



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi –Tébessa-  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la matière



**MEMOIRE DE MASTER**  
**Domaine:** Sciences de la matière  
**Filière:** Physique

**Option:** Physique des matériaux



**Thème:**

*Etude de l'influence de la température du  
substrat sur les propriétés structurales et  
optiques des couches minces de NiO*

**Présenté par : Amel Khediri et Fatma Boualleg**

**Devant le jury:**

<b>H. Bougroura</b>	<b>MCB</b>	<b>Président Université Larbi Tébessi - Tébessa</b>
<b>A.Ferdi</b>	<b>MCB</b>	<b>Rapporteur Université Larbi Tébessi - Tébessa</b>
<b>A. Hafdallah</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur Université Larbi Tébessi -Tébessa</b>

**Date de soutenance :27-05-2018**



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi –Tébessa-  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la matière



## MEMOIRE DE MASTER

**Domaine:** Sciences de la matière

**Filière:** Physique

**Option:** Physique des matériaux

**Thème:**

*Etude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de NiO*

**Présenté par : Amel Khediri et Fatma Boualleg**

**Devant le jury:**

<b>H. Bougroura</b>	<b>MCB</b>	<b>Président Université Larbi Tébessi - Tébessa</b>
<b>A.Ferdi</b>	<b>MCB</b>	<b>Rapporteur Université Larbi Tébessi - Tébessa</b>
<b>A. Hafdallah</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur Université Larbi Tébessi -Tébessa</b>

**Date de soutenance :27-05-2018**

## ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد النيكل NiO بطريقة الرش مع الانحلال الحراري موضوعة على ركائز من الزجاج الساخن (350 و400 و450 و500 درجة مئوية). بالنسبة للخواص البنيوية فإن إحدى هذه الطبقات درست بانعراج الأشعة السينية (450 درجة مئوية). التحليل بانعراج الأشعة السينية أثبت بأن هذه العينة هي متعددة البلورات وفق بنية مكعبة. الخواص الضوئية للشرائح درست باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الشفافية للشرائح هي عموماً تزداد بزيادة درجة حرارة الركائز. الفاصل الطاقى لهذه الشرائح يزداد بزيادة درجة حرارة الركائز وهذا السلوك يمكن أن يفسر بنقصان العشوائية في الشرائح (التحسين و التنظيم البلوري للشرائح). قيم الفاصل الطاقى للعينات يتغير ما بين 3.56 و3.70 إلكترون فولط.

### كلمات مفتاحية

**NiO** : شرائح رقيقة انعراج الأشعة السينية, الخصائص الضوئية , الرش مع الانحلال الحراري .

# Abstract

In this work we have prepared NiO thin films by spray pyrolysis method, deposited on heated glass substrates at different temperatures (350 ° C, 400 ° C, 450 ° C and 500 ° C). One of these films has been characterized by X-ray diffraction (450 °C). X-ray diffraction analysis has confirmed that this sample is polycrystalline with a cubic structure. The optical properties were studied using UV-Visible spectroscopy. Transmittance spectra showed that transmission is generally improved with increasing substrate temperature. The optical gap of the films increases with increasing substrate temperature. This can be explained by the decrease of the disorder in the films (improvement and organization of the films). The values of optical gaps of samples vary between 3.56 eV and 3.70 eV.

**Key-words:** NiO, Thin films, Pyrolysis spray, Optical proprieties, XRD.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de NiO par la méthode de spray pyrolyse, déposées sur des substrats de verre chauffés à différentes températures (350 °C, 400 °C, 450 °C et 500°C). L'une de ces couches a été caractérisée par la diffraction de rayons X (450 °C). L'analyse par la diffraction de rayons X a confirmé que cet échantillon est poly-cristallin avec une structure cubique. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Les spectres de transmittance ont montré que la transmission est généralement améliorée avec l'augmentation de la température du substrat. Le gap optique des films augmente avec l'augmentation de la température du substrat. Ce comportement peut être expliqué par la diminution du désordre dans les couches (amélioration et organisation des films). Les valeurs des gaps optiques des échantillons varient entre 3,56 eV et 3,70 eV.

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

# Dédicaces

**Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...**

**Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,  
la reconnaissance...**

**A mes très chers parents : Mama « Saida » et Papa«Sebti»**

**Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne  
sauraient montrer le degré**

**d'amour et d'affection que j'éprouve pour vous. Que dieu  
le tout puissant vous**

**donne la santé, le bonheur et la longue vie.**

**A mes très chers frère et sœurs : Aziz et Aicha et Hoda**

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

**Merci pour vos encouragements et pour vos soutiens.**

**A mes chères amies : Salwa et Fatma Et ma partenaire au  
travail de la mémoire de master**

**Boualleg Fatma**

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

**A toute la promotion de Master de physique 2017/2018**

**Vous êtes pour moi des sœurs et mon frère**

**Amel**



## **Dédicaces**

**Je consacre ce travail à mon feu cher père(Saddek)  
qui a toujours été avec moi dans le moment de joie  
et de malheur.**

**Je dédie mon succès à ma chère mère « Mabroka»  
pour m'avoir aidé à soutenir**

**A Mes frères et mes sœurs**

**Slimen .Torki.fadila.naima.Hanen.Abd errahmen**

**A tous les membres de ma famille, petits et grands**

**Sans oublier mes amies**

**Amel.Aicha.Zahia.**

**Et ma partenaire au travail de la mémoire de master**

**Khediri Amel**

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

**A toute la promotion de master de Physique 2017/2018.**

**Fatma**





## **Remerciements**

Je remercie « Dieu » de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté de faire ce présent travail.

Durant les moins de préparation de ce mémoire de Master, Nous avons eu le plaisir de rencontrer et de côtoyer de nombreuses personnes que nous tenons à remercier ici, car leur aide notre été précieux :

Un grand merci à notre encadreur Monsieur le docteur « **Abdelhamid. Ferdi** » Maître de Conférences B au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi Tébessa.

Nous exprimons notre reconnaissances à Monsieur « **Abdelkader. Hafdallah** » Maître de Conférences B à l'Université Larbi Tébessi - Tébessa d'avoir bien voulu examiner notre travail.

Nous remercions également Monsieur « **Hamza. Bougroura** », Maître de Conférences B à l'Université Larbi Tébessi - Tébessa d'avoir accepté la présidence de ce jury bien voulu examiner notre travail.

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



# Table des matières

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

## **Chapitre I: Recherche bibliographique sur l'oxyde de Nickel**

I.1. Oxydes transparents conducteurs .....	2
I.2. Couches minces .....	2
I.2.1. Définition d'une couche mince .....	2
I.2.2. Mécanisme de formation d'une couche mince .....	2
A) La nucléation .....	3
B) La Coalescence .....	3
C) La croissance.....	4
a) Type couche (Frank-van der Merwe).....	4
b) Type îles (Volmer-Weber).....	4
c) Type mixte (Stranski-Krastanov) .....	4
I.2.3. Etapes pour déposer une couche mince .....	5
I.2.3.1. La source.....	6

I.2.3.2. Le transport.....	6
I.2.3.3. Le dépôt.....	6
I.2.3.4. L'analyse.....	6
<b>I.3. Techniques principales d'élaboration des couches minces.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.1. Méthodes physiques (PVD).....</b>	<b>7</b>
I.3.1.1. Evaporation sous vide.....	7
A) Evaporation par effet Joule.....	7
B) Evaporation par bombardement électronique.....	8
I.3.1.2. Ablation laser.....	9
I.3.1.3. Pulvérisation cathodique.....	10
<b>I.3.2. Méthodes chimiques (CVD) .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.2.1 CVD .....</b>	<b>12</b>
I.3.2.2. Plasma CVD (PECVD).....	12
I.3.2.3. Laser CVD (LCVD).....	13
I.3.2.4 Bain chimique.....	13
I.3.2.5. Méthode Sol Gel.....	14
a. La méthode de trempage -tirage ou "Dip-coating".....	14
b. La méthode de tournette ou "Spin coating".....	15
I.3.2.6 Méthode de Spray pyrolyse.....	15
<b>I.4. Propriétés physiques de NiO.....</b>	<b>17</b>
I.4.1. Propriétés cristallographiques et structurales.....	17
I.4.2. Propriétés électronique.....	18

I.4.3. Propriétés optiques.....	19
I.4.4. Propriétés électriques.....	20
I.5. Applications de NiO en couches minces.....	20

## **Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation**

II.1. Introduction .....	22
II.2. Choix de la technique de dépôt .....	22
II.3. dispositif expérimental .....	22
II.4. Principe général du procédé spray .....	23
II.5. Description de procédure expérimentale.....	23
II.5.1. Préparation des substrats.....	24.
A. Choix du substrat de dépôt .....	24
B. Nettoyage des substrats .....	24
II.5.2. Préparation des solutions .....	24
II.5.3. Conditions expérimentales .....	26
II.6. Techniques de caractérisation .....	26
II.6.1. Caractérisation structurale (Diffraction de rayons X).....	26
A) Principe de l'analyse par DRX.....	27
B) Détermination du paramètre cristallin.....	28
C) Détermination de la taille des cristallites.....	28
II.6.2. Caractérisation optique (Spectroscopie UV- Visible).....	30
A) Mesure de l'épaisseur des couches minces.....	32
B) Détermination du gap optique.....	32

C) Détermination de l'énergie d'Urbach.....	33
---	----

## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

III.1. Introduction.....	35
III.2. Mesure d'épaisseur de nos échantillons.....	35
III.3. Propriétés des couches minces de NiO .....	35
III.3.1. Propriétés structurales et cristallographiques.....	35
III.3.2. Propriétés optiques.....	36
III.3.2.1. Etude de la transmittance.....	37
III.3.2.2. Etude de désordre (Energie d'urbach).....	37
III.3.2.3. Gap optique.....	39
Conclusion générale.....	42
Références.....	43
Annexe .....	46

## Liste des figures

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I: Recherche bibliographique sur l'oxyde de Nickel</b>		
<b>1</b>	<i>Schéma de la nucléation des couches minces.</i>	<b>3</b>
<b>2</b>	<i>Schéma représente la coalescence.</i>	<b>4</b>
<b>3</b>	<i>Mécanisme de formation d'une couche mince.</i>	<b>5</b>
<b>4</b>	<i>Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.</i>	<b>5</b>
<b>5</b>	<i>Classification des procédés de dépôt de couches minces.</i>	<b>7</b>
<b>6</b>	<i>Schéma conventionnel de l'évaporation par effet Joule.</i>	<b>8</b>
<b>7</b>	<i>Schéma conventionnel de l'évaporation par bombardement d'électrons.</i>	<b>9</b>
<b>8</b>	<i>Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.</i>	<b>10</b>
<b>9</b>	<i>Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.</i>	<b>11</b>
<b>10</b>	<i>Le système de pulvérisation radiofréquence (RF).</i>	<b>11</b>
<b>11</b>	<i>Schéma de principe Plasma CVD.</i>	<b>12</b>
<b>12</b>	<i>Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.</i>	<b>14</b>
<b>13</b>	<i>Principe de préparation de film mince par la méthode de trempage.</i>	<b>15</b>
<b>14</b>	<i>Principe de préparation de film mince par la méthode de tournette.</i>	<b>15</b>
<b>15</b>	<i>Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray pyrolytique selon la température de dépôt.</i>	<b>17</b>
<b>16</b>	<i>Structure cristallographique d'oxyde de nickel.</i>	<b>18</b>
<b>17</b>	<i>Structure des bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie</i>	<b>19</b>
<b>18</b>	<i>Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches du composant.</i>	<b>21</b>
<b>Chapitre II: Méthodes d'élaboration et de caractérisation</b>		
<b>1</b>	<i>Dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisé.</i>	<b>23</b>

2	<i>Chlorure de nickel hexa-hydraté (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)</i>	25
3	<i>La dissolution de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dans l'eau distillée après l'agitation magnétique.</i>	25
4	<i>Famille de plans cristallins en condition de Bragg.</i>	27
5	<i>Photographie du diffractomètre de rayons X utilisé pour la caractérisation de nos échantillons.</i>	28
6	<i>Illustration montrant la définition de <math>\beta</math> à partir du pic de diffraction des rayons X.</i>	29
7	<i>Schéma représente le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible .</i>	31
8	<i>Photo du dispositif de la spectroscopie UV-visible utilisé (Laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie.</i>	31
9	<i>Calcul de l'épaisseur du film NiO à partir de spectre de la transmittance</i>	32
10	<i>Exemple d'une courbe pour déterminer le gap d'énergie d'une couche mince (NiO).</i>	33
11	<i>Détermination de l'énergie d'Urbach d'une couche mince.</i>	34
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions</b>		
1	<i>Spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de NiO élaborée à la température du substrat de 450°C.</i>	36
2	<i>Variation de la transmittance des films NiO avec la température du substrat.</i>	37
3	<i>Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.</i>	38
4	<i>Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de NiO avec la température du substrat.</i>	39
5	<i>Courbe <math>(\alpha h\nu)^2</math> en fonction de <math>h\nu</math> de couche mince NiO élaborée à 450 °C.</i>	40
6	<i>Variation du gap optique en fonction la température</i>	40
7	<i>Comparaison entre la variation du gap optique et celle de l'énergie d'Urbach des films NiO en fonction de la température</i>	41

## Liste des tableaux

N°	Titre	Page
	<b>Chapitre I : Recherche bibliographique sur l'oxyde de nickel</b>	
1	Quelques propriétés optiques de NiO.	20
2	Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel.	20
	<b>Chapitre II: Méthodes d'élaboration et de caractérisation</b>	
1	Quelques propriétés physico-chimiques de chlorure de nickel hexa-hydraté.	26
2	Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de NiO.	26
	<b>Chapitre III: Résultats et Discussions</b>	
1	<i>Valeurs estimées d'épaisseur de nos couches minces.</i>	35
2	<i>Comparaison de la valeur de <math>2\theta</math> des pics des spectres DRX des échantillons en fonction de la température du substrat.</i>	36



## Liste des symboles

**TCO** : Oxyde transparents conducteurs.

**NiO** : Oxyde de Nickel.

**CFC** : Cubique à faces centrées.

$\sigma$  : Conductivité électrique.

$\rho$  : Résistivité électrique.

**N** : Densité électronique.

$\mu$  : Mobilité.

**(hkl)** : Plans réticulaires.

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire.

$\alpha_{NiO}$  : Coefficient de dilatation thermique de l'oxyde de nickel.

**3d** : Tridimensionnelle.

**2d** : Bi-dimensionnelle.

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

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

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

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

**d** : Epaisseur de la couche.

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

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

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

**T** : Transmittance.

**D** : Taille des cristallites.

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur.

**$\theta$**  : Angle de diffraction.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde.

**$h\nu$**  : Energie d'un photon.

**DRX** : Diffraction des rayons X

**UV-visible** : Ultraviolet- visible.

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

**$n$**  : Indice de réfraction.

A photograph of a desk with a spiral-bound notebook, a pen, and a marker. The notebook is open, and the text is written on the right page. The pen and marker are resting on the desk. The background is a light-colored surface.

*Introduction  
générale :*

## Introduction générale

Ce travail de mémoire consiste à étudier des propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Nos échantillons ont été élaborés par la technique de spray pyrolyse et sont déposées sur des substrats en verre chauffés. C'est une technique relativement simple et non coûteuse et elle est développée pour les dépôts des oxydes conducteurs pour les applications telles que les cellules solaires. On a étudié l'influence de la température du substrat (350 °C, 400 °C, 450 °C et 500°C) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces. Pour l'étude structurale, les échantillons ont été caractérisées par la diffraction de rayons X. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible.

L'oxyde de nickel est un matériau important appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Les TCO sont des matériaux qui combinent à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible. Le NiO est un semi conducteur antiferromagnétique avec une large bande interdite (3,5 - 4 eV). Sa disponibilité et ses diverses propriétés (optiques, magnétiques et électriques) lui permettent d'être un bon candidat pour plusieurs domaines d'application scientifiques et industriels. En effet, les couches minces d'oxyde de nickel peuvent être utilisées comme matière active dans des capteurs chimiques de gaz, anode dans les piles à combustible à l'oxygène, éléments pour l'affichage des informations, ...

Ce mémoire de master est composé de trois chapitres:

Le premier chapitre consiste essentiellement à présenter une partie de recherche bibliographique sur le matériau NiO concernant ses propriétés optiques, structurales et électriques, ainsi que les techniques principales d'élaboration des couches minces.

Dans le deuxième chapitre on a présenté une description détaillée de la méthode de spray pyrolyse utilisée pour la synthèse de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation de nos échantillons.

Enfin, dans le dernier chapitre, on a exposé nos résultats expérimentaux concernant l'étude des propriétés structurales et optiques des couches minces NiO et les interprétations possibles de ces résultats.



# **Chapitre I:**

**Recherche bibliographique sur  
l'oxyde de Nickel**

### I.1. Oxydes transparents conducteurs :

Par définition, les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides: TCO) sont des matériaux qui combinent à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible (propriétés optiques et électriques intéressantes). Les TCO possèdent un gap élevé. En effet, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ceux du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces composés sont largement employés en applications électroniques et optoélectroniques [6,7]. En effet, le développement croissant des technologies a permis d'intégrer ces matériaux dans différents appareils tels que les écrans plats, les LEDs, les cellules solaires, matière active dans des capteurs chimiques de gaz ....etc. Plusieurs matériaux TCO intéressants, on peut citer l'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) et l'oxyde de nickel (NiO).

### I.2. Couches minces :

#### I.2.1. Définition d'une couche mince :

On peut définir une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible qui peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres (fine pellicule déposée sur porte-matériau appelé "substrat"). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

Dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, alors que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est clair que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidirectionnalité sera important. Il est à noter que lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil, son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [8].

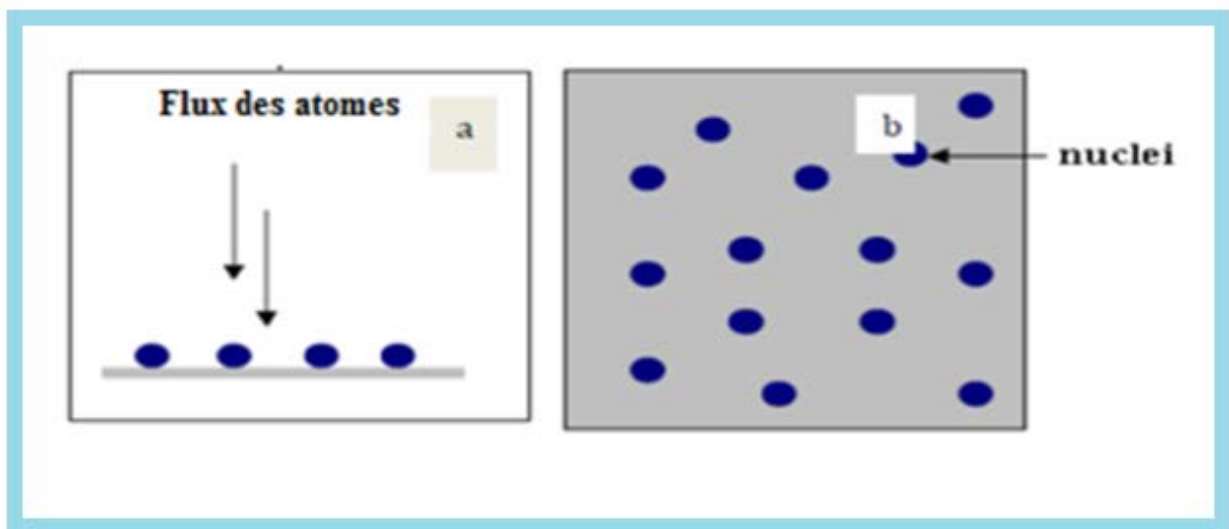
#### I.2.2.Mécanisme de formation d'une couche mince :

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [9]:

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques contribuant à la formation de dépôt.
- Ensuite, le transport de ces espèces vers le substrat.
- Finalement, La condensation sur le substrat et qui se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide. Cette étape se fait en trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

**A) La nucléation :**

Sur la figure I.1 on présente l'étape de la nucléation. En effet, les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci (du fait de leur énergie cinétique et/ou l'activation par le chauffage du substrat). Dans cet état, les espèces interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des clusters ou nuclei qui 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 clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie[5].



**Figure I.1 :**Schéma de la nucléation des couches minces[5].

(a) : l'arrivé des atomes sur le substrat

(b) : la morphologie du substrat

**B) La Coalescence :**

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. La taille moyenne de ces nuclei dépend d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats,... [10]. Lorsque les îlots atteignent une densité critique ils s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. En effet, un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. Généralement, la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure I.2 représente la phase de la coalescence.



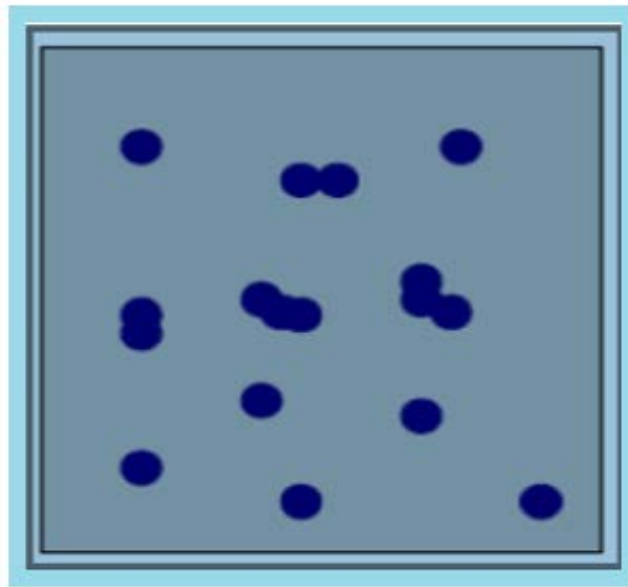


Figure I.2 : Schéma représente la coalescence

**C) La croissance :**

Comme nous avons dit précédemment, l'étape de coalescence est une étape dans le procédé de fabrication du film dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [11]. On peut classer la croissance de films minces selon les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat en trois catégories [9](Figure I.3).

**a) Type couche (Frank-van der Merwe) :**

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

**b) Type îles (Volmer-Weber):**

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

**c) Type mixte (Stranski-Krastanov) :**

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

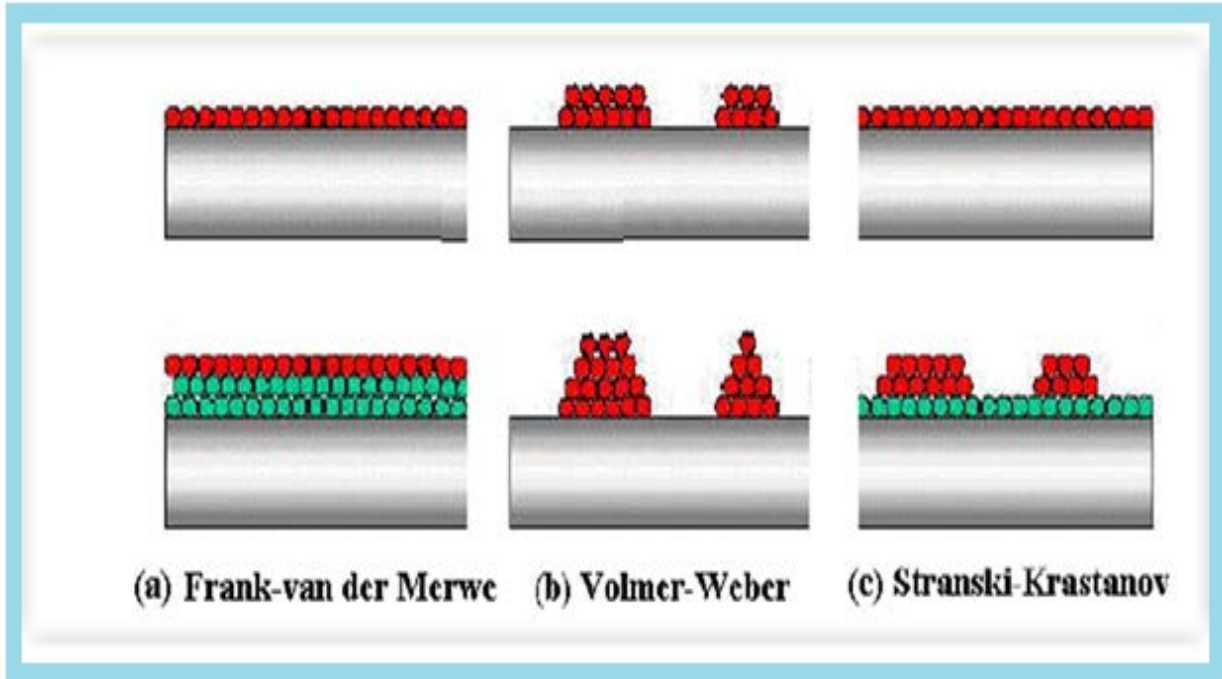


Figure I.3: Mécanisme de formation d'une couche mince [10].

### I.2.3. Etapes pour déposer une couche mince :

Tous les procédés de dépôt de couches minces contiennent quatre étapes successives, comme le montre la figure I.4.

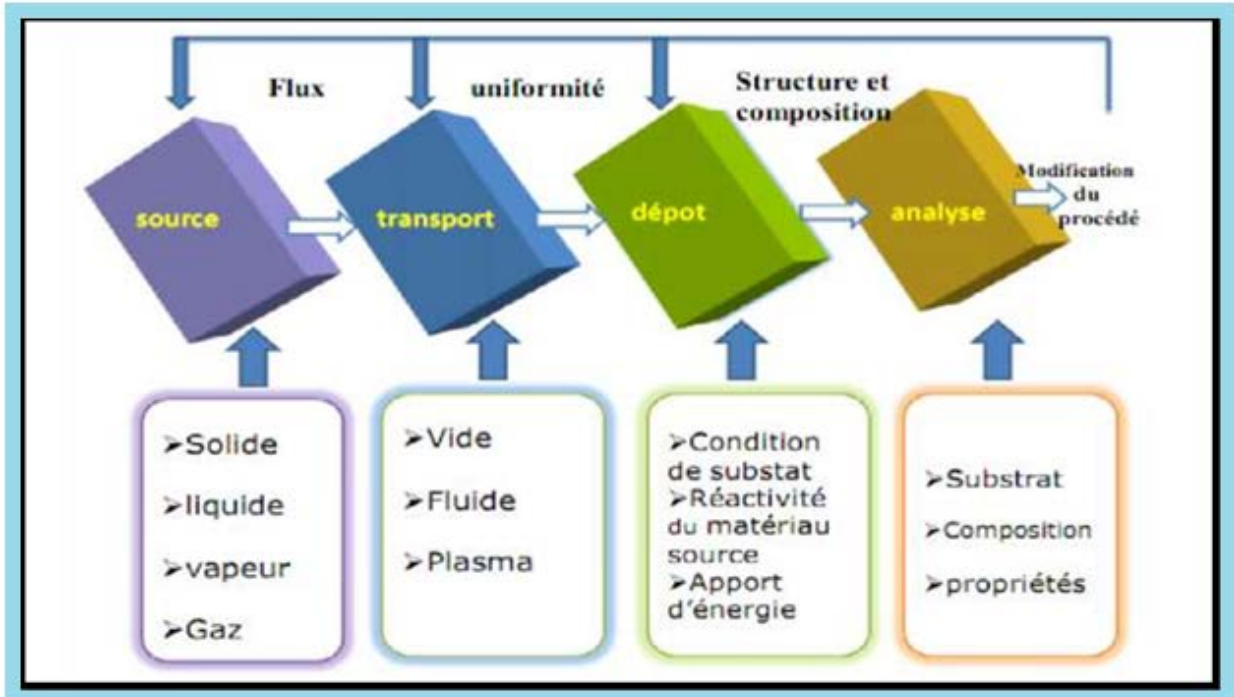


Figure I.4 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [12].

**I.2.3.1.La source :** qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer. Il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

**I.2.3.2.Le transport :** qui est réalisé par plusieurs méthodes comme le vide poussé ou les fluides. Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important. plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport.

**I.2.3.3. Le dépôt:** qui est obtenu sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

**I.2.3.4.L'analyse :** la dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu qui consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes.

### **I.3. Techniques principales d'élaboration des couches minces :**

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (figure I.5).

- ✓ Les méthodes physiques incluent les dépôts physiques en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Déposition) qui sont les méthodes en milieu vide poussé (évaporation sous vide et ablation laser) et les méthodes qui emploient le milieu plasma (pulvérisation cathodique).
- ✓ Les méthodes chimiques dite "CVD" (Chemical Vapor Déposition) comportent les techniques en milieu liquide qui emploient des solutions comme précurseurs (sol-gel, spray pyrolyse et électrodéposition), et les méthodes à dépôt en phase ou en milieu gazeuse (CVD, Laser CVD et Plasma CVD).

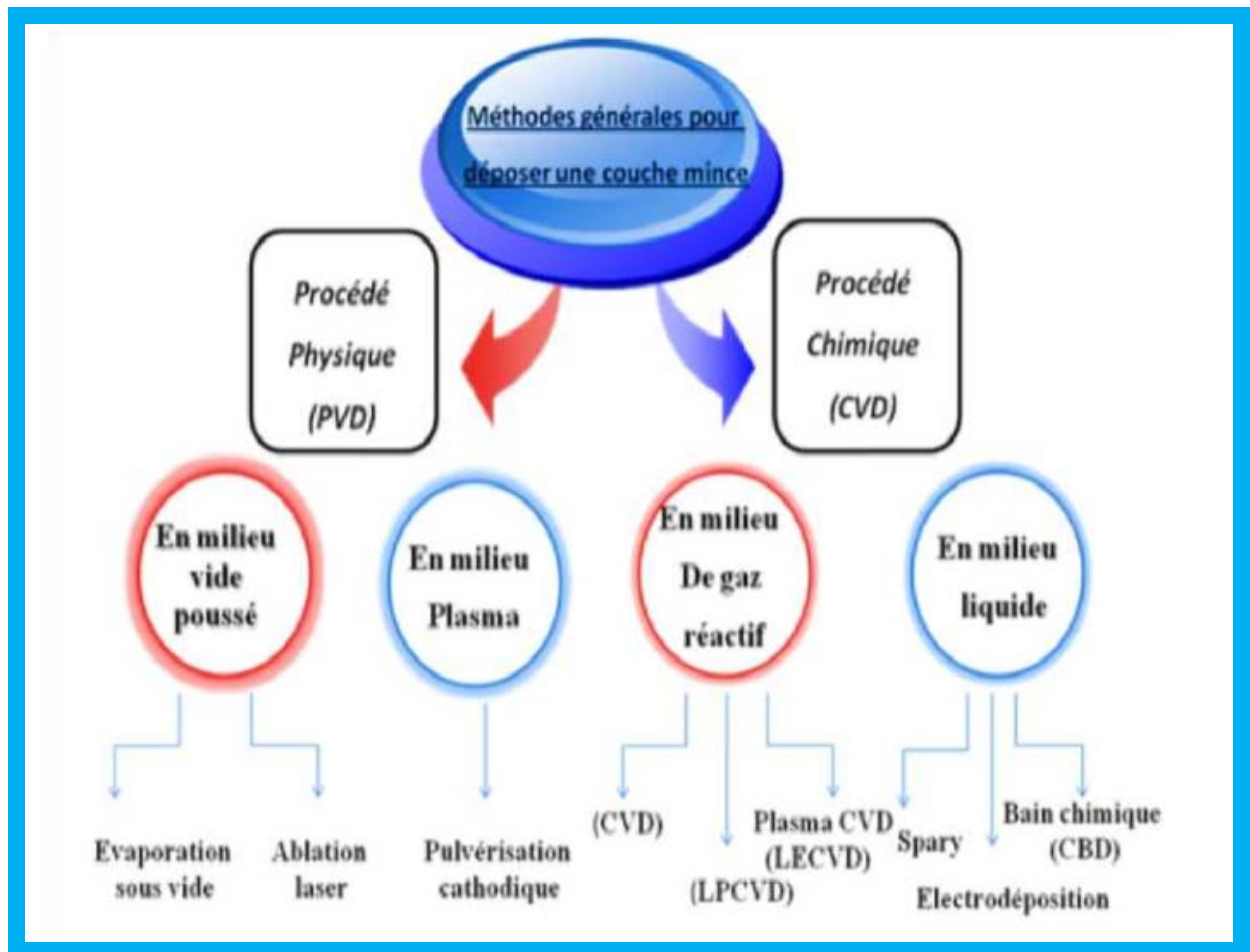


Figure I.5 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [13].

### I.3.1.Méthodes physiques (PVD):

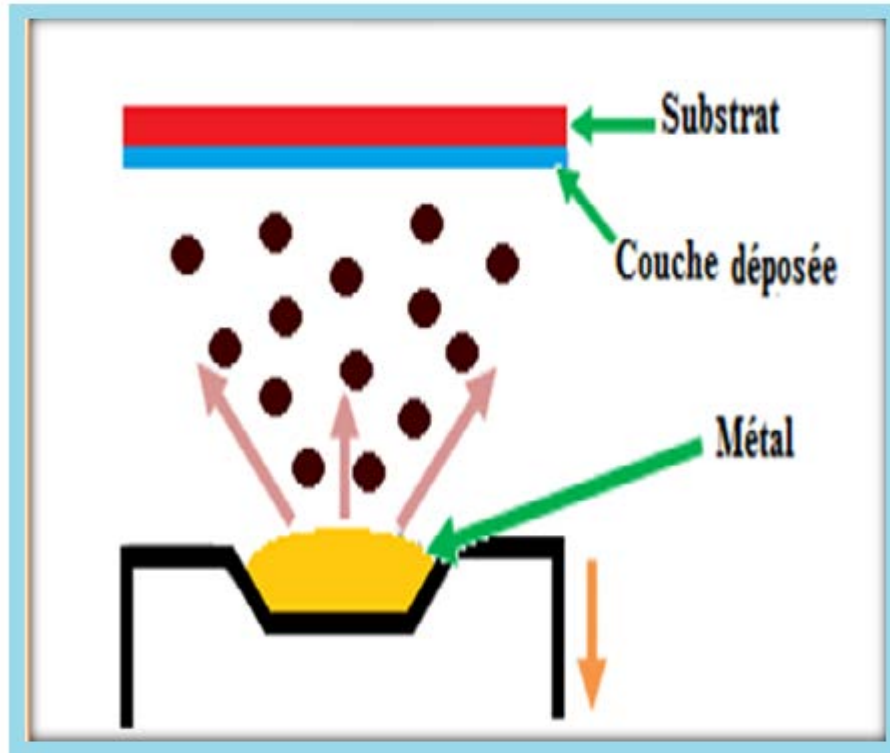
#### I.3.1.1. Evaporation sous vide :

Est une technique simple où son principe général consiste à obtenir le dépôt sous vide par évaporation du matériau à déposer qui se condense ensuite (la phase vapeur) sur le substrat. L'évaporation du matériau se fait par plusieurs méthodes de chauffage telles que le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par un faisceau laser, par canon à électrons,...

#### A) Evaporation par effet Joule :

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset (tungstène, molybdène,...) qui parcourue par un courant électrique. Sous l'effet joule, le creuset chauffe et amène le matériau à son point de fusion, d'ébullition, puis évaporation. L'obtention de dépôt se fait dans une chambre sous vide de l'ordre  $10^{-6}$ Torr. Parmi les inconvénients de cette technique:

- Il est pratiquement impossible de déposer les matériaux qui nécessitent une température d'évaporation plus élevée que celle du matériau qui constitue le creuset.
- le filament chauffant produit des vapeurs parasites qui limitent la qualité du vide dans la chambre de dépôt.



**Figure I.6:** Schéma conventionnel de l'évaporation par effet Joule [14].

### **B) Evaporation par bombardement électronique :**

Dans cette technique le matériau à déposer est placé dans un creuset en graphite et bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie comprise généralement entre 1 à 10 keV (figure I.7). Le creuset se refroidit par une circulation d'eau. L'émission des électrons est effectuée par le chauffage d'un filament en tungstène à haute température (de 2500 °C à 2800 °C). Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser passer le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.

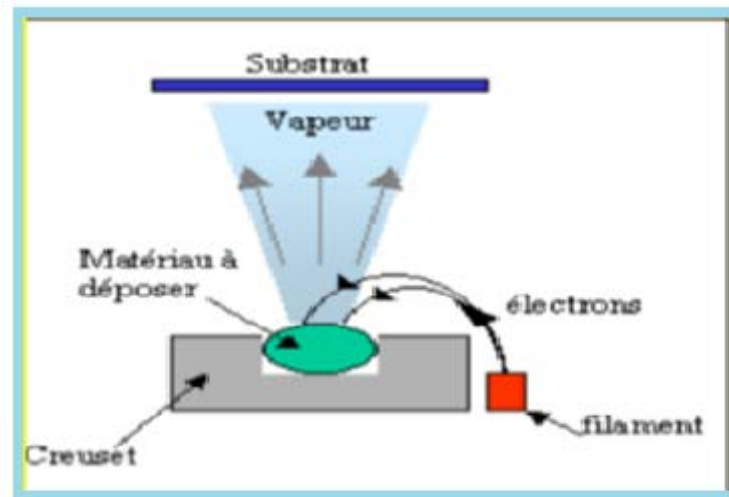


Figure I.7 : Schéma conventionnel de l'évaporation par bombardement d'électrons [15].

### I.3.1.2. Ablation laser :

L'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Déposition,) consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible massive du matériau que l'on veut déposer. Lorsque la puissance du laser est suffisamment élevée, l'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible (par pulvérisation, évaporation) qui se dépose ensuite sur un substrat placé devant la cible. Le processus de dépôt par ablation laser se fait donc selon les étapes suivantes [16]:

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

Les avantages principaux de cette technique sont [17]:

- 1- La production des espèces à hautes énergies qui améliore la qualité des films conçus.
- 2- Excellent transfert de la stœchiométrie entre la cible et le matériau déposé.

En revanche:

- 1- Le système de dépôt est compliqué et coûteux.
- 2- Il n'est pas évident de trouver toujours le laser qui répond aux caractéristiques optiques du matériau à déposer.

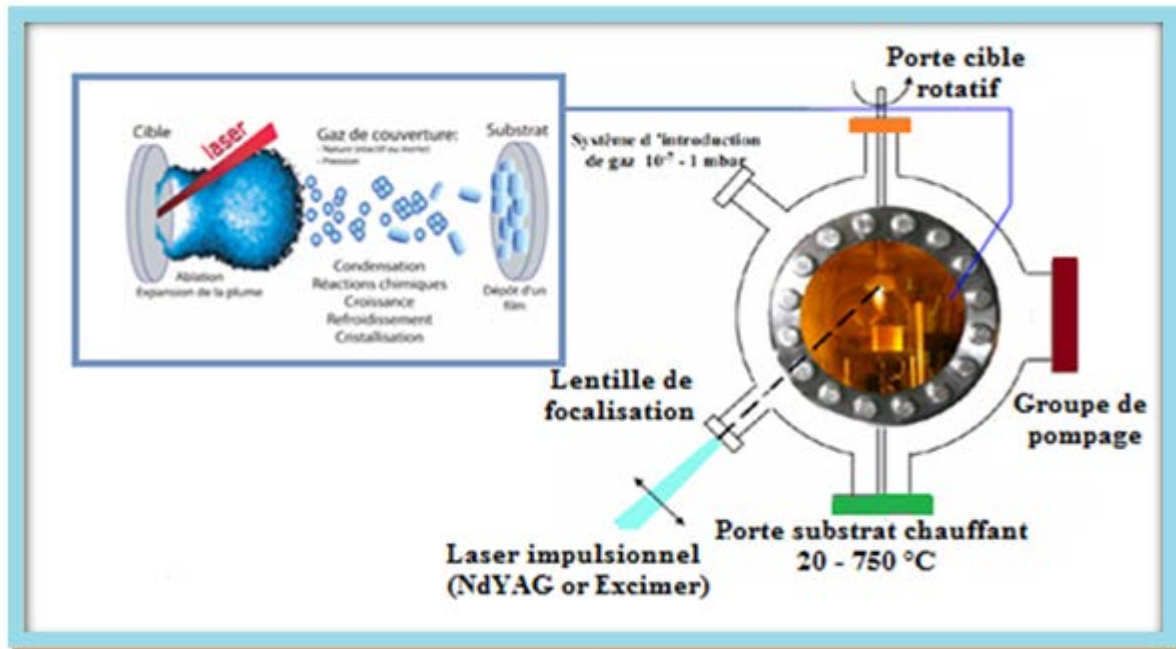


Figure I.8 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [18].

### I.3.1.3. Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique consiste à arracher les atomes d'une cible par bombardement avec des ions énergétiques sous pression réduite (généralement des ions d'argon  $Ar^+$ ). Les atomes ainsi arrachés sont déposés sur le substrat placé en face de la cible. La figure I.9 représente le principe général de la technique de pulvérisation cathodique où la cible est polarisée négativement (la cathode) et l'anode est le porte substrat.

La différence de potentiel entre la cible et le substrat provoque l'ionisation de l'argon (plasma froid), et accélère ces ions vers la cible. Cette dernière subit une série de collisions avec les ions accélérés, qui s'achèvera par une éjection de ses atomes [19,20]. Les atomes arrachés se condensent ensuite sur un substrat porté à haute température pour former le dépôt. Pour que la majorité de ces atomes se déposent sur le substrat, il faut que le substrat soit placé aussi près que possible de la cible, typiquement 5 à 10 cm. La cathode doit être refroidie au cours de l'opération du dépôt.



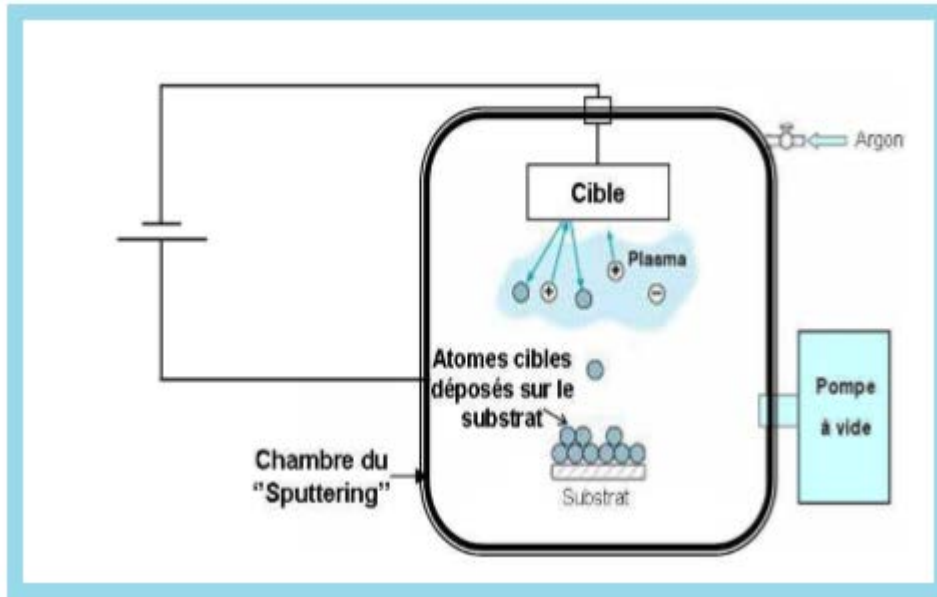


Figure I.9: Principe de la pulvérisation cathodique [21].

L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma. Ce phénomène se produit lors d'un dépôt de couche isolante. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible ce qui éviterait l'arrêt de la décharge [15].

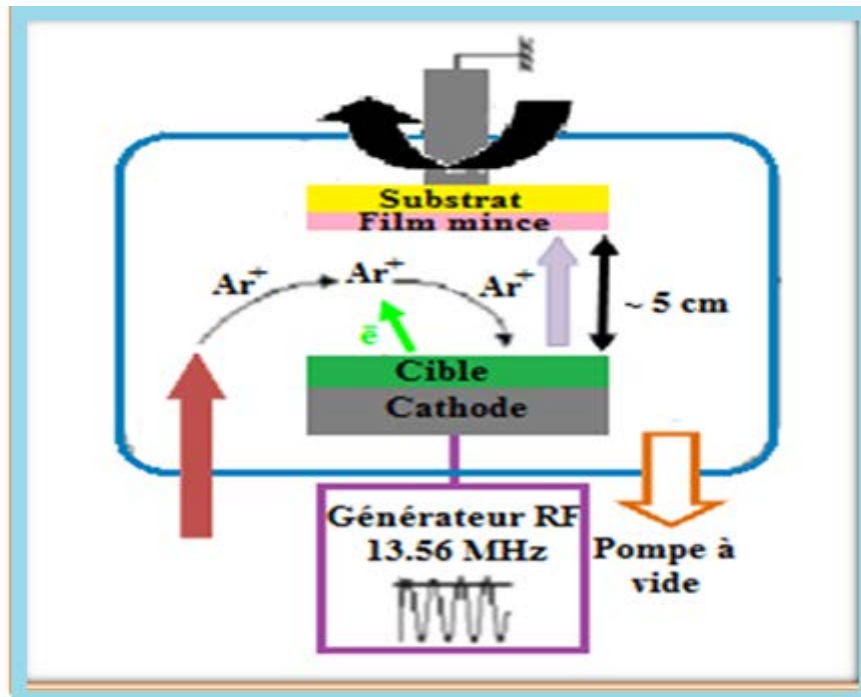


Figure I.10: Le système de pulvérisation radiofréquence (RF) [14].

**I.3.2. Méthodes chimiques (CVD) :**

**I.3.2.1 CVD :**

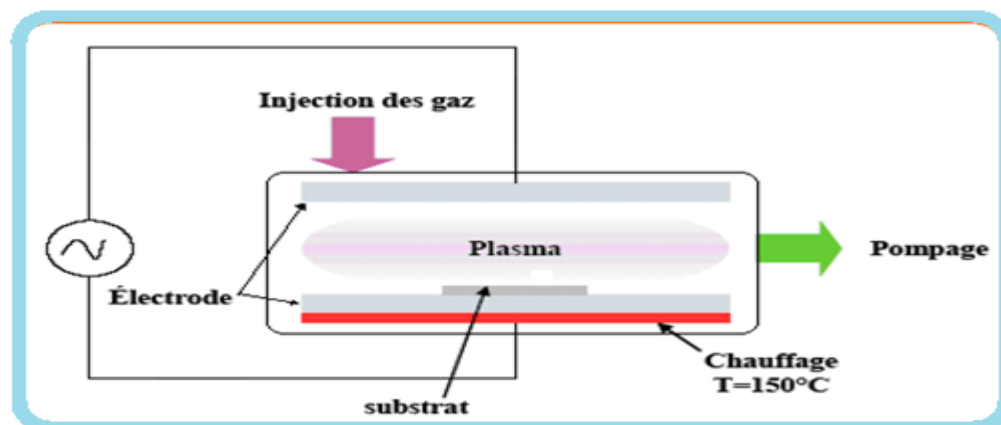
Le principe général de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) « *Chemical Vapor Déposition* » est de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former une couche déposée sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, la température élevée du substrat joue un rôle important pour activer la réaction et la diffusion des atomes sur la surface du substrat afin de former un dépôt dense et a moins de défauts.

Tout système de CVD, quelque soit sa sophistication, comporte toujours trois parties [9] :

- Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s).
- Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- Un système de traitement des effluents gazeux.

**I.3.2.2. Plasma CVD (PECVD) :**

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition) est fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Parmi les avantages du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses (< 300 °C), ainsi que les vitesses de dépôt obtenues sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile à cause de l'utilisation de substrat à basse température, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance.



**Figure I.11 : Schéma de principe Plasma CVD [10].**

### **I.3.2.3. Laser CVD (LCVD)**

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

#### **❖ Avantages [17]:**

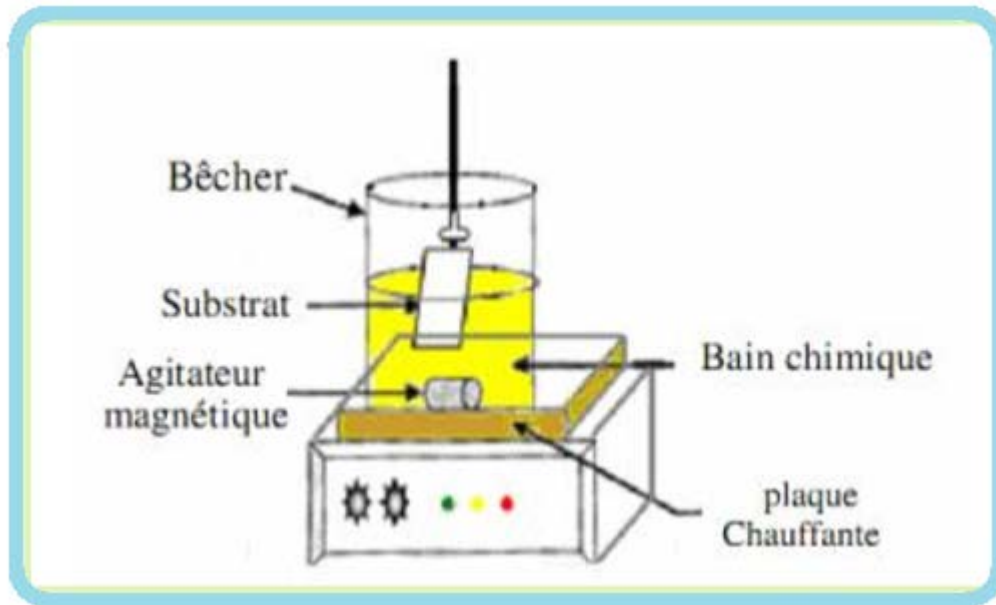
- ✓ Il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques.
- ✓ Cette méthode offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs, ce qui permet d'éliminer une étape de gravure.

#### **❖ Inconvénients [17]:**

Parmi les inconvénients on peut citer que les films obtenus sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...).

### **I.3.2.4 Bain chimique :**

Pour le dépôt par bain chimique (*Chemical Bath Déposition* ; CBD) il se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat[9]. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [22].



*Figure I.12 : Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.*

### **I.3.2.5. Méthode Sol Gel :**

Le procédé sol gel est parmi les méthodes chimiques d'élaboration des couches minces. Le principe général de cette méthode correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ». En effet, le procédé consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par 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 (xérogel) [23]. On peut obtenir ce type de dépôt par deux manières différentes:

#### **a. La méthode de trempage -tirage ou "Dip-coating" :**

C'est un procédé largement utilisé. Le principe de cette méthode consiste à plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur et ensuite à le retirer [24] (Figure I.13). Après chaque trempage, le substrat est séché puis recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène. Ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches cristallisées.

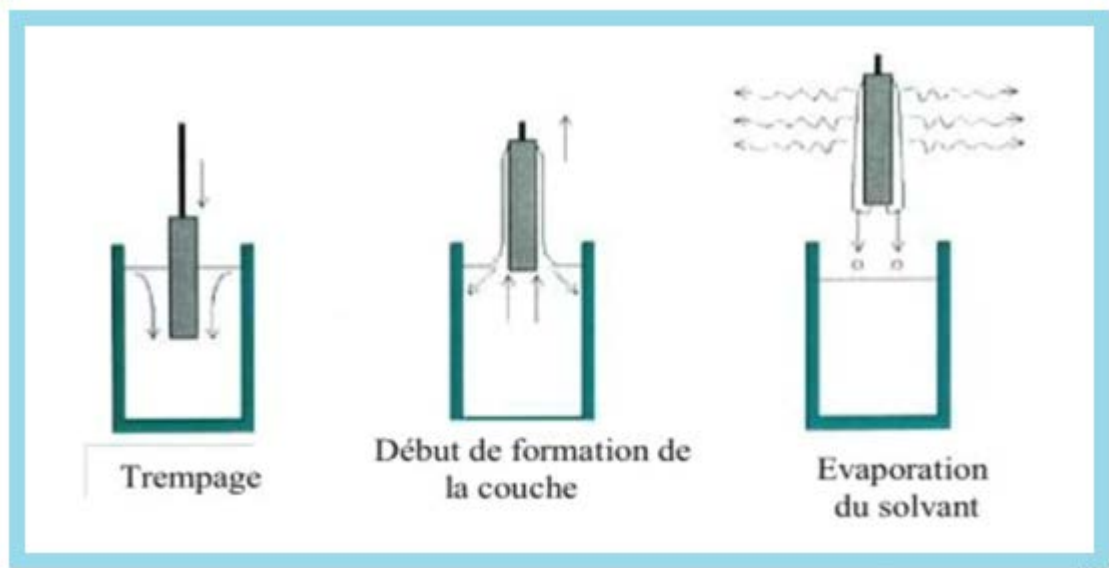


Figure I.13 : Principe de préparation de film mince par la méthode de trempage [25].

#### b. La méthode de tournette ou "Spin coating"

La méthode est basée sur le même principe que la méthode précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à goutte sur un substrat en rotation sur un support [26]. L'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (Figure I.14).

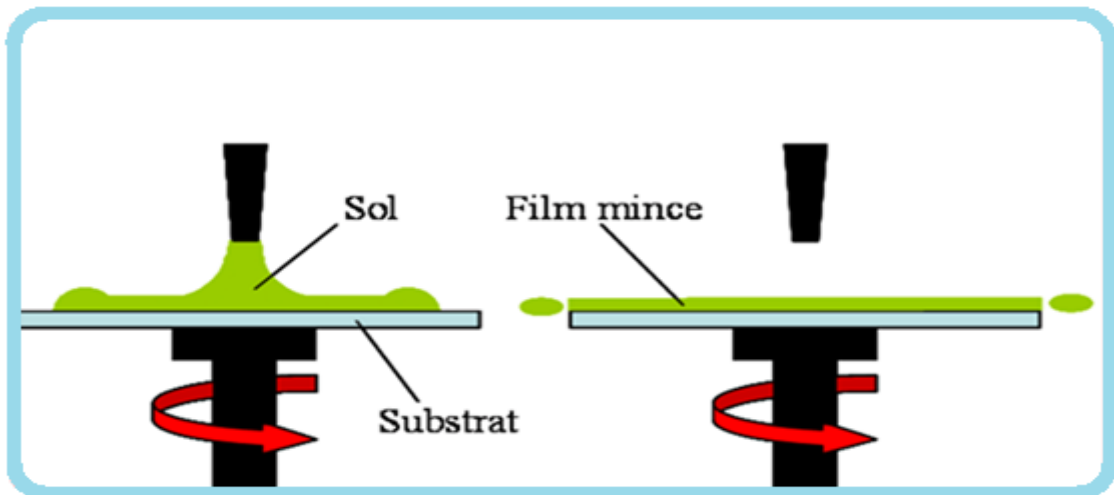


Figure I.14 : Principe de préparation de film mince par la méthode de tournette.

#### I.3.2.6 Méthode de Spray pyrolyse :

Le principe général de la technique de spray pyrolyse consiste à pulvériser une solution, contenant les éléments à déposer pour former le dépôt (généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou dans l'alcool). La solution est pulvérisée par un atomiseur en fines gouttelettes sur une surface de substrat chauffé où il se produit une réaction

chimique qui permet d'obtenir des couches minces après l'évaporation des produits volatils de la réaction. Parmi les avantages de cette technique on peut citer [5 ,27]:

- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- ✓ La rapidité et la simplicité de sa mise œuvre.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- ✓ C'est une technique très coûteuse et économique.

La température du substrat est un paramètre important concernant les conditions d'élaboration qui influe sur les propriétés des dépôts (électriques, optiques,...). La figure I.15 montre que plusieurs processus peuvent se produire selon le domaine de température utilisé [14, 15]:

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

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

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

**Processus IV:** Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

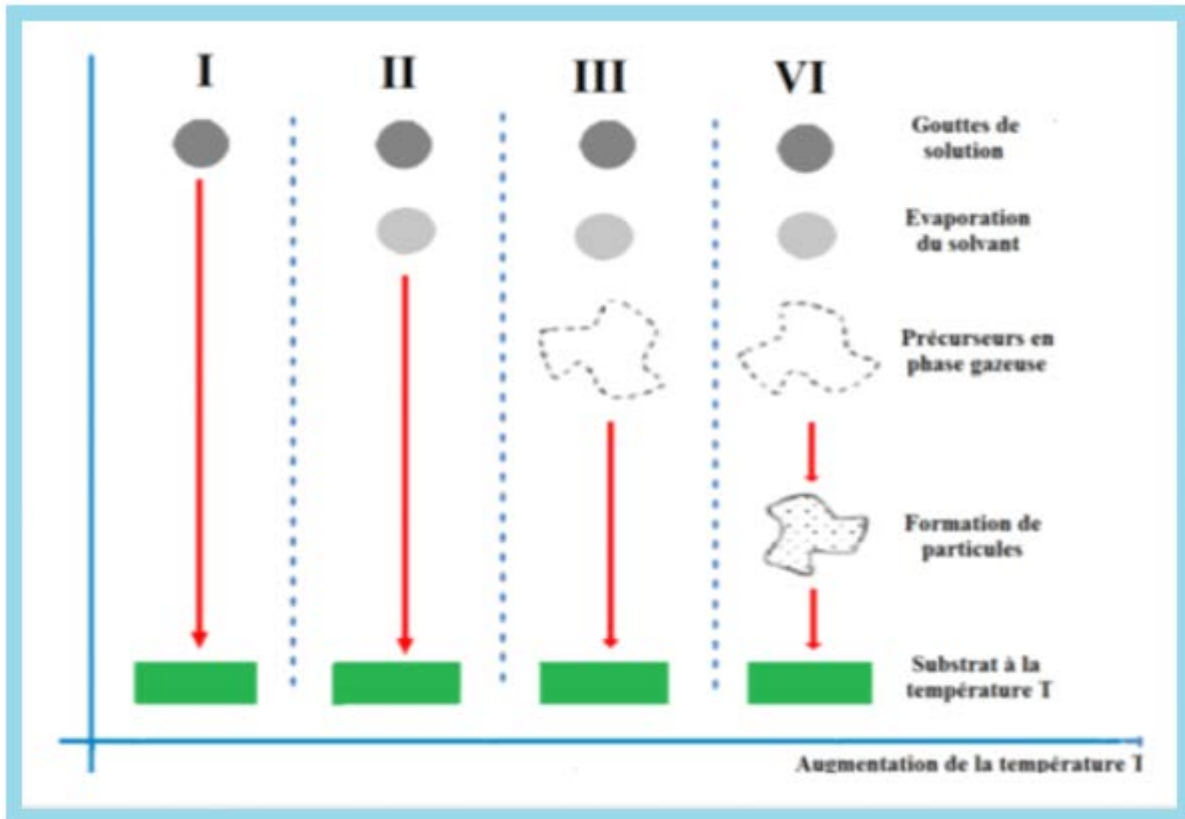


Figure I.15: Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray pyrolytique selon la température de dépôt [14,15].

#### I.4. Propriétés physiques de NiO :

##### I.4.1. Propriétés cristallographiques et structurales :

Le matériau NiO se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl [28] avec un paramètre de maille de l'ordre de 4,17 Å et sa densité volumique est 6.72 g/cm<sup>3</sup> [4]. La structure cristallographique de ce composé est représentée sur la figure I.16.

La structure cubique est composée de deux sous réseaux similaires A (sous réseau de l'anion (O<sup>2-</sup>)) et B (sous réseau de cation (Ni<sup>2+</sup>)) qui ont une structure cubique à faces centrées (CFC) et de telle sorte que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et inversement (sites octaédriques).

Les rayons ioniques : R (Ni<sup>2+</sup>)=0,72 Å et R (O<sup>2-</sup>)=1,40 Å [5,29,30]. Le plan (100) (plan mixte) est composé de 50 % de nickel et de 50 % d'oxygène et il est non-polaire(stable). Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire (instable) [4,29].



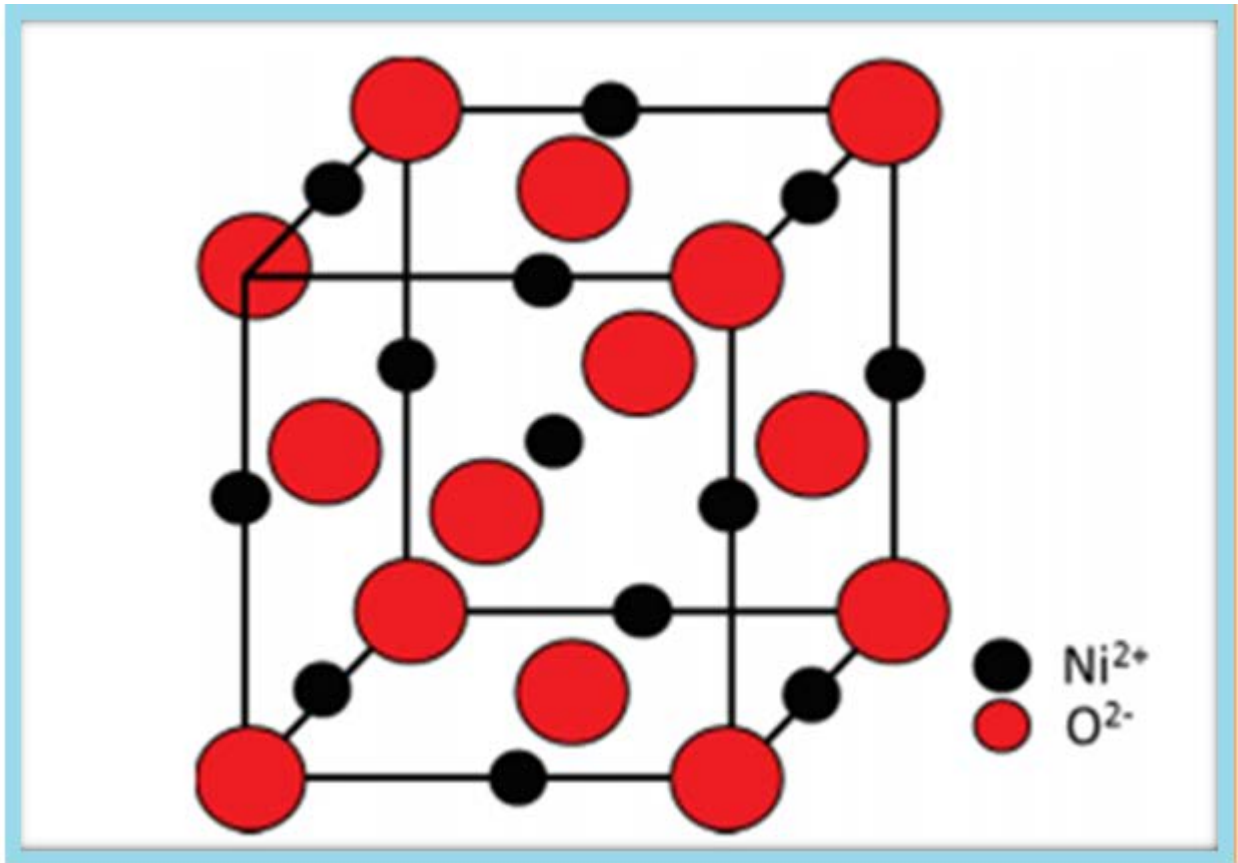
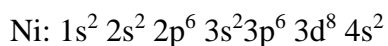
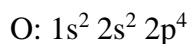


Figure I.16 : Structure cristallographique d'oxyde de nickel [14,31].

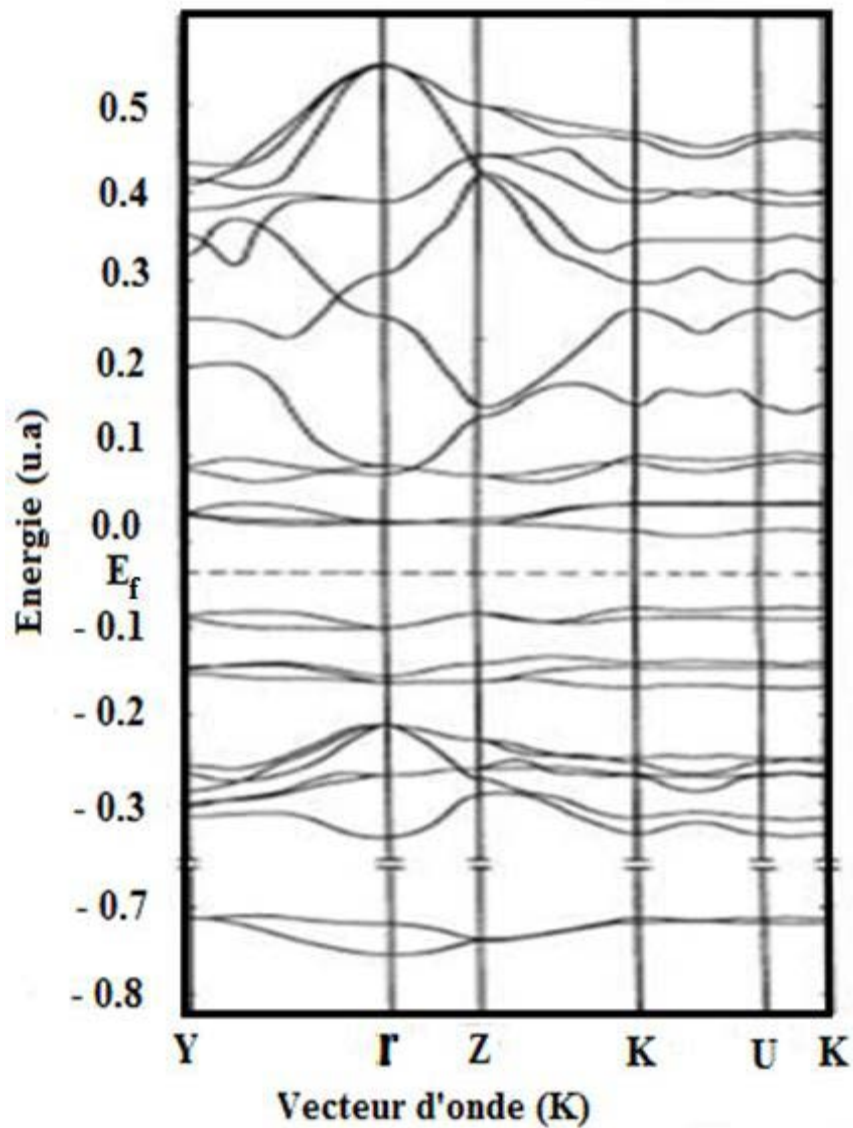
#### I.4.2. Propriétés électronique :

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



On présente sur la figure I.17 la structure de bande de NiO. La propriété magnétique de ce composé est due à l'existence de la bande d. La bande d peut contenir 10 électrons et sa largeur est de l'ordre de 5 eV. Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d (responsable du magnétisme) est légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4S [29].

L'échange intra-atomique est faible et ceci permet de recouvrir les bandes d majoritaire et minoritaire. De plus, la bande 2p de l'oxygène se mélange (superpose) avec le bas de la bande d majoritaire de sorte que la séparation entre les deux sous-bandes majoritaires disparaît. Cependant, le gap persiste entre les deux sous-bandes d mineures ( $\approx 0,4$  eV) et se révèle d'une importance essentielle pour donner une explication de comportement semi-conducteur de NiO [32].



**Figure I.17** : Structure des bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie [5].

### I.4.3. Propriétés optiques

Le tableau ci-dessous montre quelques paramètres concernant les propriétés optiques de NiO. Ce composé est un matériau transparent dans le visible de gap optique direct et sa valeur dans le cas général comprise entre 3,5 et 4 eV [4]. La transmittance est varié entre 60% - 80% et l'indice de réfraction est de l'ordre de 2,33[29,33]. Ces paramètres sont liés aux conditions d'élaboration des dépôts.

**Tableau I.1 : Quelques propriétés optiques de NiO [29].**

Gap optique (eV)	3,5 – 4 [4]
Transmittance (%)	60%-80% [29,33]
Indice de réfraction	2,33 [29,33]

#### **I.4.4. Propriétés électriques :**

En ce qui concerne les propriétés électriques, l'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p (extrinsèque) [34] avec une faible conductivité électrique. Le tableau I.2 montre quelques propriétés électriques de ce composé [29].

**Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [29].**

Conductivité $\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	0,1-10[34, 35]
Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	0,1 – 1[36]
Densités électroniques N ( $\text{cm}^3$ )	1018 – 1019[36]
Constante diélectrique	11,9[4]

Il est à noter que les différents types de défauts (ponctuels, linéaires ou défauts plans), qui dépendent de la méthode de croissance et les conditions d'élaboration, influent fortement sur les propriétés optiques et électriques des couches minces.

#### **I.5. Applications de NiO en couches minces :**

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur de type p, antiferromagnétique avec une large bande interdite (3,5 - 4eV)[4]. La stabilité chimique et thermique de ce matériau [37] ainsi que sa disponibilité et ses diverses propriétés physiques (optiques, magnétiques et électriques) lui permet d'être un bon candidat pour l'utiliser dans plusieurs domaines d'applications scientifiques et industriels en couches minces. Parmi ces applications on peut citer [5,38, 39]:

- ✓ Domaine des fenêtres électro-chromiques (figure I.18)
- ✓ Anode dans les piles à combustible à l'oxygène
- ✓ Matière active dans des capteurs chimiques de gaz
- ✓ Éléments pour l'affichage des informations
- ✓ Obturateur de lumière et de miroirs de réflexion variables

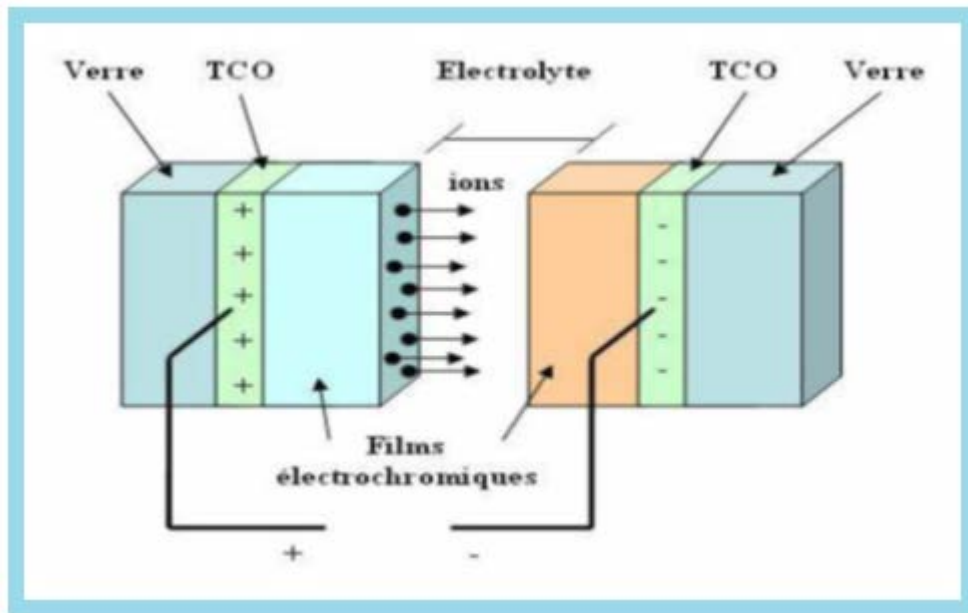


Figure I.18: Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches du composant [5, 38].

A collection of laboratory glassware including test tubes, a round-bottom flask, and an Erlenmeyer flask, each containing a different colored liquid. The test tubes on the left contain orange, blue, and yellow liquids. The round-bottom flask in the center contains a blue liquid. The Erlenmeyer flask on the right contains a yellow liquid. The background is a light blue gradient.

**Chapitre II:  
Méthodes d'élaboration et  
de caractérisation**

### II.1. Introduction :

Dans ce chapitre on s'intéresse à notre méthode de dépôt, la technique de spray pyrolyse, qui est utilisée pour élaborer nos couches minces d'oxyde de nickel (NiO) ainsi que les techniques de caractérisation pour mesurer leurs propriétés optiques et structurales. La mesure de différentes propriétés physiques par ces techniques de caractérisation est nécessaire pour trouver les meilleures conditions expérimentales d'obtenir des films de meilleurs qualités pour les applications industrielles. Le but de notre travail est d'étudier l'influence de la température du substrat (350 °C, 400 °C, 450 °C et 500 °C) sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de NiO.

### II.2. Choix de la technique de dépôt :

Plusieurs avantages pour que la technique de spray pyrolyse a été le choix de synthèse de nos couches minces [40, 41, 42]:

- ✓ Technique relativement simple et non coûteuse. Le dispositif est construit à partir des moyens traditionnels et non coûteux.
- ✓ C'est une technique efficace pour préparer des films de bonne qualité avec une large surface
- ✓ Vitesse de dépôt considérable
- ✓ Méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs pour différentes applications (cellules solaires,...).

### II.3. dispositif expérimental :

On présente sur la figure II.1 le dispositif expérimental de la technique utilisé pour la synthèse des couches minces. Les principaux éléments du montage sont :

- Une bouteille de verre transparent de volume 20 ml contient la solution de la pulvérisation (chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) soluté dans l'eau distillée).
- Plaque chauffante (porte substrat) : c'est un plateau de surface  $256 \text{ cm}^2$ , chauffé par effet Joule, dont la température est réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple (40°C -550 °C).



*Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé de la technique de spray pyrolyse.*

#### **II.4. Principe général du procédé spray :**

Le principe de la méthode de spray pyrolyse (ou aussi pulvérisation pyrolytique) consiste à pulvériser mécaniquement une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer ( $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  soluté dans l'eau distillée), qui se sort du bec sous forme de gouttelettes très fines, sur la surface du substrat en verre disposé sur un porte substrat chauffé. Le but de notre travail est d'étudier l'influence de la température du substrat ( $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ ) sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de NiO. Le travail sur un substrat chauffé à une température suffisante permet de faire une décomposition de la solution des précurseurs sur la surface de celui-ci par réaction de pyrolyse. En effet, après la pulvérisation de la solution sur la surface chauffée du substrat, il se produit une réaction chimique, qui permet d'obtenir une couche mince de NiO après l'évaporation des éléments en excès. A la fin du dépôt on arrête le chauffage et on laisse le substrat se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante. Les conditions de travail sont montrées dans le tableau II.2.

## II.5. Description de procédure expérimentale:

### II.5.1. Préparation des substrats

#### A. Choix du substrat de dépôt :

Les couches minces sont déposées sur des substrats de verre (lames de verre ont une surface  $(3.5 \times 1.5) \text{ cm}^2$  et  $0,1 \text{ cm}$  d'épaisseur). Le choix du verre comme substrat a été adopté pour les raisons suivantes :

- Sa valeur de dilatation thermique est très proche avec celle de NiO ( $\alpha(\text{Verre})=8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha(\text{NiO}) = 7,93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [9,43] et ceci peut minimiser les contraintes à l'interface couche – substrat.
- Il s'adapte bien pour la caractérisation optique de nos films.
- Pour des raisons économiques.

#### B. Nettoyage des substrats :

Le nettoyage des substrats (graisse, poussière,...) est une étape indispensable qui précède l'opération du dépôt. Nous avons choisi de nettoyer nos substrats selon les étapes suivantes :

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

Le rôle du nettoyage des substrats est pour obtenir des dépôts de bonne adhérence et une épaisseur uniforme de la couche.

### II.5.2. Préparation des solutions :

La composition de la solution de départ est déterminée par les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé.

Le chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , figure II.2) est utilisé comme matériau source de Ni que nous avons dissous dans l'eau distillée (solvant) avec une concentration de  $0,1 \text{ mol/l}$ . On a accéléré la dissolution des matériaux chimiques (les réactifs) dans l'eau distillée par l'agitation magnétique. Après l'agitation magnétique pendant quelques minutes à la



température ambiante, la solution devient de couleur verte, transparente et homogène (Figure II.3).



*Figure II.2 : Chlorure de nickel hexa-hydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).*



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

Le tableau II.1 montre quelques propriétés physiques et chimiques de Chlorure de nickel hexa-hydraté.

**Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques de chlorure de nickel hexa-hydraté [14].**

<b>Apparence</b>	Solide cristallin de couleur verte
<b>Formule moléculaire</b>	NiCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O
<b>Masse molaire</b>	237,66 g/mol
<b>Masse volumique</b>	1,92 g/cm <sup>3</sup>
<b>Point de fusion</b>	140 °C
<b>Solubilité</b>	Exemples : Soluble dans l'eau et dans le méthanol)

### II.5.3. Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales que nous avons choisies pour la synthèse de nos couches minces (NiO) sont montrées sur le **tableau II.2**

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

Echantillon	Température du substrat (°C)	concentration de la solution (mol.l <sup>-1</sup> )	Temps de dépôt (min)	Distance bec-substrat (cm)
1	350	0,1	5	25
2	400			
3	450			
4	500			

## II.6. Techniques de caractérisation :

### II.6.1. Caractérisation structurale (Diffraction de rayons X):

La principale méthode utilisée pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X.

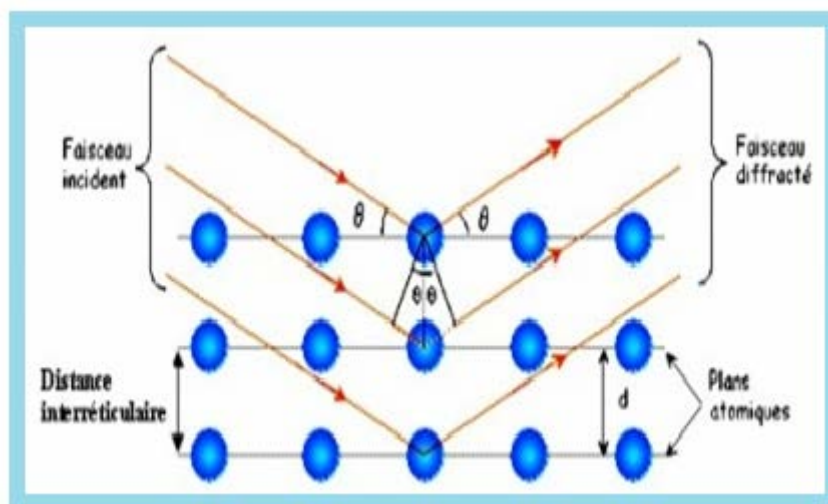
Généralement, l'étude par la diffraction des rayons X permet :

- ✓ D'identifier la structure cristalline des phases formées dans le film

- ✓ D'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique
- ✓ Détermination de paramètres de maille et la taille approximative des cristallites
- ✓ Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

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

Lorsqu'un faisceau de rayons X, émis par une source, est dirigé sur le matériau à analyser sous un angle  $\theta$ , il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux du matériau étudié (Figure II.4). Un détecteur reçoit le faisceau des rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.



*Figure II.4 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.*

La condition nécessaire de la diffraction (interférence constructive) sont données par la loi de Bragg :

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

$d_{(hkl)}$  : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l)

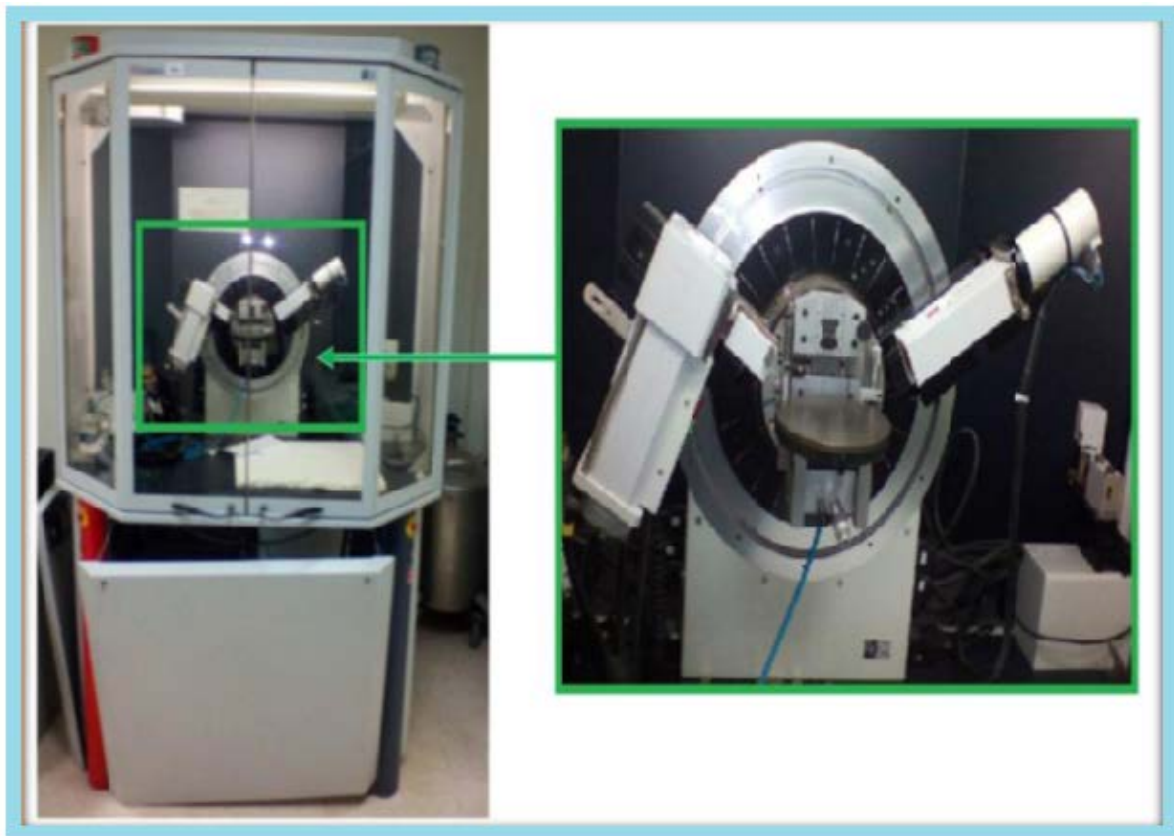
$\theta$ : l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau des rayons X

$n$  : l'ordre de la diffraction.

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à  $1.541838 \text{ \AA}$ .

Il est à noter que nous avons basé sur la fiche JCPDS N° 04-0835 pour déterminer les (hkl) des différents pics de diffraction (voire l'annexe).



*Figure II.5: Photographie du diffractomètre de rayons X.*

### **B) Détermination du paramètre cristallin :**

En ce qui concerne l'évaluation du paramètre de maille du réseau cristallin « a » des couches minces (NiO) on a le calculé en utilisant la relation [44]:

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

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

### **C) Détermination de la taille des cristallites :**

La taille moyenne des cristallites des échantillons a été estimée par la formule de Scherrer [45] à partir des spectres de diffraction, en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses :

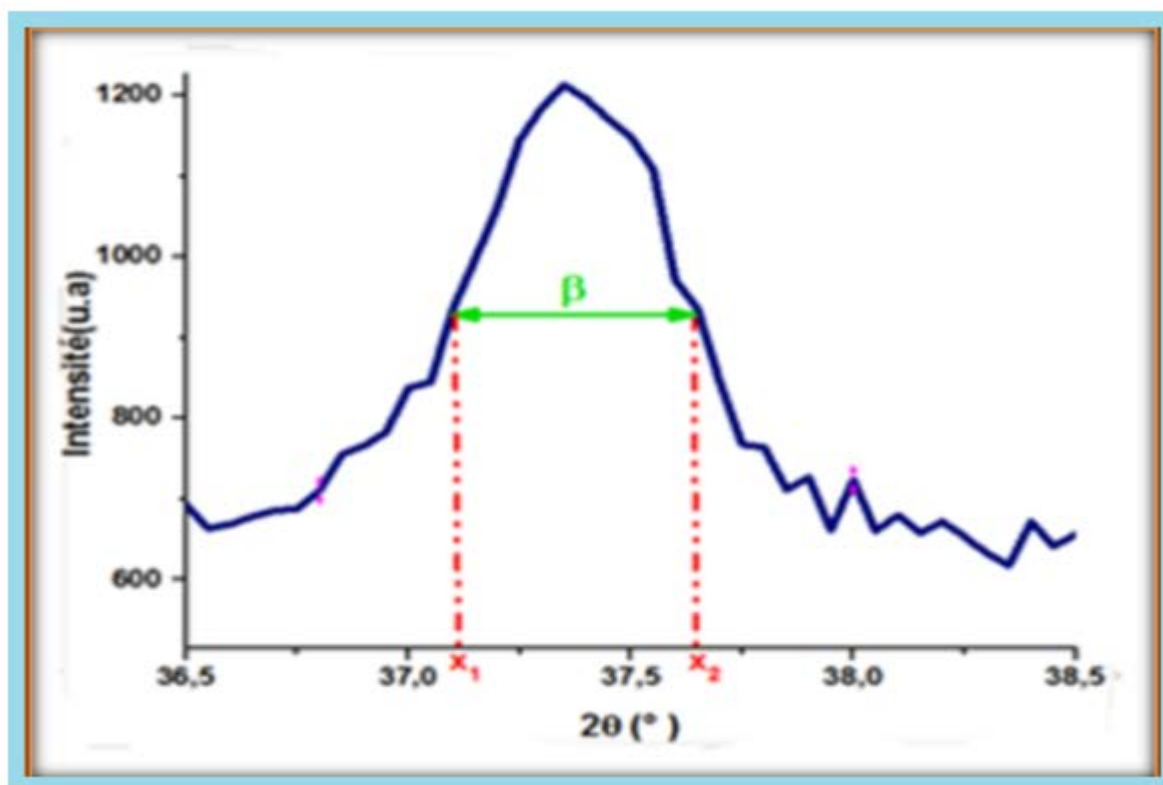
$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots (II.3)$$

D: la taille des cristallites.

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

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimée en radian (Figure II.6).

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



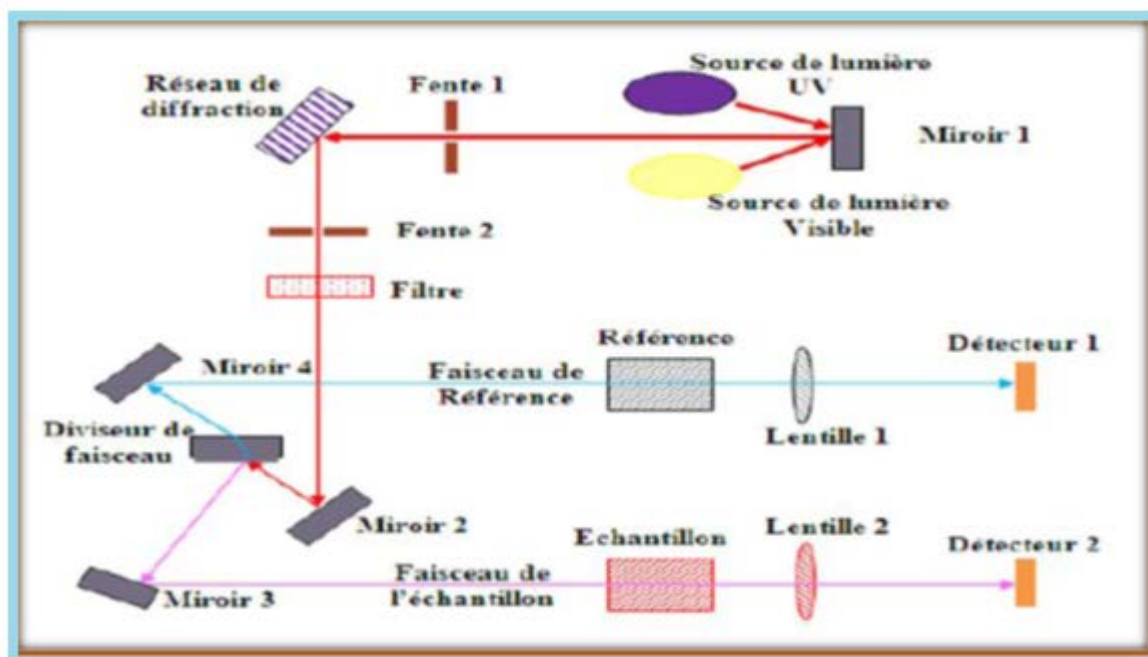
*Figure II.6: Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir du pic de diffraction des rayons X [14].*

### II.6.2. Caractérisation optique (Spectroscopie UV- Visible) :

L'oxyde de nickel présente des propriétés optiques intéressantes qu'on peut l'utiliser dans différentes applications surtout dans le domaine optoélectronique. Dans le présent travail on a exploité la variation de la transmittance pour déterminer plusieurs paramètres tels que l'épaisseur des films et leurs caractéristiques concernant l'étude optique (largeur de la bande interdite et l'état de désordre (énergie d'Urbach)).

Notre étude des propriétés optiques des couches minces consiste à exploiter des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine

de l'UV-visible. Nous avons utilisé un spectromètre UV-Visible (UV.1601 PC) [c'est une spectrométrie à double faisceau, l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de nickel + verre)] et dont la gamme spectrale s'étend de l'UV-Visible ( $\lambda = 200 - 1100 \text{ nm}$ ). Le principe de fonctionnement de ce dispositif est représenté sur la (Figure II.7).



*Figure II.7 : schéma représente le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible [14].*

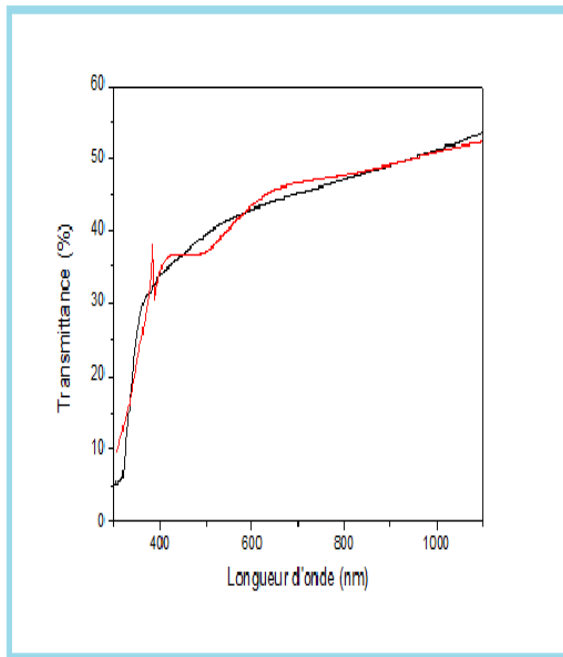


*Figure II.8 : Photo du dispositif de la spectroscopie UV-visible utilisé (Laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie .Université Larbi Tébessi. Tébessa).*

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

On a utilisé un logiciel [10,46] pour déterminer l'épaisseur des couches minces à partir de spectre de la transmittance. En effet, le principe général de ce logiciel est consisté à varier un certain nombre de paramètres tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction et le gap optique et d'utiliser la méthode des moindres carrés pour ajuster une courbe de transmittance simulée à celle mesurée (Figure II.9)





Paramètre	Valeur
Épaisseur (nm)	302
n	1.7
$\lambda_{Eg}$ (nm)	335

Figure II.9 : Calcul de l'épaisseur du film NiO (500 °C) à partir de spectre de la transmittance.

**B) Détermination du gap optique :**

Le matériau NiO possède un gap direct. Dans le cas des matériaux ont des gaps directs l'expression du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) s'écrit en fonction du gap optique ( $E_g$ ) [43]:

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

A : une constante

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

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

Ainsi, on peut déterminer la valeur du gap optique en extrapolant à  $\alpha^2 = 0$  la droite donnant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (Figure II.10).



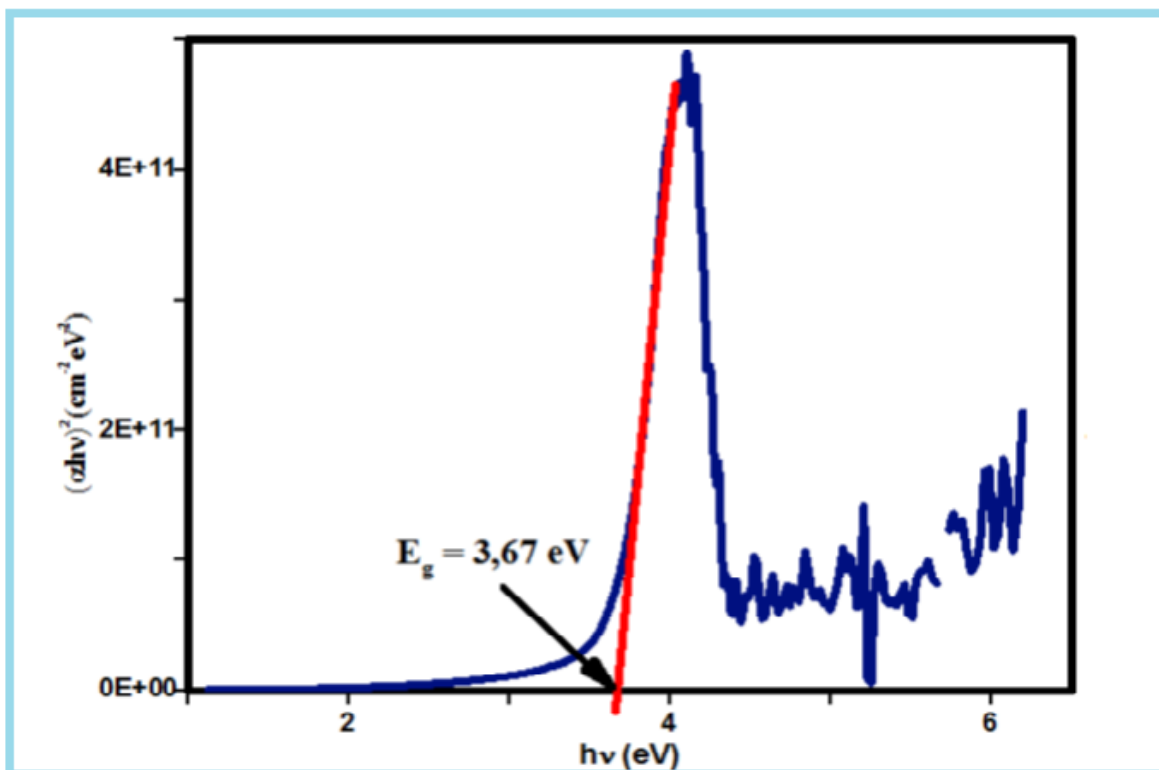


Figure II.10 : Exemple d'une courbe pour déterminer le gap d'énergie d'une couche mince (NiO).

**C) Détermination de l'énergie d'Urbach :**

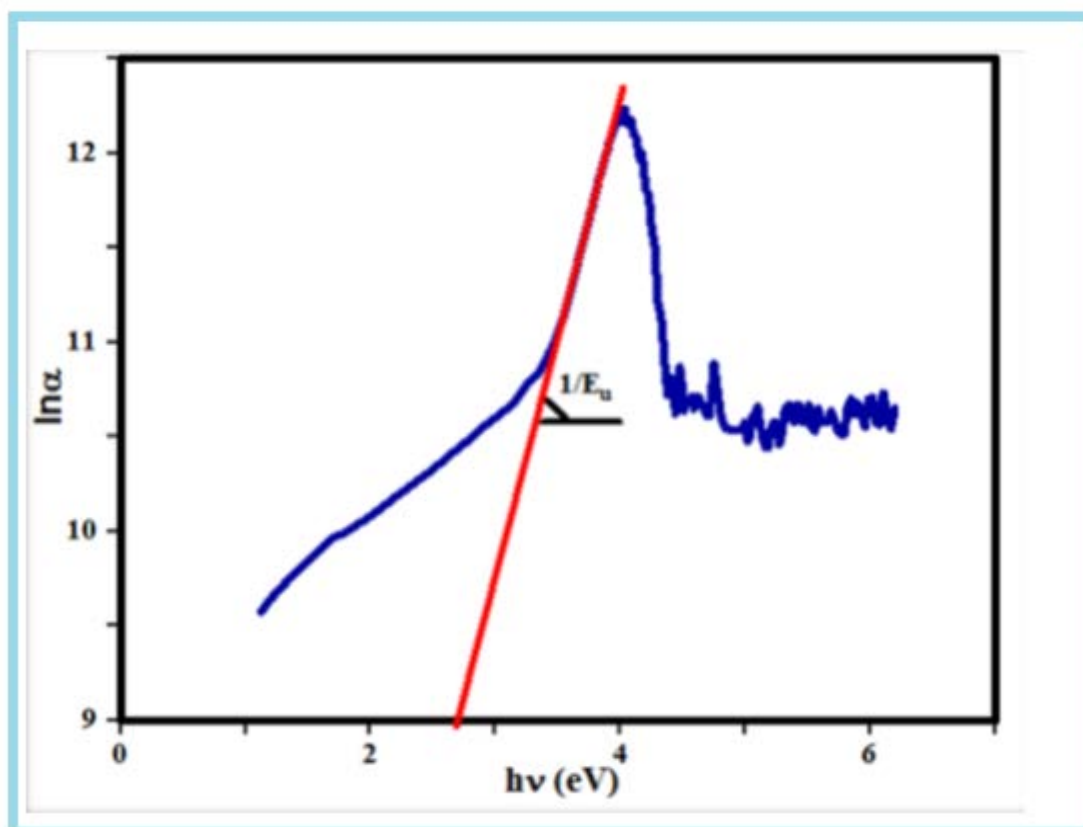
L'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) est parmi les paramètres importants concernant l'étude des propriétés optiques. En effet, le calcul de ce paramètre nous donne des informations sur l'état de désordre dans le matériau. Le coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach [47] :

$$\alpha = \alpha_o \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \dots \dots \dots (II.5)$$

On peut aussi l'écrire sous la forme:

$$\ln\alpha = \ln\alpha_o + \frac{hv}{E_u} \dots \dots \dots (II.6)$$

Donc, on peut obtenir la valeur de  $E_u$  à partir du traçage de  $\ln\alpha$  en fonction de  $hv$  (Figure II.11).



*Figure II.11: Détermination de l'énergie d'Urbach d'une couche mince.*

A hand is shown interacting with a tablet computer. The tablet screen displays a financial chart with a white line graph and blue bar chart. The background is a blurred image of a stock market ticker board with various colored numbers and text. The text 'Chapitre III' and 'Résultats et discussions' is overlaid on the image in a stylized, purple and orange font.

# Chapitre III

## Résultats et discussions

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons nos résultats de mesures expérimentales ainsi que les interprétations possibles concernant l'étude de l'effet de la variation de température du substrat sur les propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaborées par la technique de spray pyrolyse. Les conditions de travail pour la synthèse des échantillons sont bien détaillées dans le chapitre précédent.

Les propriétés optiques des couches minces ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. Pour l'étude structurale, la caractérisation est faite par la diffraction de rayons X.

### III.2. Mesure d'épaisseur de nos échantillons

L'épaisseur des couches minces a été calculée et ses valeurs sont montrées dans le tableau III.1.

*Tableau III.1 : Valeurs estimées d'épaisseur de nos couches minces.*

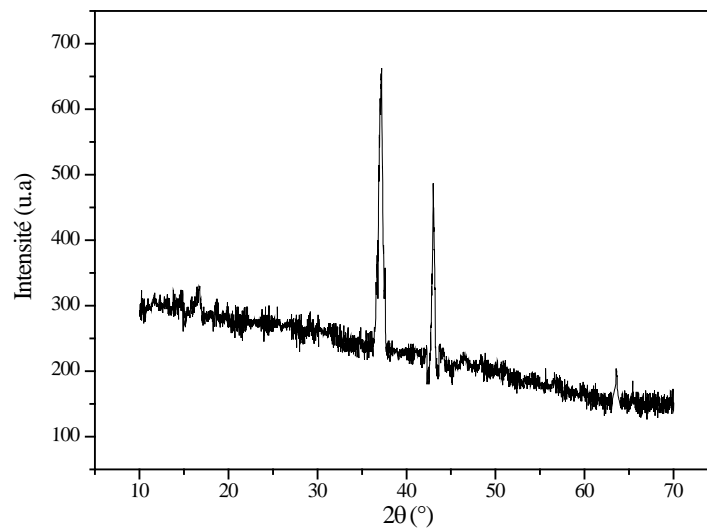
Température du substrat (°C)	350 °C	400 °C	450 °C	500°C
Epaisseur (nm)	261	331	347	302

### III.3. Propriétés des couches minces de NiO

#### III.3.1. Propriétés structurales et cristallographiques

A partir des spectres de diffraction des rayons X, on peut déterminer l'état des échantillons qui peuvent être cristallins, polycristallins ou bien amorphes selon les conditions expérimentales utilisées pour réaliser le dépôt.

La figure III.1 montre le spectre de diffraction du film NiO élaboré à température 450°C. Le résultat de diffractogramme montre que notre échantillon est poly-cristallin avec différentes orientations. En effet, dans ce diffractogramme on remarque la présence de plusieurs pics de diffraction [(111), (200) et (220)] ce qui confirme la structure cubique à faces centrées (CFC) de film. Les positions des pics pressentant dans le spectre de diffraction (tableau III.2) sont légèrement décalés vers des valeurs différentes de  $2\theta$  (fiche JCPDS, voir l'annexe). Ce décalage des pics peut être attribué à l'effet des contraintes durant la croissance de la couche.



**Figure III.1 :** Spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de NiO élaborée à la température du substrat de 450°C.

**Tableau III.2:** Comparaison de la valeur de  $2\theta$  des pics de spectre DRX de l'échantillon élaboré à la température du substrat 450 °C.

Température du substrat	$2\theta$ (111)	$2\theta$ (200)	$2\theta$ (220)
450 °C	37.242	43.179	63.145
$2\theta$ (fiche JCPDS)	37.312	43.334	62.974

Le paramètre de maille ( $a$ ) pour cet échantillon est calculé (4.181 Å). Sa valeur est en bon accord avec celle donnée dans la fiche JCPDS (4.1769 Å). La légère différence entre les deux valeurs est probablement due à l'existence des contraintes lors de la croissance de la couche. La taille moyenne des cristallites de la couche mince est estimée à l'aide de la relation de Scherrer [45] en exploitant les valeurs de la largeur à mi-hauteur des pics de spectre des rayons X. Sa valeur est de l'ordre de 15 nm.

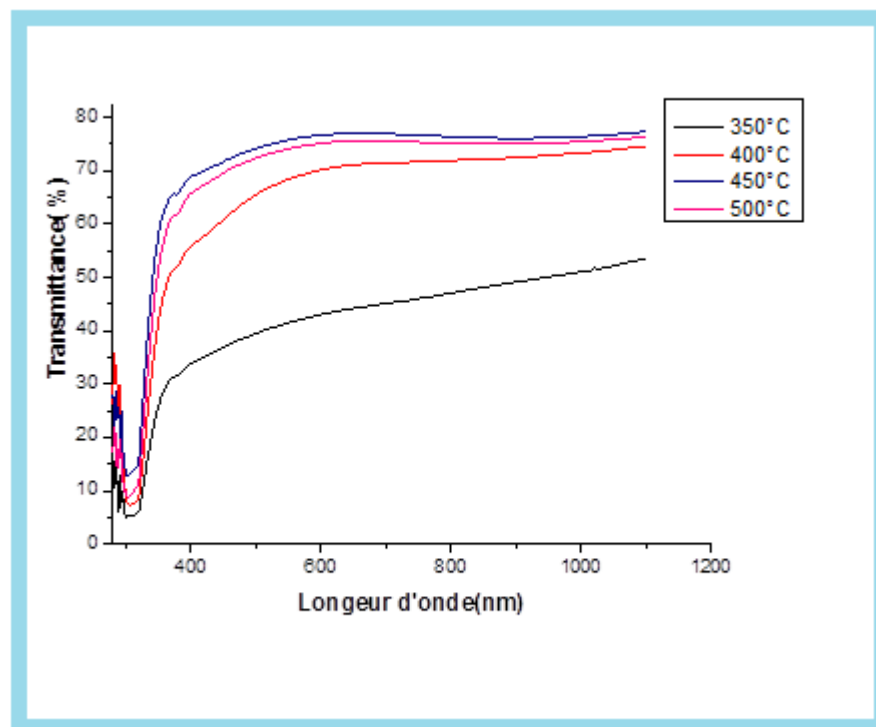
### III.3.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. On a exploité les mesures de la transmission pour déterminer la largeur de la bande interdite (gap d'énergie) ainsi que l'énergie d'Urbach (l'état de désordre).

### III.3.2.1. Etude de la transmittance :

On montre sur la figure III.2 les spectres de transmission optique des films NiO. L'allure générale des spectres de transmission est identique. L'ensemble des spectres sont composés de deux régions différentes :

- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$  nm). Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande. La valeur du gap optique est déterminée en exploitant la variation de la transmission dans cette région.
- Une seconde région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm. On constate généralement que la transmission croît avec l'augmentation de la température. Ce comportement peut être expliqué par l'amélioration de la qualité cristalline des films (relaxation du réseau de NiO).

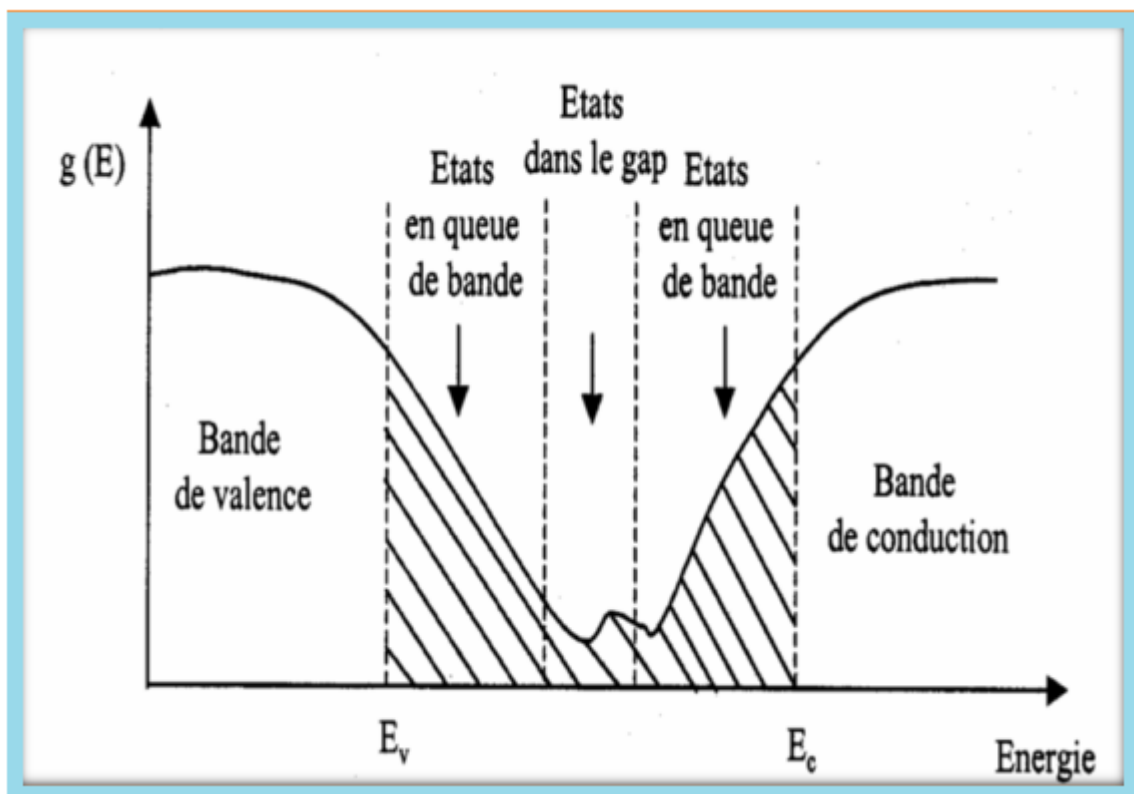


*Figure III.2 : Variation de la transmittance des films NiO avec la température du substrat.*

### III.3.2.2. Etude de désordre (Energie d'urbach) :

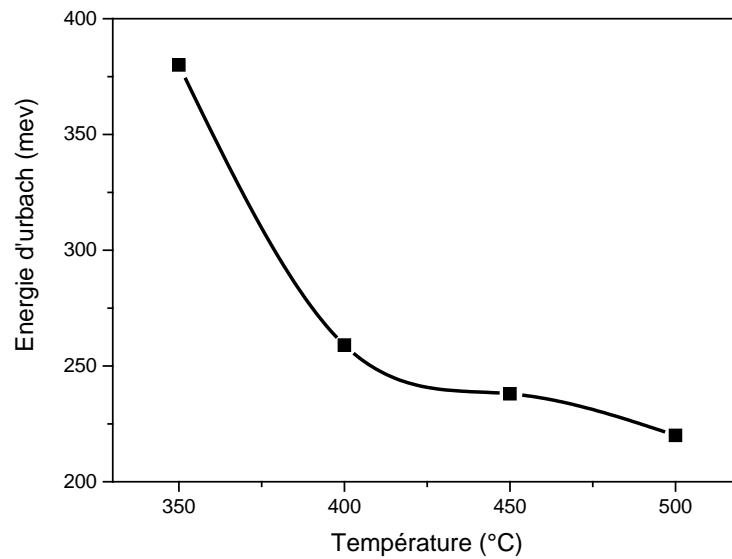
La technique de spray pyrolyse est utilisée pour élaborer nos échantillons. Les atomes arrivant sur le substrat, après la pulvérisation de la solution, n'occupent pas généralement leurs positions idéales pour former le composé NiO. Dans ce cas on trouve la possibilité de la

formation de différents types de défauts dans la couche et donc l'existence de désordre dans la structure. Il en résulte des écarts dans la largeur de la liaison Ni-O. En effet, lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle le désordre (région d'Urbach). Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins qui sont délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus [23] (figure III.3).



**Figure III.3 :** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [23].

La relation d'Urbach ( $E_u$ ) est utilisée pour déterminer le degré de désordre de nos échantillons [23]. La figure III.4 représente la variation du désordre dans les couches minces élaborées en fonction de la température. On remarque que le degré de désordre dans les films diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de l'organisation des films (relaxation du réseau de NiO) et donc une bonne cristallisation.



*Figure III.4 : Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de NiO avec la température du substrat.*

### III.3.2.3. Gap optique :

A partir des spectres de la transmission nous avons calculé les valeurs de la largeur de bande interdite (gap optique ou gap d'énergie,  $E_g$ ) des couches minces NiO. Ceci est déterminé à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  et de son intersection avec l'axe des énergies de photons (figure III.5). La variation du gap optique avec la température est montrée sur la figure III.6. On remarque que le gap optique des couches minces croît avec l'augmentation de la température du substrat (350-500 °C) et ceci est causé par la diminution du désordre dans la couche (amélioration et organisation des films). La figure III.7 montre une comparaison entre la variation du gap optique et celle de l'énergie d'Urbach des films NiO en fonction de la température.



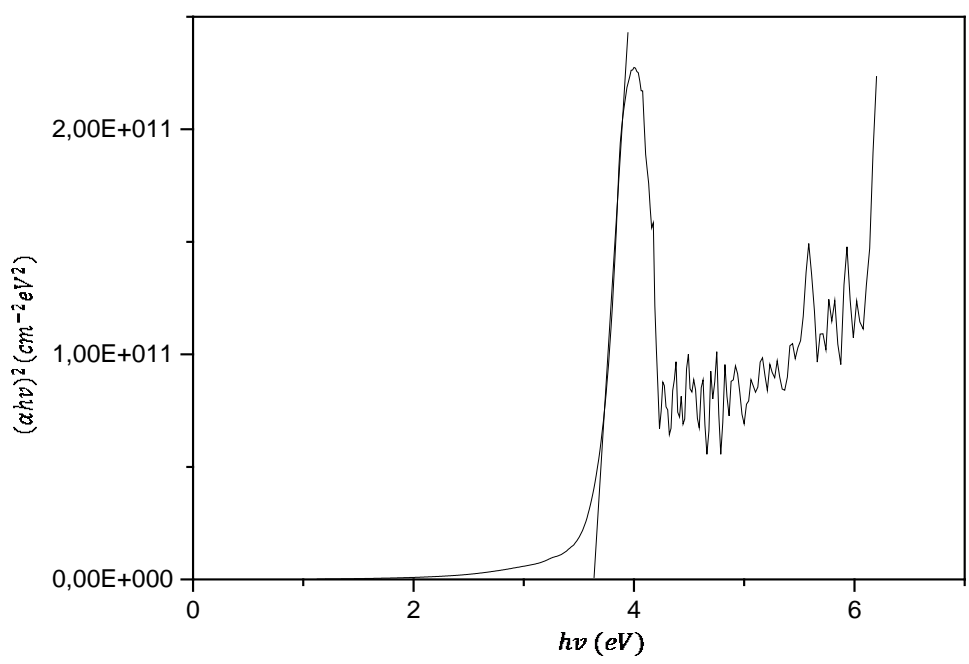


Figure III.5 : Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  de couche mince NiO élaborée à 450 °C.

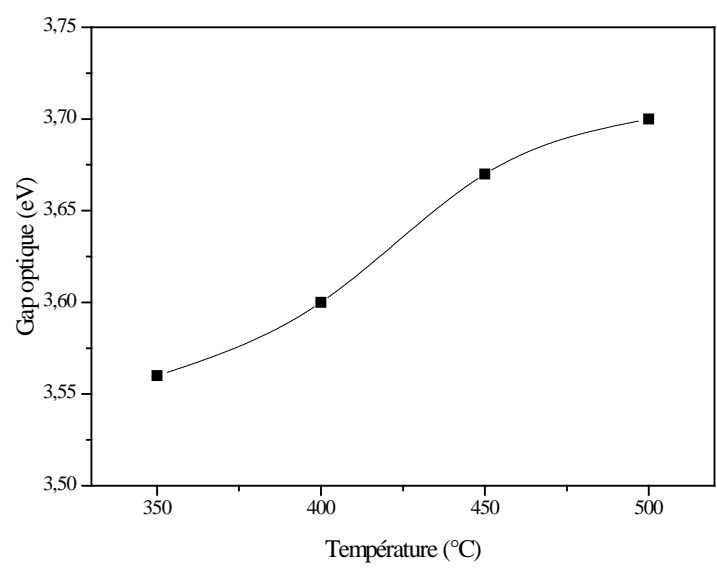
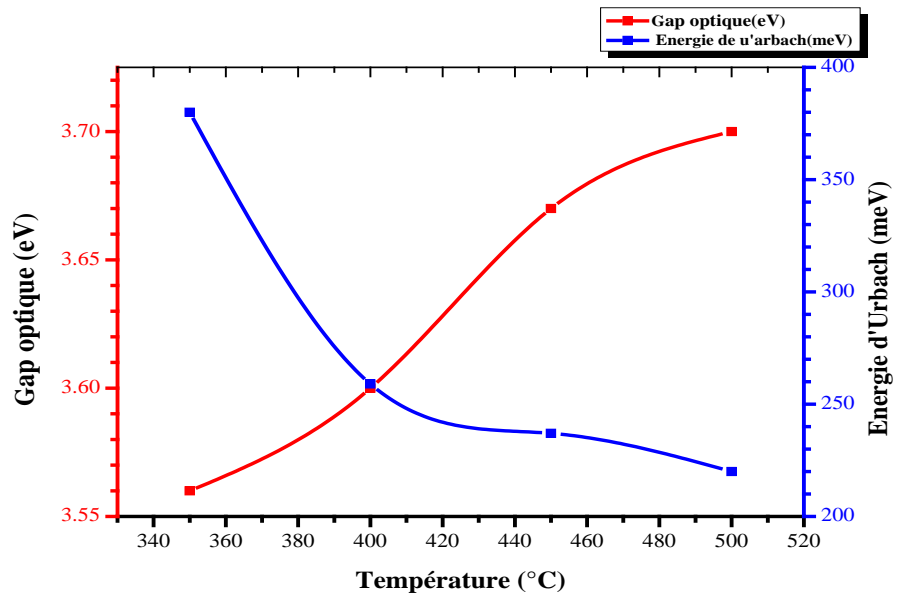


Figure III.6 : Variation du gap optique en fonction la température



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



**Conclusion  
générale**  
Conclusions

## Conclusion générale :

L'intérêt de ce travail est d'étudier l'influence de la température du substrat sur des propriétés structurales et optiques des couches minces de NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse. La solution de précurseur utilisée pour la pulvérisation est ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + eau distillée) avec une concentration de 0,1 mol/l. Le temps de dépôt est 5 minutes.

En ce qui concerne l'étude des propriétés structurales, la couche mince élaborée à la température de substrat 450 °C a été caractérisée par la diffraction de rayons X. Le résultat de spectre de diffractogramme montre que cet échantillon est poly-cristallin avec différentes orientations [(111), (200) et (220)], ce qui confirme la structure cubique du film. La valeur de constante de maille de cet échantillon est proche à celle du fichier ASTM. La légère différence est due à l'existence des contraintes lors de la croissance de la couche. La taille moyenne des cristallites de la couche mince est calculée par la relation de Scherrer.

Les variations des propriétés optiques en fonction de la température du substrat (350 °C, 400 °C, 450 °C et 500 °C) ont été étudiées par l'exploitation de la mesure de transmission dans l'UV-Visible. Les spectres de transmittance ont montré que la transmission est généralement améliorée avec l'augmentation de la température du substrat. Ce comportement peut être expliqué par l'amélioration de la qualité cristalline des films. Le gap optique des couches minces augmente avec l'augmentation de la température du substrat et ceci est causé par la diminution du désordre dans la couche (amélioration et organisation des films). Les valeurs des gaps optiques des échantillons varient entre 3,56 eV et 3,70 eV.

# *Références*

- [1] M.K-Lee and Y.T.Lai, J.Phys.D:Appl.Phys,2013, **46**, 5.
- [2] M.Guziewice,Optica Applicata,2011,XLI ,431-440.
- [3]Wageha.A.Zoba,InterrationalGournal of Chem Tech research 2016,**9**,791-798.
- [4] S. Le Pevedic, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (France), 2007.
- [5]S. Kemache, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tébessa (Algérie) 2014.
- [6] H. Safardjella, Thèse de doctorat, Université 20 Aout 1955 de Skikda (Algérie) 2015.
- [7] G.Jérôme, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris (France) 2009.
- [8] A. Allag, Thèse de master, Université Med Khider de Biskra (Algérie) 2013.
- [9]K. Kamli, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie) 2013.
- [10] L. Herissi, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (Algérie) 2008.
- [11]J.D.Torre, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse 2000.
- [12]C.M. Lampert. Energy Mater,1981, **6**,11.
- [13] S.Guitouni, Mémoire de magister, Université Mentouri- Constantine (Algérie) 2010.
- [14]H.Latreche .F.Ayad .Mémoire de Master.Université Larbi Tebessi-Tébessa (Algérie) 2017.
- [15] F.Ynineb, mémoire de Magister en physique, Université Mentouri- Constantine (Algérie) 2010.
- [16] A. Derbali, Mémoire de Magister, Université Med Khider de Biskra (Algérie) 2011.
- [17] F.Khelfaoui ,Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1 (Algérie) 2014.
- [18] F. Hanini, Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine (Algérie) 2014.

- [19] P. Sigmund, Phys Review Vol. 1969, **184**, 383.
- [20] R. Behrisch, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1981.
- [21] A. Taabouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri. Constantine (Algérie) 2010.
- [22] H. Moualkia, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (Algérie) 2010.
- [23] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université de Constantine (Algérie) 2007.
- [24] S. Abed, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (Algérie) 2005.
- [25] H. Barkahoum, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine (Algérie) 2006.
- [26] G. Campet, Thèse de doctorat, Université Bordeaux (France) 2010.
- [27] M. Boussafeur, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi (Algérie) 2012.
- [28] S. Perusin, Thèse de doctorat, Université Toulouse (France) 2004.
- [29] H. Benzarouk, Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar. Annaba (Algérie) 2008.
- [30] C. Minot, Surface Science, 2004, **562**, 237.
- [31] M. Benachour, Thèse de Doctorat, École nationale supérieure des mines, Paris (France) 2015.
- [32] M. Belkhir, Thèse de doctorat, Université de Metz (France) 1988.
- [33] M. Mena, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi de Tébessa (Algérie) 2015.
- [34] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède,  
Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, **90**, 1381–1392.
- [35] Randy. L. Huffman, thèse de master de science, université Oregon state (2002).
- [36] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, Thin Solid Films, 1993, **236**, 27–31.
- [37] J. D. Desai, S. K. Min, K. D. Jung, O. S. Joo, Applied Surface Science, 2006, **253**, 1781.
- [38] F. Khenatcha, Mémoire de magister, Université d'Oran (Algérie) 2011.

- [39] R. Romero, F. Martin, J.R. R. Barrado, D. Leinen, *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 44 – 99.
- [40] Y. Goutel, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa, (Algérie) 2016.
- [41] O. Kijatkina, M. Krunks, A. Mere, B. Mahrov and L.Dloczik, *Thin Solid Film*. 2003,431-432, 105-109.
- [42] A.Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M.Garcia and J.C. Alonso, *Thin Solid Film*. 1997,**293**,103-107.
- [43] A. A. Yadav, U. J. Chavan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 782, 36-42.
- [44]M.Messaouda, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi- Tébessa (Algérie) 2015.
- [45] S. Sriram and A. Thayumanavan, *International Journal of Materials Science and Engineering* 2013, **1**, 118-121.
- [46] R. Swanepoel, *J. Phps. E.Sci. Instrum*, 1983, 16.
- [47] M. Pal, Y. Tsujigami, A. Yoshikado, H. Sakata,*Phys. Status Solidi A*, 2000, **182**, 727.

A still life composition on a dark, richly grained wooden surface. In the center, an open book with aged, yellowed pages lies flat. Resting on the right page of the book is a white ceramic coffee cup filled with dark coffee, sitting on a matching white saucer. A vibrant orange flower is placed on the saucer next to the cup. A silver spoon lies across the book's pages, its handle extending towards the left. In the foreground, a single, large, light-brown maple leaf is scattered on the wooden surface. The overall scene is lit from above, creating soft shadows and highlighting the textures of the wood, paper, and fabric.

# Annexe



# Annexe

➤ Fiche JCPDS N° 04-0835, de NiO.

04 0835 Wave length: 1.54184					
NiO	2θ	Int	h	k	l
	37.312	91	1	1	1
Nickel Oxide	43.334	100	2	0	0
	62.974	57	2	2	0
Bunsenite. Syn	75.516	16	3	1	1
	79.470	13	2	2	2
Rad: CuKα	λ=1.5405	Filter Ni	Beta	d-sp	
	95.184	8	4	0	0
Cut off	Int: Diffract	I/cor	3.30		
	107.134	7	3	3	1
Ref: Swanson. Tatge. Natl. BurStand. (U.S). Circ. 539. 1. 47	111.293	21	4	2	0
	129.403	17	4	2	2
	147.015	7	5	1	1
Sys: Cubic	S.G: Fm3m(225)				
a: 4.1769	b:	c:	A:	C:	
α:	β:	γ:	Z: 4	mp	
Ref: Ibid.					
Dx: 6.809	Dm 6.898	83/FoN	F <sub>10</sub> : 37(0.027, 10)		
Eα	ηωβ: 2.73	εγ:	sign: 2V		
Ref: Dana's System of Mineralogy. 7th Ed... 1. 500					
Color: Green					
Sample obtained from Johnson Matthey Company. Ltd. CAS #: 1313-99-1. Spectroscopic analysis shows faint traces of Mg. Si And Ca. known to be distorted to a rhombohedral cell. Cl Na type. Halite group. Periclase subgroup. PSC: cF8. To replace 1-1239. 2-1216 and 3-1287. Deleted by 47-1049, only 1 quality. Weismann 5/93. Mwt: 74.70. Volume [CD]: 72.87.					
ICDD ©1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 1.30					