئي مع نفاذية تتراوح قيمتها بين 71% - 90% ، و عاتمة في المجال فوق البنفسجية. تختلف قيم عصابة الطاقة بين 3.77 إلكترون فولط و 3.88 إلكترون فولط .

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