

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



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Énergies renouvelables

**Thème**

*L'effet de la molarité de nickel sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse alimentée par énergie solaire*

Présenté par :

- ✓ Mr. Abdelbaki NID
- ✓ Mr. kamal TOUATI HAMAD
- ✓ Mr. Riadh FAR

Devant le jury composé de :

- ✓ Dr. Djilani NECIB      Président
- ✓ Dr. Chouaib BOUHAFS      Examineur
- ✓ Dr. Yacine AOUN      Encadreur

Année universitaire : 2018 – 2019

# 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.*

*Nous aimerions exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur Dr. Yacine AOUN pour son appui, son orientation et ses conseils qui nous ont été très précieux.*

*Nous ne saurons oublier de remercier également Monsieur le président et Messieurs les membres de jury, aussi tout le personnel des Facultés Technologie et Sciences Exactes de l'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, en particulier,*

*Dr. Mabrouk & Mr. Maaoui*

*Nous adressons nos chaleureux remerciements à l'ensemble des enseignants de département de Génie Mécanique qui ont contribué à notre formation, particulièrement,*

*Dr. Mansouri, Dr. Magdoud, Dr. Zine, Mr. Boughazala*

*Enfin, tous nos remerciements vont à nos familles et nos amis de l'Université qui ont été nombreux à nous aider et à nous encourager.*

# Dédicace

*Au nom de l'amour que nous éprouvons à chacune des personnes*

*qui nous' entourent et qui nous ont toujours solidement*

*soutenu le long de ce parcours*

*A nos chers parents qui nous ont toujours éclairé le chemin de la vie*

*en me tendant la main tout au long de nos vie*

*« Que Dieu les gardes »*

*A nos épouses, pour leurs compréhensions*

*A toutes nos fils & filles*

*A toutes nos familles*

*A tous nos amis*

*A tous ceux qui nous ont aimé, nous aiment et nous aimeront pour*

*nous même, nous dédions ce modeste travail.*

# **Table des matières**

## Table des matières

Liste des figures .....	viii
Liste des tableaux .....	x
Nomenclature .....	xi
Introduction générale.....	2

### *Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt*

I.1. Introduction.....	5
I.2. Couches minces .....	5
I.2.1. Procédure de dépôt des couches minces .....	6
I.2.2. Méthode d'analyse d'une couche mince .....	7
I.2.3. Applications des couches minces .....	7
I.3. Méthodes générales de dépôt de couches minces .....	8
I.3.1. Dépôt en phase vapeur physique (PVD).....	9
I.3.2. Les différentes méthodes physiques d'élaboration des couches minces .....	9
I.3.3. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD).....	9
I.3.4. Les différentes méthodes chimiques d'élaboration des couches minces.....	10
I.3.4.1. Méthode de Spray pyrolyse .....	11
1) Principe général du procédé spray .....	11
2) Mode de chauffage.....	13
- Chauffage classique.....	13
- Chauffage infrarouge.....	14
- Chauffage solaire (four solaire).....	16
I.4. Problématique .....	21

### *Chapitre II : Couches minces de NiO et technique d'élaboration*

II.1. Introduction .....	23
II.2. L'oxyde de Nickel (NiO) : Propriétés et applications.....	23
II.2.1. Propriétés générales de NiO .....	24
II.2.1.1. Propriétés cristallographiques et structurales.....	24
II.2.1.2. Propriétés électroniques .....	25
II.2.1.3. Propriétés électriques .....	26

II.2.1.4. Propriétés optiques .....	26
II.2.2. Défauts dans le NiO.....	27
II.2.3. Applications de NiO en couches minces .....	27
II.3. La technique d'élaboration utilisée : Technique de Spray .....	28
II.3.1. Montage expérimental utilisé .....	28
II.3.2. Description des éléments du dispositif .....	28
II.3.3. Instrumentations de mesure de température du four .....	29
II.3.4. Conditions expérimentales .....	29
II.3.4.1. Réglage du four .....	30
II.3.4.2. Emplacement de multimètre .....	30
II.4. Expérimentation.....	30
II.4.1. Choix du substrat de dépôt .....	30
II.4.2. Préparation des substrats .....	31
II.4.3. Préparation des solutions.....	311
II.4.4. Propriétés générales de nitrate de nickel (II) hexahydraté .....	32
II.4.5. Dépôt des couches .....	322
II.5. Les paramètres modulables .....	33
II.5.1. Définition de la concentration molaire .....	34
II.6. Problèmes rencontrés.....	34
II.7. Conclusion .....	34

### ***Chapitre III : Techniques de caractérisation des couches minces***

III.1. Introduction .....	36
III.2. Techniques de caractérisation .....	36
III.2.1. Caractérisation Structurale : Diffraction de rayons X (DRX).....	36
III.2.1.1. Principe de l'analyse par DRX .....	36
III.2.1.2. Détermination des paramètres cristallins.....	38
III.2.1.3. Détermination de taille des cristallites.....	38
III.2.2. Caractérisation optique.....	39
III.2.2.1. Spectroscopie UV- visible .....	40
III.2.2.2. Mesure de l'épaisseur des couches minces.....	41
III.2.2.3. Détermination du gap optique.....	42
III.2.2.4. Détermination de l'énergie d'Urbach .....	42
III.2.3. Caractérisation électrique.....	43

III.3. Conclusion..... 44

***Chapitre IV : Résultats et discussions***

IV.1. Introduction..... 46

IV.2. Résultats et discussion ..... 46

    IV.2.1. Propriétés structurelles..... 46

    IV.2.2. Propriétés optiques..... 49

    IV.2.3. Propriétés électriques ..... 53

IV.3. Conclusions..... 53

Conclusion générale ..... 56

Bibliographie ..... 58

Résumé..... 62

## Liste des figures

### *Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt*

<b>Figure I.1.</b> Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.....	6
<b>Figure I.2.</b> Applications des couches minces des dépôts sous vide.....	7
<b>Figure I.3.</b> Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces.....	8
<b>Figure I.4.</b> Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique.....	10
<b>Figure I.5.</b> Modèle 1D en régime permanent de la plaque chauffante .....	13
<b>Figure I.6.</b> Représentation du rapport entre les énergies radiatives émises par la lampe et ses pertes thermiques .....	14
<b>Figure I.7.</b> Détail d'une lampe infrarouge .....	15
<b>Figure I.8.</b> Spectre d'absorption du substrat borosilicaté (trait plein) et spectre d'intensité relative émis par une lampe infrarouge (trait pointillé) .....	15
<b>Figure I.9.</b> Le four parabolique.....	16
<b>Figure I.10.</b> Montage complet du four solaire .....	17
<b>Figure I.11.</b> Vue générale du réflecteur utilisé .....	18
<b>Figure I.12.</b> Photo du foyer de l'absorbeur.....	19
<b>Figure I.13.</b> Photo du support métallique .....	19
<b>Figure I.14.</b> Photo du système de poursuite contenant un vérin (a) et un axe rotatif (b) .....	20
<b>Figure I.15.</b> Vue générale du four utilisé .....	21

### *Chapitre II : Couches minces de NiO et technique d'élaboration*

<b>Figure II.1.</b> Nombre de publications comportant le mot-clé « NiO ou Nickel oxide » depuis 2000 à 2015.....	24
<b>Figure II.2.</b> Structure cfc de l'oxyde de nickel .....	25
<b>Figure II.3.</b> Structure de bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie .....	26
<b>Figure II.4.</b> Dispositif de déposition des couches minces par la technique de Spray.....	28
<b>Figure II.5.</b> Photo du Multimètre digital utilisé (VCA61A – LCD) .....	29
<b>Figure II.6.</b> Position de la sonde de multimètre.....	30
<b>Figure II.7.</b> Dinitrate de nickel hexahydraté.....	32

### Chapitre III : Techniques de caractérisation des couches minces

<b>Figure III.1.</b> Schéma simple représente la famille de plans cristallins en condition de Bragg .....	37
<b>Figure III.2.</b> Figure montre le principe général de la diffraction des rayons X .....	37
<b>Figure III.3.</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X) .....	39
<b>Figure III.4.</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible .....	40
<b>Figure III.5.</b> Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible utilisé .....	41
<b>Figure III.6.</b> Calcul de l'épaisseur à partir de spectre de la transmittance .....	41
<b>Figure III.7.</b> Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO .....	42
<b>Figure III.8.</b> Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de NiO .....	43
<b>Figure III.9.a.</b> Montage expérimental de la technique des quatre points utilisée .....	44
<b>Figure III.9.b.</b> Schéma d'un dispositif quatre points .....	44

### Chapitre IV : Résultats et discussions

<b>Figure IV.1.</b> Diagrammes de rayons X de NiO. Films minces préparés à 450 ° C avec différentes concentrations de précurseurs .....	47
<b>Figure IV.2.</b> Variations de la taille des grains et de la bande interdite ( $E_g$ ) des couches minces de NiO en fonction de la concentration en précurseur préparée à 450°c .....	49
<b>Figure IV.3.</b> Spectres de transmission des couches minces de NiO en fonction de concentration en précurseur .....	50
<b>Figure IV.4.</b> Estimation de la gap optique ( $E_g$ ) à partir de la relation de Tauc concernant les couches minces de NiO préparées à 450 ° C avec différentes concentrations de précurseurs .....	51
<b>Figure IV.5.</b> Variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de NiO préparées à 450°c pour différentes concentrations .....	52
<b>Figure IV.6.</b> Comparaison entre les valeurs des gaps optiques et celles d'énergie d'Urbach des couches minces (NiO) en fonction de molarité de solution .....	53
<b>Figure IV.7.</b> Variations de la conductivité et d'épaisseur ( $t$ ) des couches minces de NiO en fonction de la concentration en précurseur préparée à 450°c .....	54

## Liste des tableaux

### *Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt*

**Tableau I.1.** *Caractéristiques géométriques du récepteur*..... 18

### *Chapitre II : Couches minces de NiO et technique d'élaboration*

**Tableau II.1.** *Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel*..... 26

**Tableau II.2.** *Résultats expérimentaux des films NiO élaborés dans conditions différentes*... 27

**Tableau II.3.** *Quelques propriétés physiques et chimiques de dinitrate de nickel hexahydraté*..... 32

### *Chapitre III : Techniques de caractérisation des couches minces*

**Tableau III.1.** *Fiche JCPDS N° 04-0835, de NiO*..... 38

### *Chapitre IV : Résultats et discussions*

**Tableau IV.1.** *Valeurs d'angle de Bragg  $2\theta$ , l'espacement inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , paramètre de maille  $a$ , la largeur totale à mi-hauteur  $\beta$ , la taille du grain  $D$ , la déformation moyenne  $E$  et la densité de dislocation  $\delta$  déduites du pic (111) de couche mince de NiO préparé à 450°C avec différentes concentration des précurseurs*..... 48

**Tableau IV.2.** *Valeurs d'épaisseur  $t$ , de transmittance moyenne, d'énergie de bande interdite optique et d'énergie d'Urbach  $E_u$  des couches minces de NiO préparées à 450 °c avec différentes concentrations de précurseurs*..... 50

# Nomenclature

## NOTATION

## UNITES

*PVD* : Physical Vapor Déposition

*CVD* : Chemical Vapor Déposition

*APCVD* : Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition

*MOCVD* : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

*PECVD* : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

*MBE* : Moléculaire Beam Epitaxy

*LPCVD* : Low- Pressure Chemical Vapor Deposition

$e_{HP}$  : Demi-hauteur de la plaque chauffante (fil chauffant placé au centre) [m]

$T_{HP}$  : Température du fil chauffant [°C]

$e_{substrat}$  : Hauteur du substrat [m]

$T_{12}$  : Température à l'interface plaque /substrat [°C]

$T_{substrat}$  : Température à la surface du substrat [°C]

$T_0$  : Température du milieu ambiant [°C]

$\phi_{cond 1}$  : Densité de flux de conduction dans la plaque chauffante

$\phi_{cond 2}$  : Densité de flux de conduction dans le substrat

$\phi_{conv}$  : Densité de flux de convection entre le milieu ambiant et la surface du substrat

*TCO* : Transparent Conductives Oxides

*CDO* : Conductive Cadmium Oxide

$\sigma$  : Conductivité électrique [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]

$\mu$  : Mobilité [ $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ]

$N$  : Densité électronique [ $\text{cm}^3$ ]

$E_g$  : Energie de bande interdite (Gap optique) [eV]

$\epsilon$  : Constante diélectrique [F/m]

**LCD** : *Liquid Crystal Display*

**$d_{hkl}$**  : Distance inter-réticulaire [Å]

**$a$**  : Paramètre de maille [Å]

**$\theta$**  : Angle d'incidence (angle de réflexion) [degré]

**$\lambda$**  : Longueur d'onde des photons X incidents [Å]

**$n$**  : Ordre de diffraction (nombre entier)

**$D$**  : Taille des cristallites [nm]

**$\beta$**  : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (ou FWHM) [degré]

**$\alpha$**  : Coefficient d'absorption [ $m^{-1}$ ]

**$h$**  : Constante de Planck soit  $6,63.10^{-34}$  [J.s]

**$\nu$**  : Fréquence d'onde [Hz]

**$\lambda_{Eg}$**  : Longueur d'onde correspondant au gap optique ( $E_g$ ) [Å]

**$E_u$**  : Energie d'Urbach [J]

**$R_s$**  : Résistance surfacique [ $\Omega$ ]

**$\rho$**  : Résistivité électrique [ $\Omega.cm$ ]

**$I$**  : Intensité du courant [A]

**$U$**  : Tension du courant [V]

**$\varepsilon$**  : Contrainte moyenne [%]

**$\delta$**  : Densité de dislocation [lines/ $m^2$ ]

**$T$**  : Transmittance [%]

**$t$**  : Epaisseur [nm]

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **Introduction générale**

La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie, plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection des surfaces [3].

En électronique, les couches minces vont par exemple servir aux interconnexions entre divers éléments éloignés d'une puce. En optique, les couches minces sont réalisées pour faire des films anti-reflet, pour les lunettes ou les pare-brise de voiture, ou bien encore pour faire des films réflecteurs. De même, on peut trouver les couches minces dans le but de protéger les surfaces contre la corrosion et ceci pour créer des surfaces anti-corrosions ou des surfaces qui permettront de durcir les matériaux sur lesquelles elles seront déposées, ou encore des surfaces décoratives.

Les méthodes de préparation des couches minces sont extrêmement nombreuses. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD: Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [1].

La méthode de spray pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, [2]. Elle ne nécessite pas de groupe de pompage comme la quasi-totalité des méthodes des dépôts de couches minces. Nous revenons en détail sur cette méthode dans le chapitre I vu que nous l'avons utilisé dans notre travail.

Dans ce travail, nous avons utilisé un système de four solaire pour le développement d'un procédé de spray.

Après une introduction générale, le mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre, comporte en premier lieu quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces et puis nous présentons le principe de la croissance des dépôts et les différentes méthodes de chauffage de substrat.

Le deuxième chapitre, est consacré aux couches minces de l'oxyde de Nickel en particulier (leurs propriétés cristallographiques, optiques et électriques) avec quelques applications, ainsi que la méthode d'élaboration et d'échauffement utilisées.

Les couches minces de NiO ont été déposées par la technique de spray à partir d'une solution de nitrate de Nickel. Les films ont été déposés sur des substrats de verre chauffés à l'aide d'un four solaire.

Dans le troisième chapitre, est exposée les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces élaborées de NiO (1.DRX, 2.Spectroscopie UV-visible, 3.Technique des quatre pointes ...).

Le chapitre quatre, regroupe les résultats de caractérisation que nous avons obtenus dans nos couches et des discussions portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

Enfin, une conclusion générale retraçant l'essentiel du travail de recherche effectué ainsi que les perspectives.

**CHAPITRE I**  
**COUCHES MINCES ET**  
**TECHNIQUES**  
**DE DEPOT**

## Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

### I.1. Introduction

Les couches minces sont utilisées dans plusieurs domaines tels que : l'optique, la mécanique, l'électronique...etc.

Dans ce chapitre nous présentons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et les modes de chauffage du substrat.

### I.2. Couches minces

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [3]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [4]. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [5].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction.

Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses [6]. Nous ne citerons ici que les plus couramment employées dans le domaine de l'électronique ce qui tendrait à

exclure quasiment toutes les applications et méthodes spécifiques de la chimie, la pharmacie, la biologie.

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt. La couche mince va donc croître en épaisseur à partir de zéro [7,8]. Il est à noter que bien que l'on dispose de procédés de décapage permettant d'araser angström par angström un matériau, on n'utilise pratiquement jamais ce moyen pour obtenir une couche mince d'épaisseur donnée.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [9].

### I.2.1. Procédure de dépôt des couches minces

La majorité des procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure (I-1).

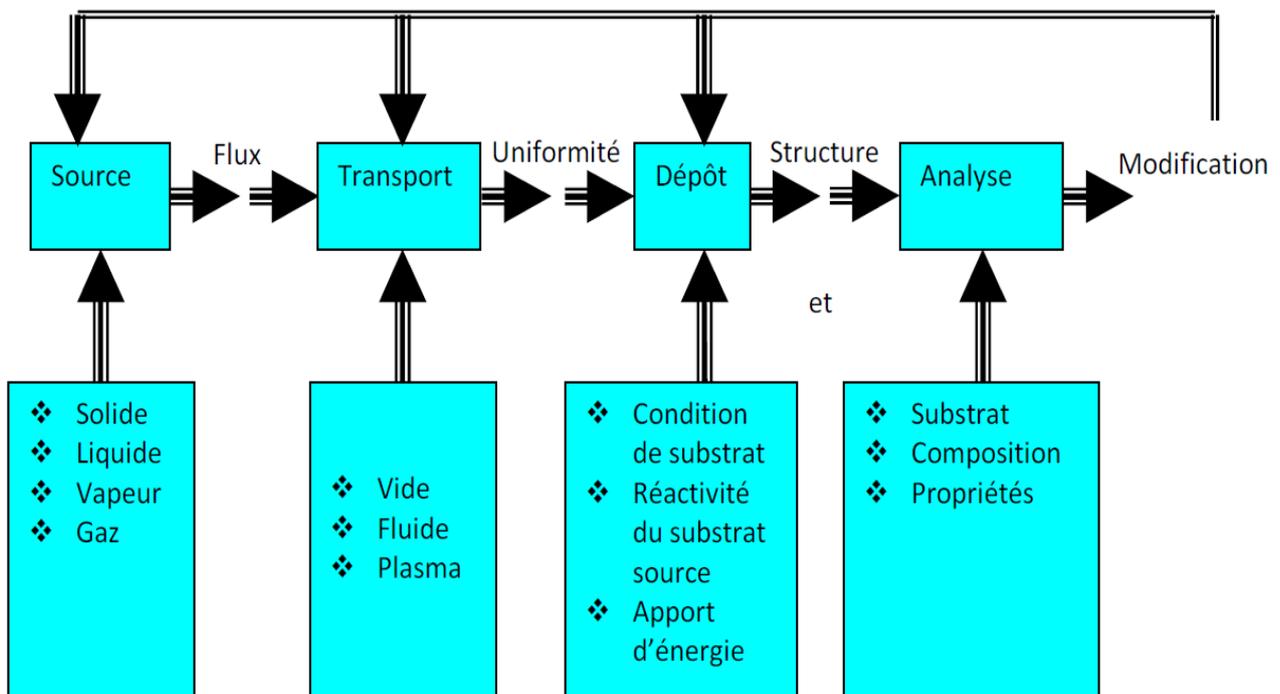


Figure I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [10]

### I.2.2. Méthode d'analyse d'une couche mince

Un des problèmes est d'estimer l'épaisseur de la couche mince. Si elle laisse passer la lumière, on peut utiliser des méthodes interférométriques (franges d'interférence entre les rayons réfléchis sur la surface de la couche et ceux réfléchis à l'interface couche mince-substrat).

Lorsque cela se prêle, on peut utiliser les rayons X :

- Par diffractométrie de rayons X :
- Méthode dite de « réflectométrie », similaire aux interférences des ondes lumineuses ; on voit des oscillations du signal lorsque l'on déplace le détecteur ; méthode par incidence rasante : on fait balayer le détecteur autour d'un pic caractéristique du substrat (si celui-ci est cristallisé), pour une incidence des rayons X donnée ; on augmente l'incidence, et lorsque l'on voit apparaître le pic, la loi de Beer-Lambert permet d'estimer l'épaisseur de la couche ;
- Par spectrométrie de fluorescence X : soit on mesure l'absorption d'une raie émise par le substrat, soit on mesure l'intensité d'une raie émise par la couche mince ; cette méthode peut aussi permettre de déterminer la composition chimique de la couche.

### I.2.3. Applications des couches minces

La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie figure (I-2), plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection des surfaces.

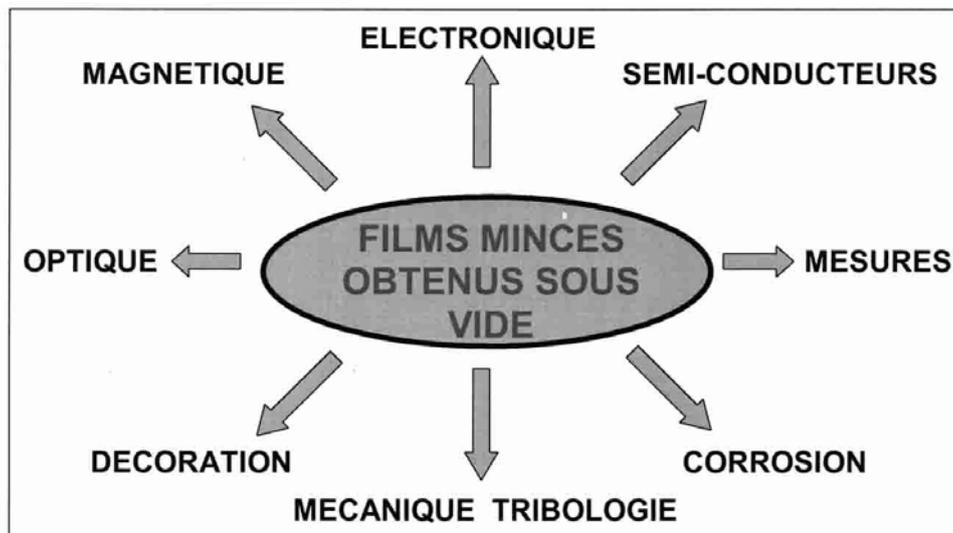
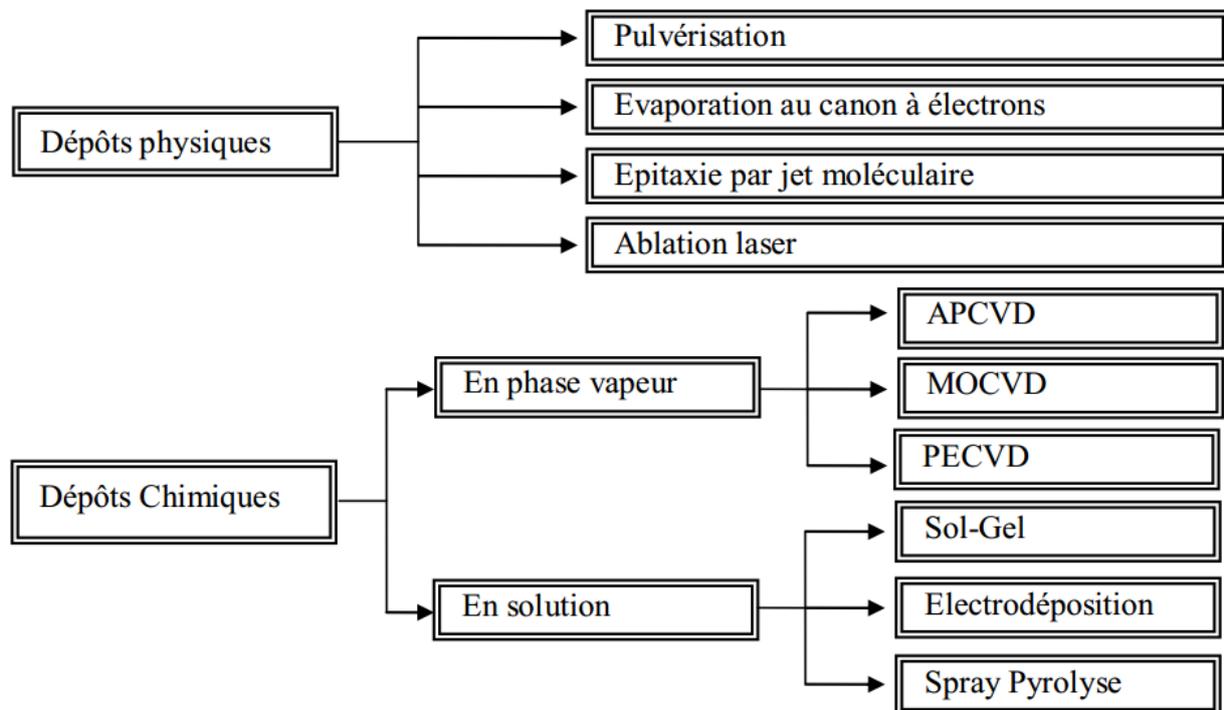


Figure I.2 : Applications des couches minces des dépôts sous vide [3]

En électronique, les couches minces vont par exemple servir aux interconnexions entre divers éléments éloignés d'une puce. On va pour cela utiliser des couches minces d'aluminium, d'or ou de cuivre, qui sont des bons conducteurs et dont le coût est relativement faible. On peut aussi utiliser les couches minces dans les têtes de lectures des disques durs. On utilise alors des couches minces magnétiques. En optique ; les couches minces vont être utilisées pour faire des films anti-reflet, pour les lunettes ou les pare-brise de voiture, ou bien encore pour faire des films réflecteurs. De même, on peut utiliser les couches minces dans le but de créer des surfaces anticorrosion, des surfaces qui permettront de durcir les matériaux sur lesquelles elles seront déposées, ou encore des surfaces décoratives.

### I.3. Méthodes générales de dépôt de couches minces

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [11,12]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (I-3).



**Figure I.3 :** Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces [13,29]

### I.3.1. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)

Généralement, on peut dire que les dépôts par méthodes physiques en phase vapeur (P.V.D : Physical Vapor Deposition) sont des dépôts élaborés généralement par l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes.

On peut résumer les étapes principales concernant ces types de dépôts comme suit : la création des espèces (atomes, molécules,...), ensuite l'étape de transport de ces espèces constituant la phase vapeur vers le substrat et finalement la condensation des espèces évaporés sur le substrat pour former le dépôt.

### I.3.2. Les différentes méthodes physiques d'élaboration des couches minces

Les méthodes les plus connues et utilisable sont les suivantes :

- Pulvérisation cathodique
- L'évaporation sous vide
- Ablation laser
- Epitaxie par jets moléculaires (MBE: Molecular beam epitaxy).

### I.3.3. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats [14].

Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé.

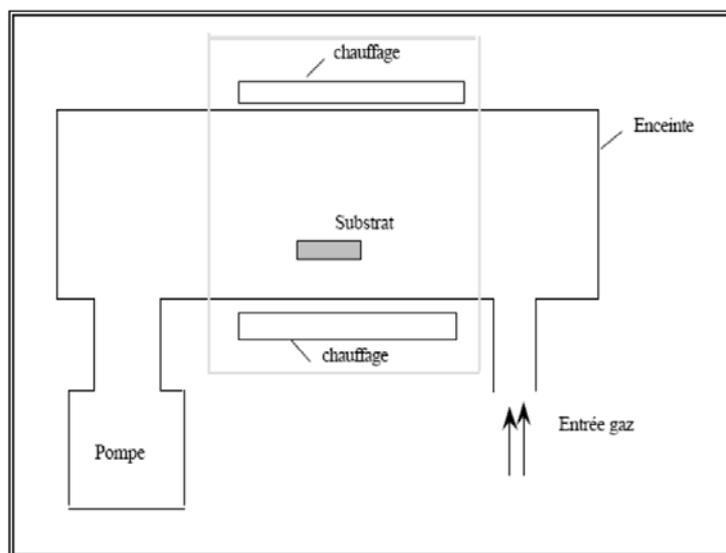
Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines : elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression : à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low- Pressure Chemical Vapor Deposition). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau

du substrat chauffé ; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure (I-4), dans le cas de la paroi chaude [15].

A titre d'exemple, le dépôt d'un film de tungstène très réfractaire peut se faire à l'aide d'une méthode décrite par l'équation suivante :



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF et H<sub>2</sub>, une couche de tungstène peut être obtenue avec la méthode CVD.



**Figure I.4 :** Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique [48]

#### I.3.4. Les différentes méthodes chimiques d'élaboration des couches minces

On peut citer les méthodes de dépositions suivantes :

❖ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Il existe plusieurs types de techniques CVD, on peut citer : APCVD, MOCVD et PECVD.

❖ Dépôt chimique en solution :

- Dépôt par voie électrolytique (Électrodéposition)
- Procédé Sol-Gel
- Méthode de Spray pyrolyse : cette technique a été utilisée pour préparer nos couches minces.

### I.3.4.1. Méthode de Spray pyrolyse

#### 1) Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [16]. L'expérience peut être réalisée à l'air [17], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs [18]. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

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

La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumée comme suit :

- ❖ Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- ❖ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

#### a. Les solutions de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [19].

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) [20].

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 [19].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [18].

### **b. Génération de gouttelettes (transport) :**

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées 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 [16-19].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel que  $O_2$  pour  $ZnO$ . Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote ( $N_2$ ) ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés.

Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [20].

### **c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :**

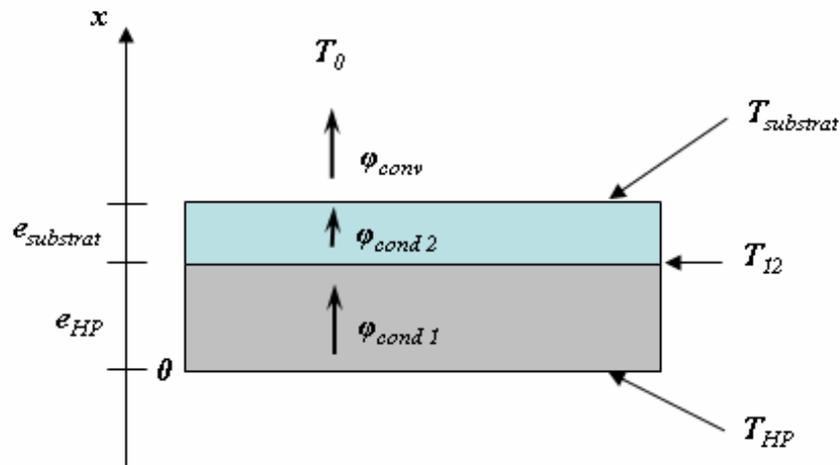
Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200 - 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [21].

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

## 2) Mode de chauffage

### ➤ Chauffage classique

Dans les réacteurs de Spray CVD, l'utilisation d'une plaque chauffante pour le chauffage du substrat est la plus répandue. Son fonctionnement est basé sur l'emploi d'un fil chauffant situé au cœur de la plaque et le contrôle de la température par un thermocouple placé en son centre. Le substrat est posé sur la plaque chauffante pour y être maintenu à la même température. Un modèle thermique simple en une dimension résolu en régime permanent permet d'extrapoler la température de la surface du substrat qui sera différente de celle acquise au centre de la plaque par le thermocouple. La figure I.5 nous donne l'ensemble du modèle considéré.



**Figure I.5 :** Modèle 1D en régime permanent de la plaque chauffante [48]

Où :  $e_{HP}$  : Demi-hauteur de la plaque chauffante (fil chauffant placé au centre)

$T_{HP}$  : Température du fil chauffant

$e_{substrat}$  : Hauteur du substrat

$T_{12}$  : Température à l'interface plaque /substrat

$T_{substrat}$  : Température à la surface du substrat

$T_0$  : Température du milieu ambiant

$\phi_{cond 1}$  : Densité de flux de conduction dans la plaque chauffante

$\Phi_{\text{cond}}$  : Densité de flux de conduction dans le substrat

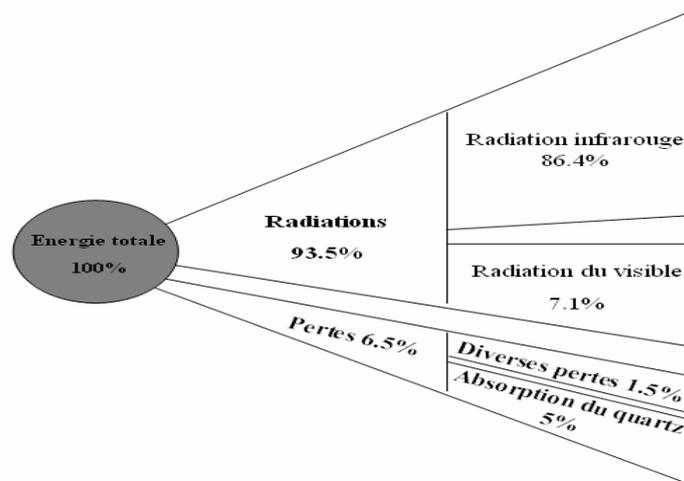
$\Phi_{\text{conv}}$  : Densité de flux de convection entre le milieu ambiant et la surface du substrat

En régime permanent, nous avons continuité des densités de flux.

### ➤ Chauffage infrarouge

Le chauffage infrarouge est basé sur le contrôle de la puissance des lampes [15].

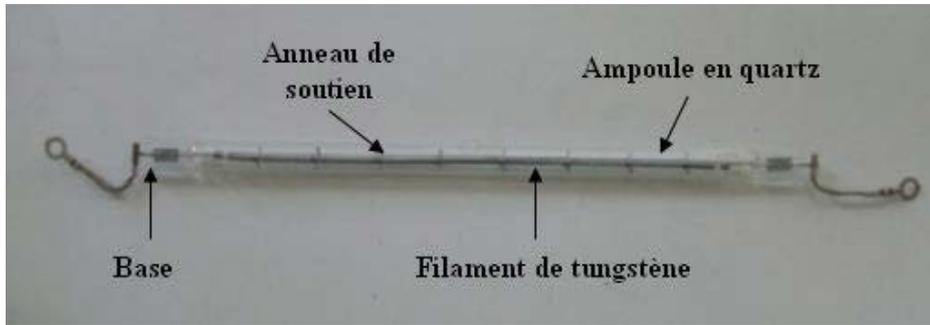
Avec asservissement de la température du susceptible et de la puissance des lampes, un contrôle précis de la température est réalisé. La figure I.6 représente le bilan énergétique d'une lampe infrarouge (voir caractéristique ci-dessous). Où 86.4% de l'énergie initiale électrique est transformée en radiations infrarouges. Les pertes, dues à l'absorption de l'ampoule à quartz et aux pertes électriques, s'élèvent à 6.5 %. Les radiations infrarouges émises par les lampes sont ensuite absorbées par un susceptible assurant le maintien en température du substrat.



**Figure I.6 :** Représentation du rapport entre les énergies radiatives émises par la lampe et ses pertes thermiques. Les diverses pertes sont principalement dues aux pertes électriques aux bornes de la lampe [15]

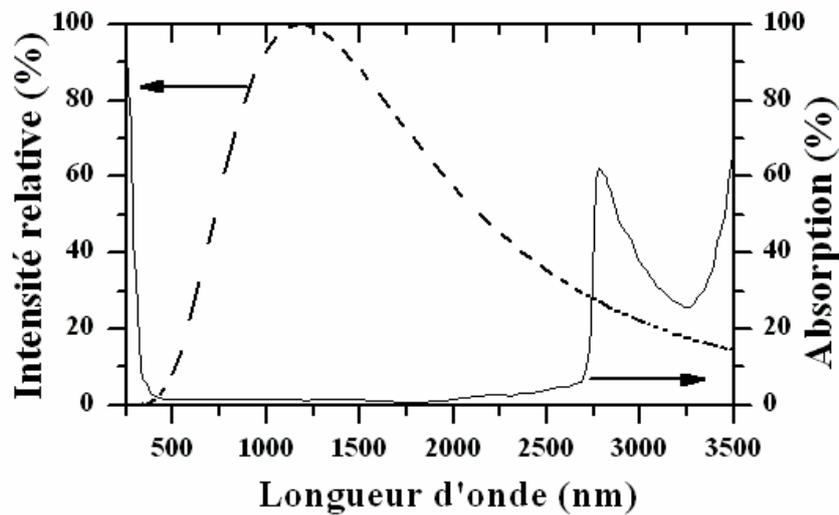
Chaque lampe est constituée d'un filament de tungstène situé au centre d'une ampoule de quartz (Figure I.7). Les lampes utilisées sont commercialisées par la société USHIO [22]. D'après leurs caractéristiques lorsqu'elles sont traversées par un fort courant (environ 8A) correspondant avec une puissance de 1200W par lampe, elles émettent un spectre centré sur la longueur d'onde de 1  $\mu\text{m}$  avec une température du filament de 2600 K. La courbe en pointillé de la figure I.7 représente l'allure d'un spectre pour une température du filament de 2456 K. La fenêtre optique du quartz étant

de 250 nm à 3500 nm, le spectre caractéristique d'une lampe est donc compris entre ces deux valeurs.



**Figure I.7 :** *Détail d'une lampe infrarouge* [15]

En considérant le chauffage par rayonnement, le calcul de la température de la surface du substrat devient un problème beaucoup plus complexe. Les équations ne peuvent être résolues analytiquement. De plus, le substrat traversé par le rayonnement infrarouge absorbe une partie de cette énergie. Le graphique de la figure I.8 superpose le spectre d'émission d'une lampe à 26 % de sa puissance maximale au spectre d'absorption d'un substrat de verre borosilicaté. Ce dernier a été calculé à partir des données du fournisseur de ces substrats.



**Figure I.8 :** *Spectre d'absorption du substrat borosilicaté (trait plein) et spectre d'intensité relative émis par une lampe infrarouge (trait pointillé)* [48]

Le pourcentage absorbé par le substrat de verre est de 5.62 % de la puissance émise par une lampe. Aussi faible soit elle, cette absorption augmente la température du substrat. Nous supposons

que la température du substrat avec un chauffage infrarouge est plus élevée qu'avec un chauffage classique.

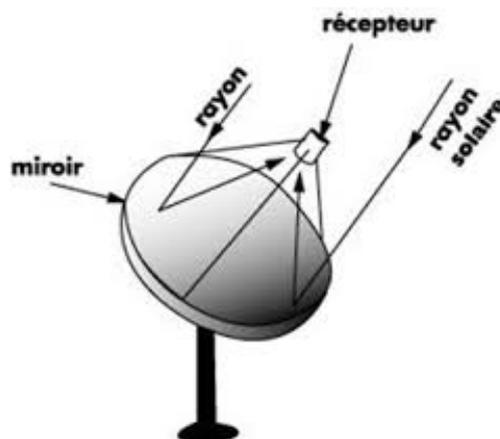
➤ **Chauffage solaire (four solaire)**

Le four solaire est un système de chauffage ou de cuisson fondé sur la capture du rayonnement solaire émis par le soleil, leur transformation en chaleur et de l'utiliser pour le chauffage [49]. Il est à ce jour la solution la plus écologique.

**a. Les modèles de fours solaires :**

Les technologies utilisées dans la conception des fours solaires tournent autour de trois modèles de bases : les fours solaires de type "boîte", les fours paraboliques et les fours à panneaux. Elles répondent aux besoins de respecter les principes de bases que sont : la conversion du rayonnement en énergie, la rétention de la chaleur et l'apport d'énergie supplémentaire.

**b. Le four parabolique :**



**Figure I.9 :** Le four parabolique [48]

La géométrie parabolique de ce dispositif permet de concentrer l'ensemble des rayons lumineux qui tombe sur la surface de la parabole en un point où l'on place le plat de cuisson. La puissance de ce dispositif dépend bien sûr de la taille de la parabole ; avec une parabole de 1.4 mètre de diamètre, on peut faire bouillir plusieurs litres d'eau en 30 minutes ; les plus grandes paraboles permettent d'atteindre des températures de l'ordre de 800 degrés (four solaire des Pyrénées Orientales). Il est plus dangereux à utiliser car on atteint des températures élevées. Des dispositifs dont le foyer se situe en dehors de la parabole sont dangereux car la puissance disponible à ce foyer

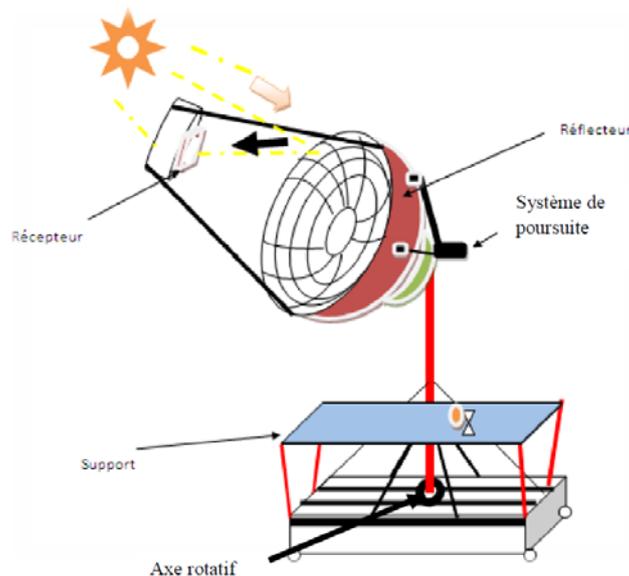
atteint rapidement quelques centaines de watts : cela peut par exemple provoquer des graves lésions dans l'œil ou se trouve à l'origine d'un incendie.

Vu que notre étude exige des températures élevées au-dessus de  $300^{\circ}\text{C}$ , nous allons donc étudier un four solaire sous forme parabolique et arriver par la suite à l'utiliser.

### c. Les composants d'un four solaire parabolique

Le four solaire est composé des éléments suivants (voir figure .I.10) :

1. Réflecteur ;
2. Récepteur ;
3. Support ;
4. Le système de poursuite ;
5. Le miroir.



**Figure I.10 :** Montage complet du four solaire [48]

#### ▪ Réflecteur :

La surface formée par la rotation d'une courbe parabolique autour de son axe est appelée un paraboloïde de révolution. Les concentrateurs solaires ayant une surface réfléchissante et sont souvent appelés concentrateurs paraboliques.

Le réflecteur constitué par des plusieurs miroirs qui couvrent la surface intérieure du réflecteur (figure .I.11). Les miroirs doivent avoir leurs côtés brillant face au soleil. La parabole repose sur un support mobile qui facilite son déplacement en plus du mécanisme de poursuite fonctionnant à l'aide de deux axes.



**Figure I.11 :** *Vue générale du réflecteur utilisé*

▪ **Récepteur (absorbeur) :**

Le récepteur solaire converti le rayonnement solaire concentré en chaleur utilisable.

Le récepteur est le composant le plus chaud du système de four solaire. L'efficacité du récepteur solaire traduit son aptitude à transférer le maximum de puissance radiative incidente à la plaque chauffante à la température de travail en supportant des pertes thermiques minimales. L'élément actif du récepteur est la plaque chauffante [50].

La surface du récepteur doit avoir les caractéristiques suivantes [51] :

- Une bonne conductivité et diffusion thermique.
- Un facteur d'absorption aussi voisin que possible de l'unité.

**Plaque chauffante :** c'est une plaque placée dans zone focale de la parabole face au réflecteur.

Les figures II.12 représente une image réelle du récepteur utilisé.

**Tableau I.1 :** *Caractéristiques géométriques du récepteur.*

<i>longueur</i>	$L = 0.15 \text{ m}$
<i>profondeur</i>	$h = 0.02 \text{ m}$



**Figure I.12 :** *Photo du foyer de l'absorbeur*

#### ▪ Support

C'est un élément qui tient les composants précédemment cités ensemble et permet au four de tourner pour suivre le soleil pendant qu'il se déplace dans le ciel et permettant d'installer son panneau à l'endroit le plus favorable.

Les figures II.13, montre une image réelle du support utilisé.

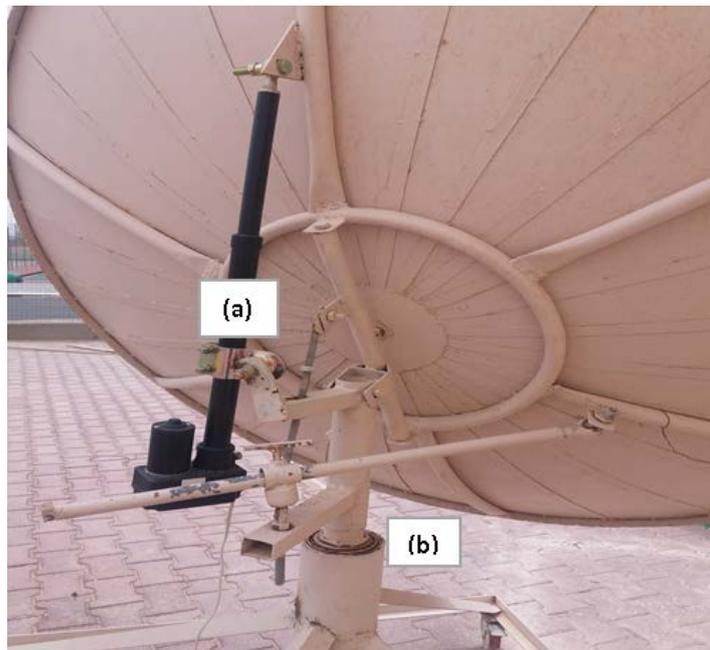


**Figure I.13 :** *Photo du support métallique*

### ▪ Le système de poursuite

C'est un système qui suit la course du soleil sous des angles multiples, de manière à ce qu'il irradie entièrement le panneau. Ainsi on améliore le rendement des panneaux solaires de 30 à 40%.

Notre système adopté un mécanisme de poursuite très simple se basant sur un (vérins et un axe rotatif) pour tourner le four solaire à la position du soleil à tout instant (figure .I.14).



**Figure I.14** : Photo du système de poursuite contenant un vérin (a) et un axe rotatif (b)

### ▪ Le miroir

Trois types de surfaces réfléchissantes ont été utilisés pour des fours solaires :

- La première possibilité, la plus classique, consiste en un dépôt d'argent ou d'aluminium à l'arrière d'une plaque de verre, c'est le concept des miroirs domestiques traditionnels. Ce type de surface peut atteindre une réflectivité de l'ordre de 95 % [52].
- La seconde est basée sur le même principe mais on remplace la plaque de verre par un film plastique, plus flexible et moins cher. Cependant les propriétés mécaniques et optiques de ces films se dégradent sous l'effet des ultraviolets.
- La troisième possibilité consiste en des feuilles d'aluminium polies. Ces feuilles peuvent être de grandes tailles et sont peu chères mais ont une faible réflectivité (85%) et une faible longévité.

La figure suivante montre une vue générale du four utilisé.



**Figure I.15 :** *Vue générale du four utilisé*

#### **I.4. Problématique**

L'objectif de notre travail est d'élaborer des couches minces de NiO en utilisant la technique de spray pyrolyse couplée avec mode de chauffage solaire afin de remplacer la méthode électrique qui est coûteuse.

Cette méthode de dépôt emploie les rayonnements solaires en tant que source de chaleur.

**La stratégie** pour répondre à cette problématique comporte deux points importants :

- Développement d'un bâti de Spray CVD assisté d'un chauffage solaire (four).
- Optimisation d'un paramètre de dépôt (la molarité de solution).

**CHAPITRE II**  
**COUCHES MINCES DE NICKEL**  
**(NiO) ET TECHNIQUE**  
**D'ELABORATION**

## Chapitre II : Couches minces de NiO et techniques d'élaboration

### II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les couches minces de l'oxyde de Nickel en particulier (leurs propriétés cristallographiques, électriques et optiques) avec quelques applications, ainsi que la méthode d'élaboration et d'échauffement utilisées.

Nous allons aussi porté un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [23,24]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [25]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour l'utiliser dans ce travail.

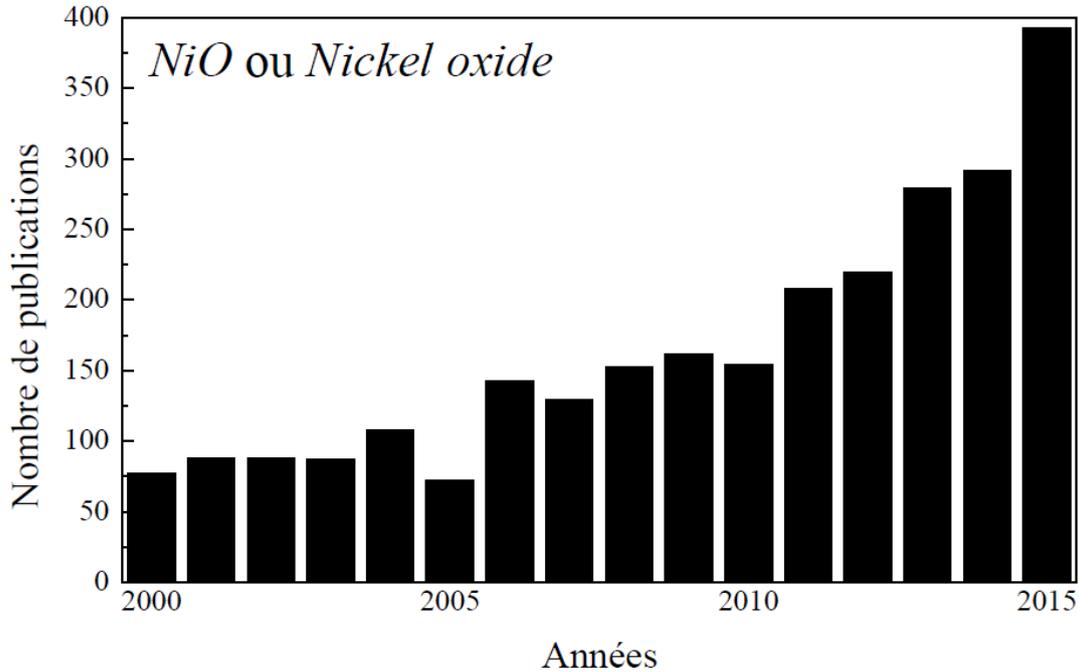
### II.2. L'oxyde de Nickel (NiO) : Propriétés et applications

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 (large gap). L'existence des matériaux montrant simultanément ces deux propriétés a été connue pendant plusieurs années. En effet, le premier rapport est sur (CdO) qui a été réalisé par Badeker en 1907 [26].

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

Durant les premières années les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type n et donc leur utilisation a été limitée aux applications passives. La découverte récente des matériaux conducteurs et transparents de type p, a ouvert la porte au développement des dispositifs électroniques actifs basés entièrement sur ces matériaux [27].

Parmi ces oxydes, l'oxyde de nickel (NiO), qui est un composé binaire du groupe (VIII-VI) constitue un matériau important à cause de ses propriétés exceptionnelles tel que son large gap optique (bande interdite) direct de l'ordre de 3,6-4 eV [28]. La figure II.1 montre le nombre de publications publiées (2000-2015) concernant l'étude sur le NiO.



**Figure II.1 :** Nombre de publications comportant le mot-clé « NiO ou Nickel oxide » dans leur titre dans la page du site web science direct depuis 2000 à 2015 [29]

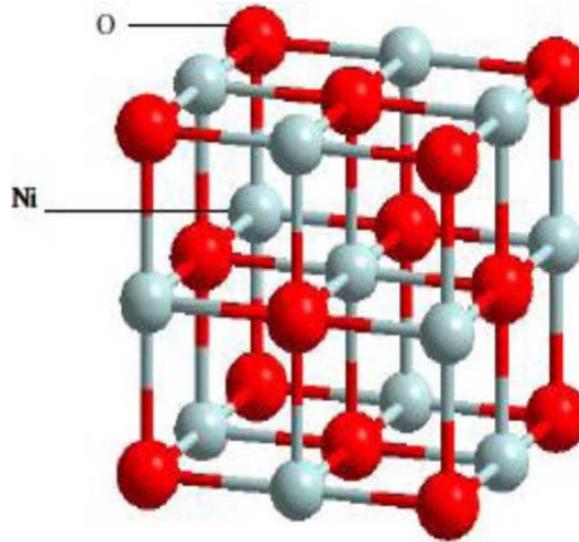
## II.2.1. Propriétés générales de NiO

### II.2.1.1. Propriétés cristallographiques et structurales

La structure cristallographique d'oxyde de nickel est représentée sur la figure III.2 Ce composé se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl [30].

Son paramètre cristallin est de l'ordre de  $a = 4,177 \text{ \AA}$  et sa densité volumique est  $6.72 \text{ g/cm}^3$  [31]. Cette structure cubique est composée de deux sous réseaux similaires A et B de telle sorte que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et inversement.

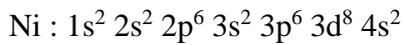
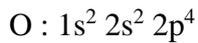
Le sous réseau de l'anion ( $O^{2-}$ ) et le sous réseau de cation ( $Ni^{+2}$ ) ont une structure CFC. Les rayons ioniques :  $R(Ni^{+2})=0,72 \text{ \AA}$  et  $R(O^{2-})=1,40 \text{ \AA}$  [32]. Le plan (100) est un plan mixte qui est composé de 50% de nickel et de 50% d'oxygène. Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire (non stable) par contre la face (100) est une face non polaire (stable) [32,33]. La distance inter-réticulaire entre deux plans de nature différente est  $0,120 \text{ nm}$  et elle est presque le double entre deux plans de même nature [29, 33,34].



**Figure II.2 :** Structure cfc de l'oxyde de nickel [32, 33,34]

### II.2.1.2. Propriétés électroniques

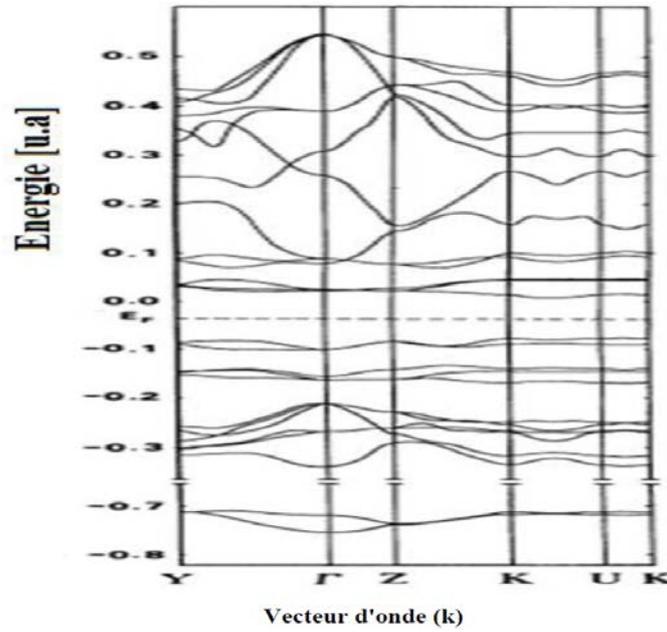
Les structures électroniques de l'oxygène et du nickel constituant le semi-conducteur NiO sont :



La structure de bande de NiO est représentée sur la (figure II.3).

L'oxyde de nickel est parmi les métaux de transition. La propriété magnétique de ce composé est due à l'existence de la bande d. La bande d peut contenir n totale de 10 électrons et sa largeur est de l'ordre de 5 eV. Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4S [35].

Les bandes d majoritaire et minoritaire se recouvrent à cause de la faiblesse de l'échange intra-atomique. 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 minoritaires ( $\approx 0,4$  eV) et se révèle d'une importance essentielle pour expliquer le comportement Semi-conducteur de NiO [36].



**Figure II.3 :** Structure de bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie [33,35]

### II.2.1.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p [30,37]. 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 [38].

On présente sur le tableau suivant des résultats expérimentaux concernant les propriétés électriques de NiO [30]. Le film de NiO sous sa forme stœchiométrique (NiO) est un isolant avec une très forte résistivité à la température ambiante.

**Tableau II.1 :** Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [32, 37, 39,40]

Conductivité $\sigma (\Omega\text{cm})^{-1}$	0.1-1[37], $\leq 10$ [39]
Mobilité $\mu (\text{cm}^2/\text{V.s})$	0.1-1 [40]
Densités électroniques $N (\text{cm}^3)$	1018 - 1019 [40]
Energie de bande interdite $E_g (\text{eV})$	3.5 - 4 [32]
Constante diélectrique $\epsilon (\text{F/m})$	11.9 [32]

### II.2.1.4. Propriétés optiques

Comme nous avons dit précédemment l'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le visible et dans le cas général ce composé possède un gap direct de 3,6 à 4 eV [28]. La transmittance varie entre 40% - 80% et l'indice de réfraction est de l'ordre de 2.33 [38].

On donne sur le tableau II.2 des résultats du gap optique de NiO obtenus par des études expérimentales par la méthode spray à partir des différentes conditions (solution précurseur, molarité, température de substrat) [30].

**Tableau II.2 : Résultats expérimentaux des films NiO élaborés dans différentes conditions** [30]

<b>M (Mol/L), T<sub>s</sub> (°C)</b>	<b>Solution précurseur</b>	<b>D (nm)</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>
<b>M=0.05, T<sub>s</sub>=350</b>	NiCl <sub>2</sub>	28	3.50 [41]
<b>M=0.1, T<sub>s</sub>=300</b>	NiCl <sub>2</sub>	28	3.54 [37]
<b>M=0.1, T<sub>s</sub>=300</b>	NiCl <sub>2</sub>	30	3.80 [42]
<b>M=0.2, T<sub>s</sub>=400</b>	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	25	3.61 [43]

### II.2.2. Défauts dans le NiO

Dans les solides cristallins, il existe toujours des défauts (non parfaits). Ces défauts influent fortement sur les propriétés optiques et électriques des couches minces. Il est à noter que l'existence des défauts dépend de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration du matériau. D'autres parts, la concentration d'un type de défauts dans un cristal dépend de son énergie de formation. On peut trouver les différents types de défauts suivants :

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

### II.2.3. Applications de NiO en couches minces

L'oxyde de nickel est un matériau intéressant en raison de sa stabilité chimique et thermique [44] ainsi que ce composé présente un ensemble de propriétés physiques (propriétés optiques, magnétiques,...) susceptibles de l'utiliser dans nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [37,45].

Le NiO est anti-ferromagnétique et un semi-conducteur de conductivité de type p, de large gap optique compris entre 3,6 et 4,0 eV [28].

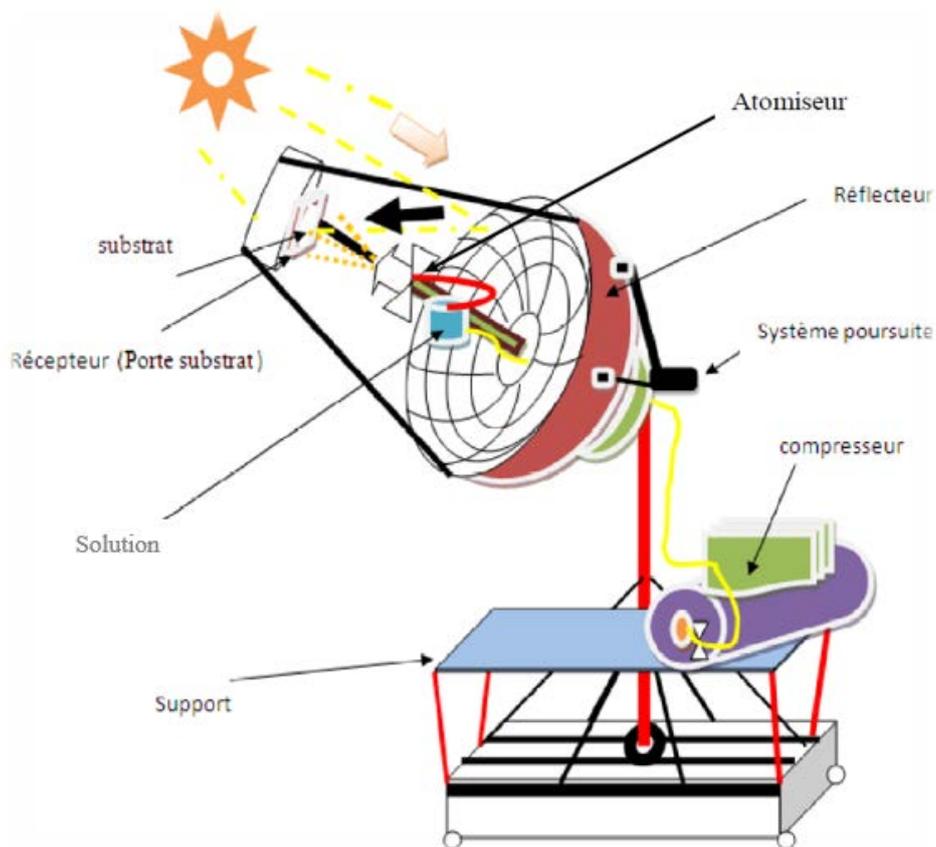
Parmi les applications des couches minces de NiO nous citons que ce matériau est utilisé comme anode dans les piles à combustible à l'oxygène [29,46], comme matière active dans des capteurs chimiques de gaz [33,47]. De plus on trouve l'application de ce composé dans d'autres

dispositifs optoélectroniques (éléments pour l'affichage des informations, miroirs de réflexion variables,...) [29,33].

## II.3. La technique d'élaboration utilisée : Technique de Spray

### II.3.1. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au Hall technologique du département de génie mécanique de l'Université d'ElOued. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde métallique. Le schéma du système de dépôt conçu et réalisé est montré sur la figure II.4.



**Figure II.4 :** Dispositif de déposition des couches minces par la technique de Spray [48]

### II.3.2. Description des éléments du dispositif

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du dispositif sont :

- ❖ **Un réflecteur** : C'est une parabole de récepteur satellitaire couverte par une centaine de petites surfaces de miroirs qui couvrent la surface intérieure du réflecteur. Les miroirs devraient avoir leurs côté brillant face au soleil.
- ❖ **Un porte-substrat** : c'est un plateau de longueur de 15cm, chauffé par énergie solaire, dont la température peut être réglée manuellement en utilisant un multimètre de type (VCA61A – LCD).

Cette température peut être variée et augmente jusqu'à 500°C.

- ❖ **Atomiseur (aérosol)** : C'est un élément qui transforme la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- ❖ **Compresseur d'air** : C'est un appareil qui fournit la pression à l'atomiseur afin de le fonctionner.

### II.3.3. Instrumentations de mesure de température du four

Nous avons utilisé un multimètre digital (VCA61A) dont les caractéristiques sont les suivantes (figure. II.5) :

- Model VCA61A – LCD 10fct,
- Plage de fonctionnement K. 0 – 1300 °c,
- Alimentation ; une seule batterie (9 V).



**Figure II.5** : Photo du Multimètre digital utilisé (VCA61A – LCD)

### II.3.4. Conditions expérimentales

Le fonctionnement idéal du four est lorsque le rayonnement solaire soit parallèle à son axe du foyer. Nous avons période où ce que notre dispositif soit dans un environnement à ciel clair, dans effet d'ombres.

### II.3.4.1. Réglage du four

Le four est orienté face au soleil. A l'aide d'un système de poursuite commandé. Il est redirigé vers la position du soleil depuis son lever. Les rayons solaires sont réfléchis au foyer du paraboloïde formant ainsi la tache solaire qui devrait apparaître en face avant de la plaque à chauffer.

### II.3.4.2. Emplacement de multimètre

Pour mesurer la température atteinte sur les surfaces du four, la sonde de multimètre est placée sur la surface de récepteur (La figure II.6) :



**Figure II.6 :** Position de la sonde de multimètre

Dans ce travail, nous avons utilisé une solution de : Nitrate de nickel (II) hexahydraté (ou dinitrate de nickel hexahydraté  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) soluté dans l'eau distillée.

## II.4. Expérimentation

### II.4.1. Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface de  $(7.6 \times 2.6) \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films et s'adapte bien pour sa transparence et son coefficient de dilatation théorique important donnant une bonne adhérence des couches déposées.

Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) subit un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ( $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une

minimisation des contraintes. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{NiO}} = 7,93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [29] et aussi pour des raisons économiques.

#### II.4.2. Préparation des substrats

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

Pour effectuer une étude opto-électrique des couches minces de NiO, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage des substrats dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

#### II.4.3. Préparation des solutions

Dans ce travail, le dinitrate de nickel hexahydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est utilisé comme matériau source que nous avons dissous dans l'eau distillée avec des différentes concentrations ; 0.05, 0.1 et 0.15 mol/l.



**Figure II.7 :** *Dinitrate de nickel hexahydraté* [53]

#### II.4.4. Propriétés générales de nitrate de nickel (II) hexahydraté

Dans cette partie, on donne quelques propriétés physiques et chimiques de nitrate de nickel (II) hexahydraté

**Tableau II.3 :** *Quelques propriétés physiques et chimiques de dinitrate de nickel hexahydraté* [53]

Apparence	Solide de couleur verte
Odeur	sans odeur
La formule moléculaire	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire moléculaire	290,79 g/mol
Densité	2,05 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	56,70 °C
Point d'ébullition	136,70 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau et dans le méthanol

Le dinitrate de nickel hexahydraté est préparé par la réaction d'oxyde de nickel avec de l'acide nitrique :



#### II.4.5. Dépôt des couches

Le principe de la méthode de spray pyrolyse consiste à pulvériser mécaniquement une solution de précurseurs chimiques ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans notre cas qui sont facilement soluble dans l'eau distillée) sur des substrats en verre disposés sur un porte-substrat chauffé.

Le but de notre travail est d'étudier l'influence de concentration (0.05, 0.1 et 0.15 mol/l) de solution sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de NiO.

Les différentes couches ont été élaborées sur substrats en verre chauffés à température de 450 °C. La distance entre le bec du pulvérisateur et le substrat est de l'ordre de 10 cm. La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente selon plusieurs étapes :

On place le substrat au-dessus d'un porte-substrat au foyer du four solaire. Pour éviter le choc thermique des substrats. Le porte-substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts.

Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe la pression de compresseur donc le débit de la solution pulvérisation. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse le substrat se refroidir au-dessus du porte-substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère notre échantillon.

## II.5. Les paramètres modulables

Afin d'obtenir des couches minces reproductibles et ayant une bonne adhérence, il faut entamer une étude des différents paramètres agissant directement sur le dépôt de la couche mince. La mise au point des différents paramètres de dépôt a nécessité plusieurs essais.

La méthode Spray est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, la concentration de la solution, les propriétés du précurseur, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat.

Néanmoins la concentration molaire de solution (la molarité) reste le principal paramètre influant sur la qualité de la couche.

- **Molarité** : Comme toute réaction chimique, la molarité de la solution est sensible à sa solubilité et son stœchiométrie. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus.

### II.5.1. Définition de la concentration molaire

La concentration molaire ou molarité, ou parfois taux molaire, d'une espèce chimique est sa quantité rapportée au volume total du mélange qui contient cette espèce. Elle est exprimée en moles par unité de volume [54].

Cette notion est essentiellement utilisée pour des espèces en solution. La concentration molaire d'un soluté **X** est notée  $c_x$  ou **[X]**. Elle est définie par le rapport de la quantité  $n_x$  de soluté au volume **V** de solution :

$$\text{Concentration molaire : } c_x = [X] = \frac{n_x}{V}$$

**Unité de mesure :** dans les unités dérivées du Système International, la concentration molaire s'exprime en moles par mètre cube ( $\text{mol/m}^3$  ou  $\text{mol.m}^{-3}$ ), mais on utilise plus couramment les moles par litre ( $\text{mol/l}$  ou  $\text{mol.l}^{-1}$ ) :  $1 \text{ mol/l} = 1\,000 \text{ mol/m}^3$ .

L'unité mol/l est souvent abrégée en M

Dans notre étude, nous avons choisi la gamme des concentrations de 0.05 mol/l, 0.1 mol/l et 0.15 mol/l.

## II.6. Problèmes rencontrés

Les problèmes rencontrés lors de la réalisation du prototype de concentrateur parabolique se résument comme suit :

- Le problème de relevé de la température car sa valeur varie rapidement sous l'influence de la vitesse du vent.
- Le problème de fixation de sonde de Multimètre et le système de pulvérisation (atomiseur) en face de porte-substrat de verre.
- Le problème de pulvérisation de solution sur les substrats d'une façon homogène.

## II.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques des couches minces de NiO. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons rappelé le principe de dépôt par Spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire.

**CHAPITRE III**  
**TECHNIQUES DE**  
**CARACTERISATION DES**  
**COUCHES MINCES**

## Chapitre III : Techniques de caractérisation des couches minces

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces élaborées de NiO (1.DRX, 2.Spectroscopie UV-visible, 3.Technique de quatre points ...).

### III.2. Techniques de caractérisation

Dans les paragraphes suivants nous avons exposé les différentes techniques utilisées pour caractériser et mesurer les propriétés structurales, électriques et optiques.

#### III.2.1. Caractérisation Structurale : Diffraction de rayons X (DRX)

Généralement, l'étude par la diffraction des rayons X nous permet de préciser la structure du matériau (cristallin ou amorphe). Si le matériau est cristallin on peut déterminer d'autres paramètres importants tels que les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, les paramètres de maille et la taille approximative des cristallites.

##### III.2.1.1. Principe de l'analyse par DRX

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau Poly-cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux (figure III.1).

La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

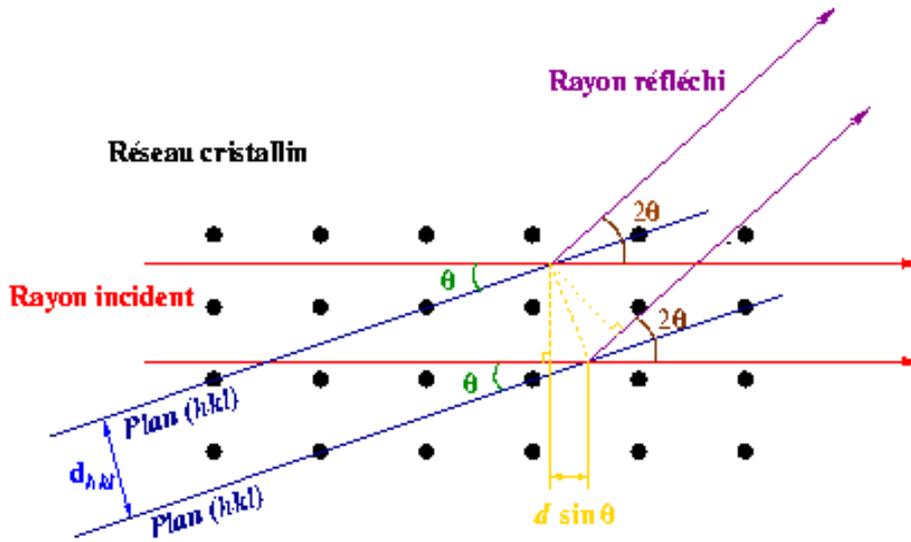
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

$d_{hkl}$  : est la distance inter-réticulaire, c'est à dire distance entre deux plans cristallographiques,

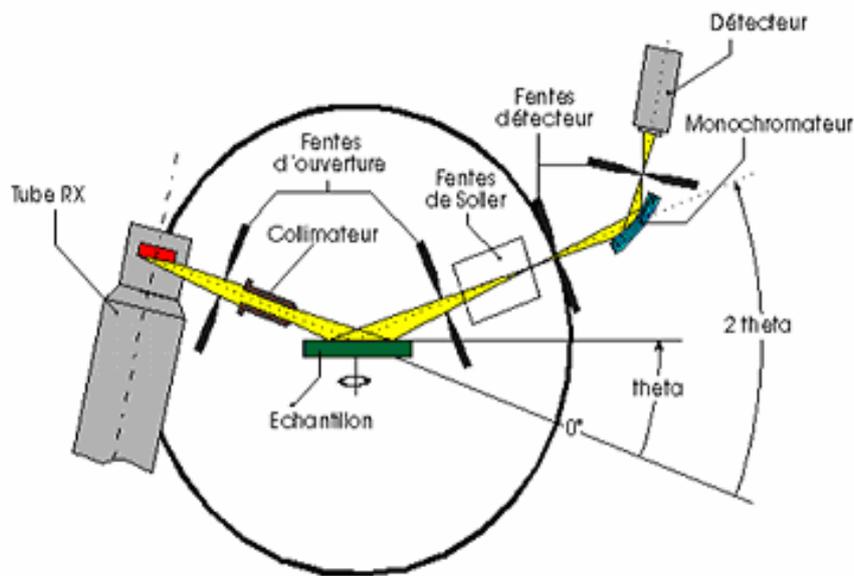
$\theta$  : l'angle d'incidence et donc l'angle de réflexion par rapport à ces plans,

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

$n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier).



**Figure III.1 :** Schéma simple représente la famille de plans cristallins en condition de Bragg [55]



**Figure III.2 :** Figure montre le principe général de la diffraction des rayons X [55]

Dans le diffractomètre, les rayons X ont été produits à partir d’une source de radiation  $CuK\alpha$ , ayant une longueur d’onde égale à  $1,540593 \text{ \AA}$ .

Nous avons basé sur la fiche JCPDS N° 47-1049 (Tableau III.1), pour identifier les différents pics de diffraction mesurés de nos couches minces.

Tableau III.1 : Fiche JCPDS N° 47-1049, de NiO [29]

47-1049		Wavelength= 1.54184				
<b>NiO</b>		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Int</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>Nickel Oxide</b>		37.280	61	1	1	1
		43.313	100	2	0	0
		62.936	35	2	2	0
<b>Bunsenite, syn</b>		75.488	13	3	1	1
		79.486	8	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		95.160	4	4	0	0
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/leor.: 6.15		107.118	3	3	3	1
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)		111.257	7	4	2	0
Sys.: Cubic		S.G.: Fm3m (225)				
a: 4.1771(8)	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 6.808		Dm: SS/FOM: F $\beta$ = 259(.0039 . 8)				
$\omega$ :	$\eta\omega\beta$ : 2.27	$\epsilon\gamma$ :	Sign: 2V:			
Ref: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964)						
Color: Green						
Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation. CAS #: 1313-99-1. Sample annealed for 72 hours at 1100 C. Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%. Validated by calculated pattern. Cl Na type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4-835. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 72.88.						



III.2.1.2. Détermination des paramètres cristallins

Pour calculer le paramètre cristallin (paramètre de maille « a ») des couches minces de NiO on a utilisé la relation reliant la distance inter-réticulaire des plans (hkl) au paramètre cristallographique [30] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \tag{III.2}$$

III.2.1.3. Détermination de taille des cristallites

En ce qui concerne l'estimation de la taille des cristallites de différents échantillons à partir des spectres des diffractions, nous avons utilisé la formule de Scherrer [56,57] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{III.3}$$

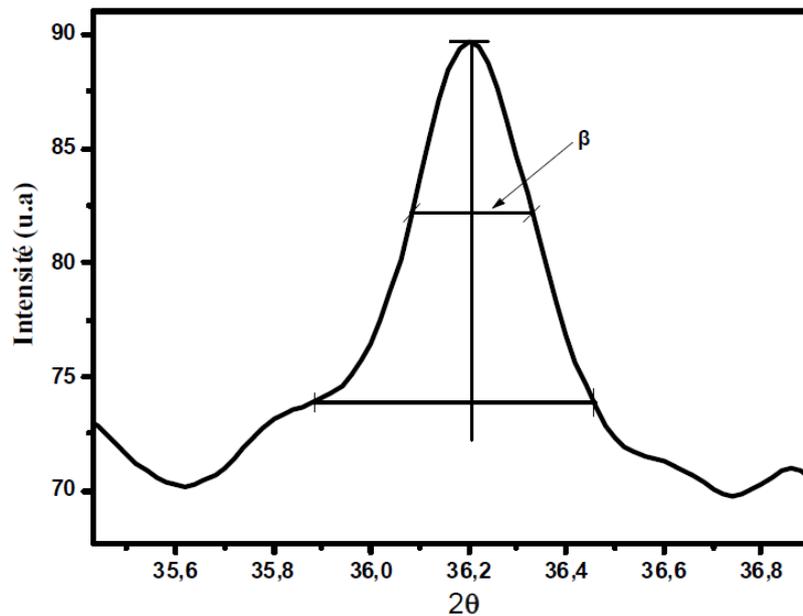
Où les paramètres :

$D$  : la taille des cristallites,

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

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, exprimée en radian (figure III.3),

$\theta$  : l'angle de diffraction.



**Figure III.3 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X) [57]

### III.2.2. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre des paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructive et n'exigent pas la réaction, de contacts ohmiques.

On distingue deux types de méthodes optiques :

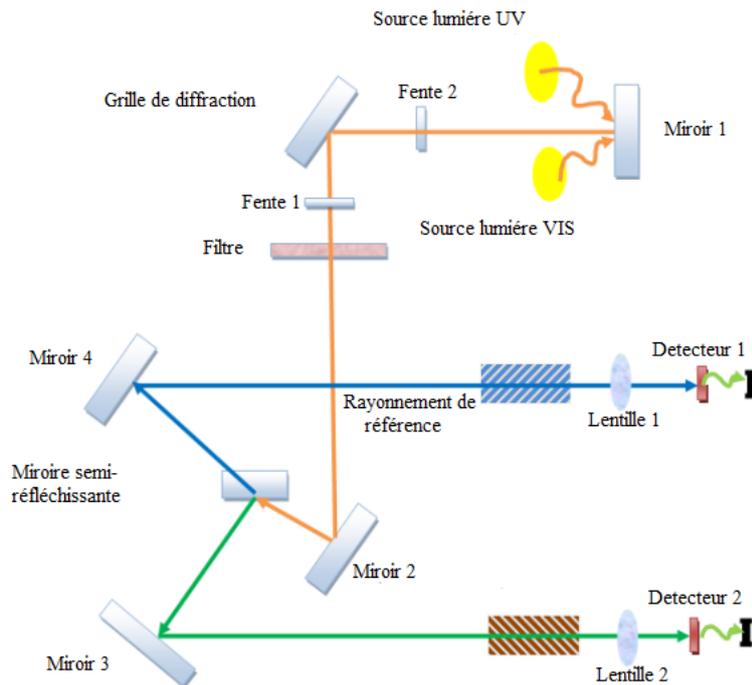
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telles que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques

permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

### III.2.2.1. Spectroscopie UV- visible

L'étude des propriétés optiques (transmittance, gap d'énergie,...) est nécessaire pour la caractérisation des couches minces. L'oxyde de nickel présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications.

Dans ce travail, quelques paramètres des propriétés optiques des couches minces (la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach) ont été déterminés en exploitant des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. En effet, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible (SHUMATZU 1800) [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 ( $\lambda = 300-900$  nm). Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la figure III.4.



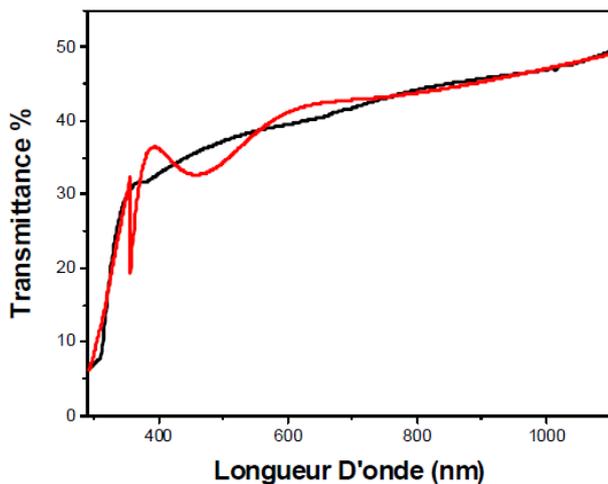
**Figure III.4 :** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [58]



**Figure III.5 :** Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible utilisé (Université Echahid Hamma Lakhdar, El-Oued)

### III.2.2.2. Mesure de l'épaisseur des couches minces

L'épaisseur des couches minces a été déterminé à partir de spectre de la transmittance, à l'aide d'un logiciel de "Fit" [29] qui permet de varier un certain nombre de paramètres, tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction et le gap optique et d'utiliser la méthode des moindres carrés pour ajuster une courbe de transmittance simulée à celle mesurée. La figure III.6 est un exemple de la détermination de l'épaisseur de la couche mince.



Paramètre	Valeur
Epaisseur (nm)	330
Indice ( $n_{\infty}$ )	1.90756
$\lambda_{Eg}$ (nm)	333

**Figure III.6 :** Calcul de l'épaisseur à partir de spectre de la transmittance (Couche élaborée à 2.5 min) [59]

Il est à noter qu'on peut calculer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences (couche déposée à 5 min). Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission [59].

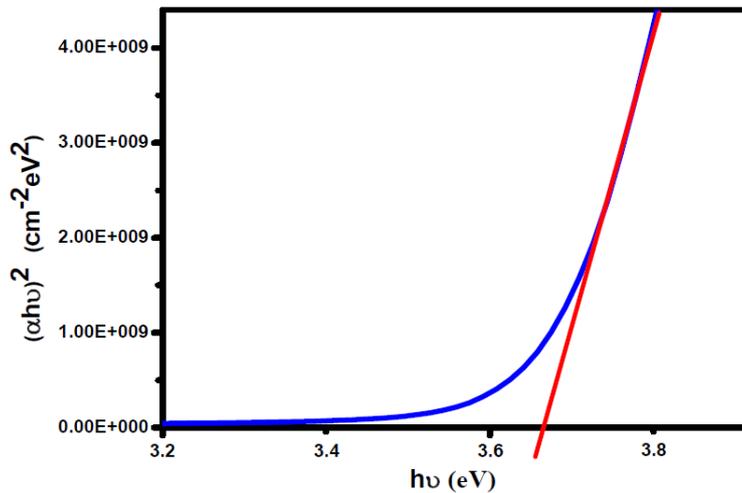
### III.2.2.3. Détermination du gap optique

Le matériau NiO possède un gap direct. Par conséquent, l'expression du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction du gap optique ( $E_g$ ) et de l'énergie ( $h\nu$ ) des photons s'écrit sous la forme (équation de Tauc) [58] :

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

Où : A est une constante,  $E_g$  est la largeur de la bande interdite (ou gap optique exprimé en eV) et  $h\nu$  est l'énergie d'un photon en eV  $\left(h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}\right)$

La valeur du gap optique est déterminée en extrapolant à  $\alpha^2 = 0$  la droite donnant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure III.7).



I.1.1.

**Figure III.7 :** Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO [58]

### III.2.2.4. Détermination de l'énergie d'Urbach

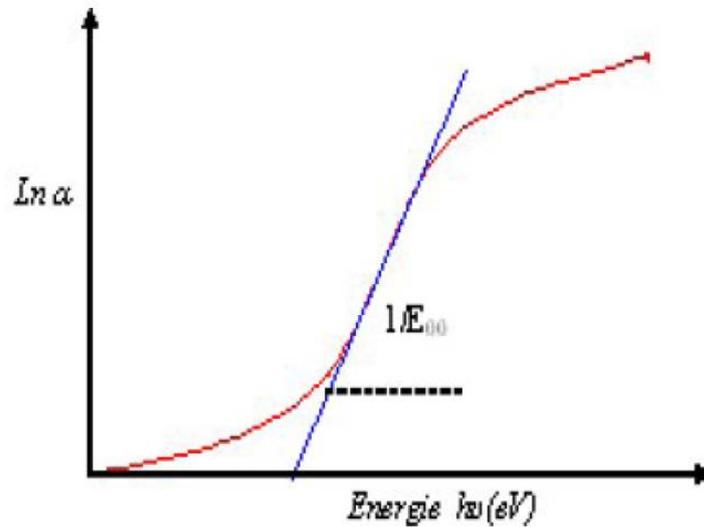
Dans le domaine d'étude des propriétés optiques, nous avons calculé l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) pour déterminer l'état de désordre du matériau. En effet, le coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach, est donné par la relation [60,61] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{III.5})$$

On peut aussi écrire :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \quad (\text{III.6})$$

Par conséquent, la valeur du paramètre  $E_u$  est déterminée à partir du traçage de  $\ln \alpha$  en fonction de  $hv$  (figure III.8).



**Figure III.8 :** Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $hv$  pour une couche mince de NiO [60]

### III.2.3. Caractérisation électrique

Pour connaître directement la résistance surfacique  $R_s$ , nous avons employé un dispositif quatre points, modèle KEITHELY SRM 2400 figure III.9.a. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure III.9.b. Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures. La tension  $U$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance "a" entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince ( $d$ ), i.e.  $d \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

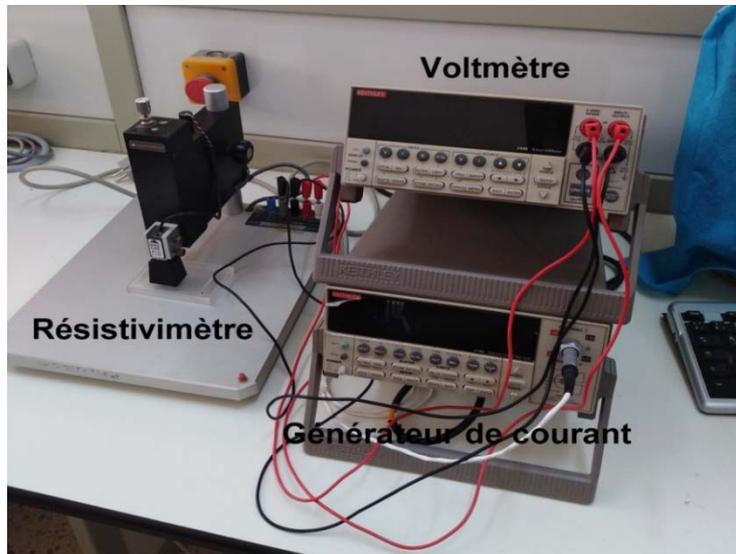
$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{III.7})$$

Où :  $\rho$  : la résistivité de la couche et  $d$  : l'épaisseur.

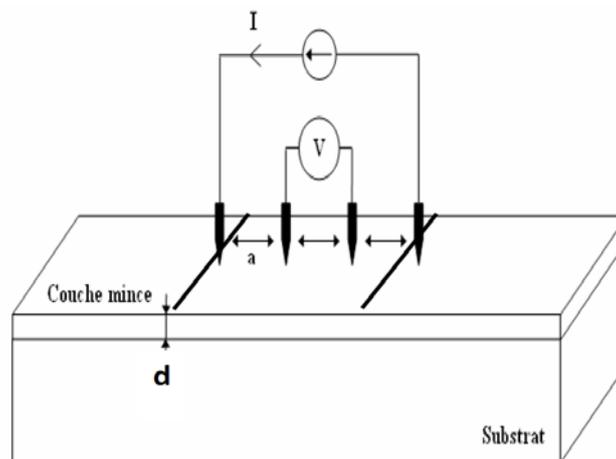
Le rapport caractérisant la couche se note  $R_s$  et s'exprime en  $\Omega$ . A un coefficient  $K$  prêt,  $R$  est le rapport entre la tension  $U$  et le courant  $I$ . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $K$  vaut  $(\ln 2/\pi)$ .

D'après la relation (III.7), nous avons la formule (III.8) pour déduire la résistivité de la mesure quatre points en connaissant l'épaisseur  $d$  de la couche mince :

$$\rho = \left( \frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) d = R_s d \tag{III.8}$$



**Figure III.9.a :** Montage expérimental de la technique des quatre points utilisée (Université Mohamed Khider, Biskra)



**Figure III.9.b :** Schéma d'un dispositif quatre points [48]

### III.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces élaborées de NiO.

**CHAPITRE IV**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

## Chapitre IV : Résultats et discussion

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, des couches minces de NiO ont été préparées à partir d'une solution de nitrate de nickel hexahydraté [Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O]. Le précurseur a été dissous dans de l'eau bi-distillée en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) en tant que stabilisateur. La concentration en précurseur, qui servait comme solution de départ, a été varié entre 0,05 et 0,15 M. La solution résultante a été agitée à la température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une demi-heure pour donner une solution claire et transparente. Le mélange obtenu a été utilisé comme solution mère pour spray pyrolyse. Des lames de verre microscopiques (Réf 7105 de dimensions 25.4 × 76.2 × 1,1 mm<sup>3</sup>) ont été utilisées comme substrats, ces dernières ont été nettoyées par l'alcool dans un bain à ultrasons et eau distillée puis séchées avec l'air sec. Ces substrats a été chauffé entre 450 et 500°C à l'aide d'un four solaire, la distance bec-substrat a été maintenue à 10 cm, le débit de pulvérisation était de 0.25 ml / min. Différentes solutions concentrées de volume fixe (10 ml) ont été pulvérisées séparément sur les substrats de verre chauffés, conduisant à des films minces de NiO non dopés. Après la déposition, les échantillons ont été laissés refroidir jusqu'à la température ambiante [62].

### IV.2. Résultats et discussion

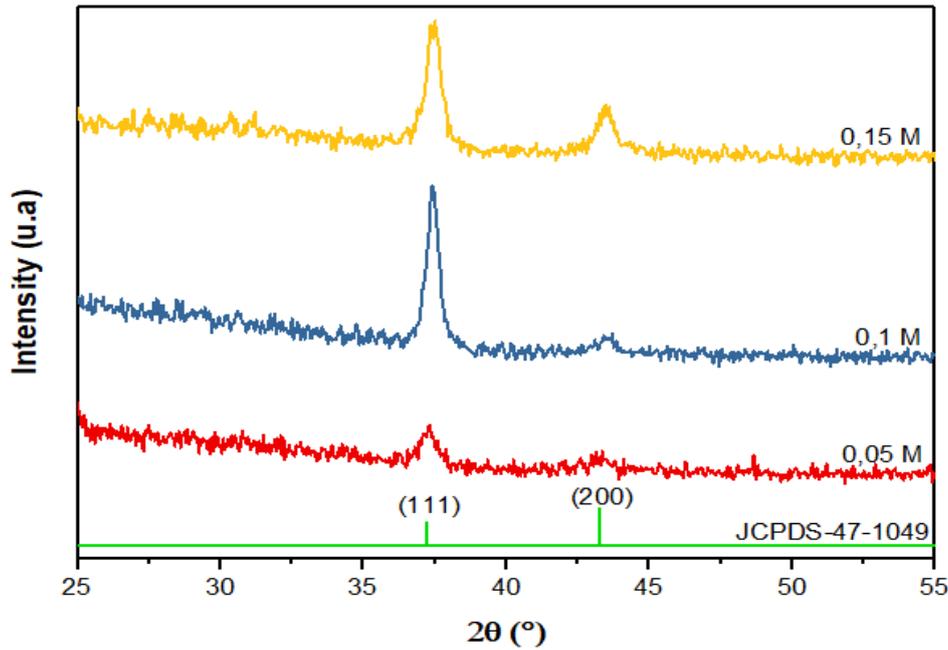
Les caractérisations structurales ont été effectuées par la diffraction des rayons X (XRD) avec un diffractomètre X (BRUKER-AXS de type D8) équipé par une source de radiation CuK $\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à 1,540593 Å alors que la plage de balayage de (2 $\theta$ ) était entre 25 et 55°.

La transmittance optique des couches minces déposées a été mesurée dans la plage de 300 à 900 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (SHUMATZU 1800).

Pour confirmer la conductivité et sa variation avec la concentration en précurseur, effet Seebeck et la sonde à quatre points ont été traités sur des feuilles de 2 × 1 cm<sup>2</sup> pour tous les échantillons.

#### IV.2.1. Propriétés structurales

Des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de NiO élaborées par spray pyrolyse ont été enregistrés pour différentes concentrations de précurseur, soit 0.05, 0.1 et 0.15 M, et illustrés dans la figure IV.1.



**Figure IV.1 :** Diagrammes de rayons X de NiO. Films minces préparés à 450 °C avec différentes concentrations de précurseurs

On observe une cristallisation claire de la couche mince qui déposée avec 0,05 M. Les diagrammes XRD montrent que un seul pic apparaît à  $2\theta = 37,25^\circ$ , ce qui est attribué au pic de diffraction (111) et clairement indique que la phase NiO existe sous sa structure cubique à faces centrées (fcc), ce qui est en bon accord avec les normes Comité Conjoint de Diffraction des Poudres (numéro de carte JCPDS 47-1049). À partir des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX), en ce qui concerne la détection limite, aucun autre pic d'impureté n'a été détecté. Le film mince visible, déposé à 0,1 M, présente un pic de diffraction plus élevé et plus net (111), indiquant une amélioration de la cristallisation de ce film par rapport aux autres couches déposées à des concentrations plus faibles. Il est intéressant de noter que des autres pics apparaissent en (200) dans les couches lorsque la concentration molaire de la solution dépasse 0,05 M. Pour obtenir davantage des informations structurales, différents paramètres structuraux tels que les paramètres de maille  $a$ , l'espacement inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , la taille des grains  $D$ , la déformation moyenne  $\varepsilon$  et la densité de dislocation  $\delta$  des couches minces de NiO revêtues sur différentes concentrations de précurseurs ont été calculés.

Dans le cas d'une structure cubique, le paramètre de maille  $a$  pour NiO est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{IV.1})$$

Où  $hkl$  sont des indices de Miller et  $d_{hkl}$  est l'espaceur inter-réticulaire donné par la loi de Bragg [64]:

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

Où  $n$  est l'ordre de diffraction pris égal à l'unité (premier ordre),  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement ( $\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$ ) pour le rayonnement CuK $\alpha$  et  $\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg du pic en radian. La taille de grain  $D$  des films a été calculée pour le plan (111) en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{IV.3})$$

Où  $\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) correspondant à l'angle de diffraction  $\theta$  et  $\lambda$  est la longueur d'onde de rayons X du rayonnement incident ( $1.540593 \text{ \AA}$ ).

La contrainte moyenne  $\varepsilon$  dans les couches minces de NiO peut estimer via la formule :

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} * 100\% \quad (\text{IV.4})$$

Où  $a$  et  $a_0$  sont les paramètres de maille des couches minces de NiO et le paramètre de maille standard du matériau en vrac ( $a_0 = 4.1769 \text{ \AA}$ ) selon la carte standard (JCPDS, numéro 47-1049)

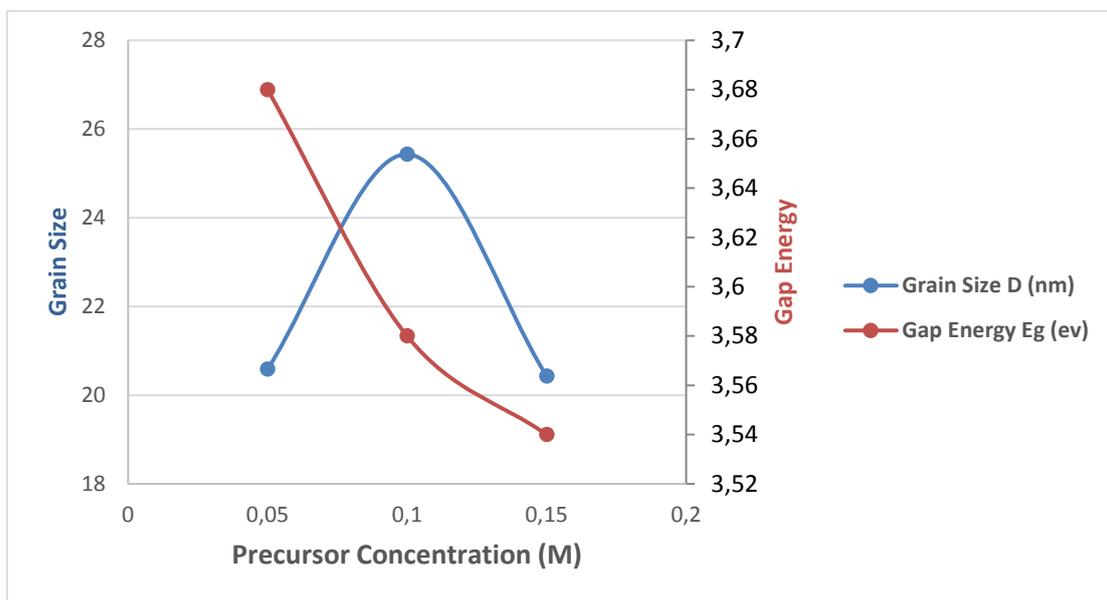
La densité de dislocation  $\delta$ , définie comme la ligne de dislocation par unité de volume, a été calculée à l'aide de la relation suivante [65] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{IV.5})$$

**Tableau IV.1:** Valeurs d'angle de Bragg  $2\theta$ , l'espaceur inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , paramètre de maille  $a$ , la largeur totale à mi-hauteur  $\beta$ , la taille du grain  $D$ , la déformation moyenne  $E$  et la densité de dislocation  $\delta$  déduite du pic (111) de couche mince de NiO préparé à  $450^\circ\text{C}$  avec différentes concentrations de précurseurs

Concentration en précurseur	$2\theta$ (deg)	$d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ )	Paramètre de maille $a$ ( $\text{\AA}$ )	$\beta$ (deg)	$D$ (nm)	$E$ (%)	$\delta \times 10^{15}$ (lines/m $^2$ )
<b>0.05 M</b>	37.2555	2.41357	4.18042	0.4251	20.59	0.084	2.571
<b>0.1 M</b>	37.4296	2.40274	4.16166	0.3444	25.43	-0.364	1.686
<b>0.15 M</b>	37.4445	2.40182	4.16007	0.4330	20.23	-0.402	2.664

Le tableau IV.1 résume la variation de différents paramètres structuraux des couches minces élaborées de NiO avec différentes concentrations de précurseurs. La figure IV.2 indique la variation de taille des grains le long du plan (111) en fonction de la concentration en précurseur. Comme on peut voir sur cette figure lorsque la concentration en précurseur couvre une moyenne de 0,05–0,15 M, les tailles des grains des couches minces étaient d'environ 20,59, 25,43 et 20,23 nm pour les échantillons déposés avec 0,05 M, 0,1 et 0,15 M, respectivement. La couche préparée à une concentration de 0,1 M présente la valeur la plus élevée de taille de grain (25,43 nm), révélant la nanostructure du produit. L'augmentation de la taille des grains indique une diminution des défauts du réseau, ce qui réduit la déformation interne et la densité de dislocation.



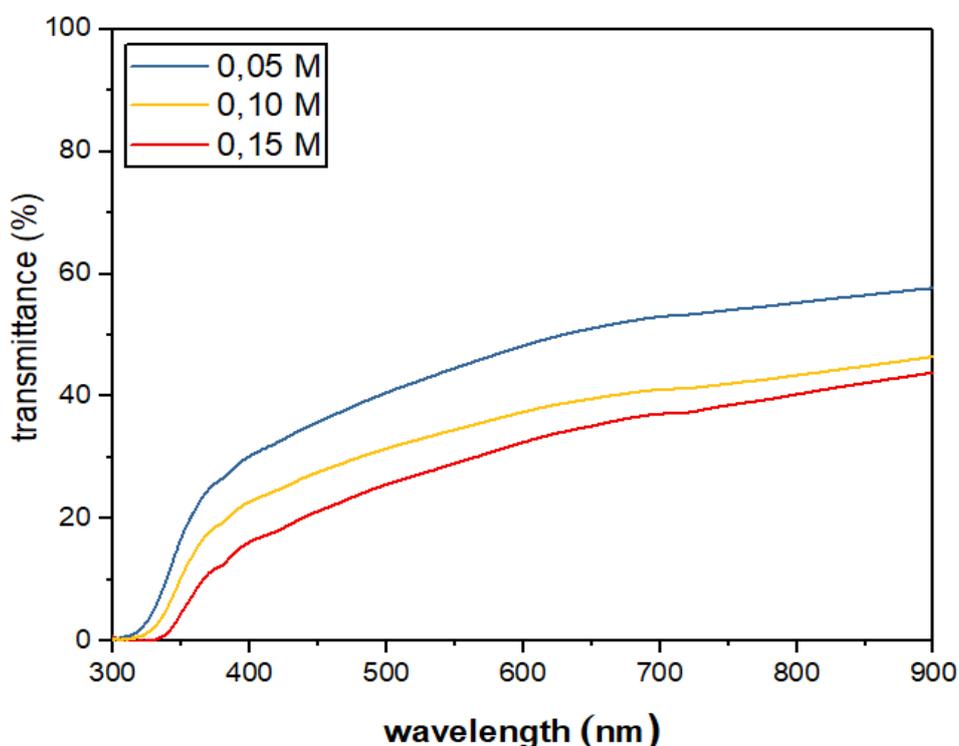
**Figure IV.2 :** Variations de la taille des grains et de la bande interdite ( $E_g$ ) des couches minces de NiO en fonction de la concentration en précurseur préparée à 450°C

#### IV.2.2. Propriétés optiques

La figure IV.3 montre les spectres de transmittance optique enregistrés dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 900 nm. Pour toutes les couches minces préparées à différentes concentrations de précurseur, les spectres montrent deux régions :

La première à une longueur d'onde supérieure à 500 nm, montrant pratiquement une transmission moyenne entre 37 et 52,5% et révélant une diminution avec l'augmentation de concentration de précurseur et, en fonction de l'épaisseur de couche calculée ( $t$ ), la transparence a été trouvée dépendante de l'épaisseur des échantillons comme indiqué dans le tableau IV.2.

La deuxième région a une longueur d'onde inférieure à 500 nm pour laquelle la transparence diminue rapidement pour tous les échantillons présentant l'absorption fondamentale en début due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.



**Figure IV.3 :** Spectres de transmission des couches minces de NiO en fonction de concentration en précurseur

**Tableau IV.2 :** Valeurs d'épaisseur  $t$ , de transmittance moyenne, d'énergie de bande interdite optique et d'énergie d'Urbach  $E_u$  des couches minces de NiO préparées à 450 °C avec différentes concentrations de précurseurs

Concentration en précurseur	Epaisseur (nm)	Transmittance Moyenne (%)	Gap optique $E_g$ (ev)	Energie d'Urbach $E_u$ (meV)
<b>0,05</b>	339,74	52,5	3,68	317
<b>0,10</b>	254,62	40	3,58	317
<b>0,15</b>	354,62	37	3,54	308

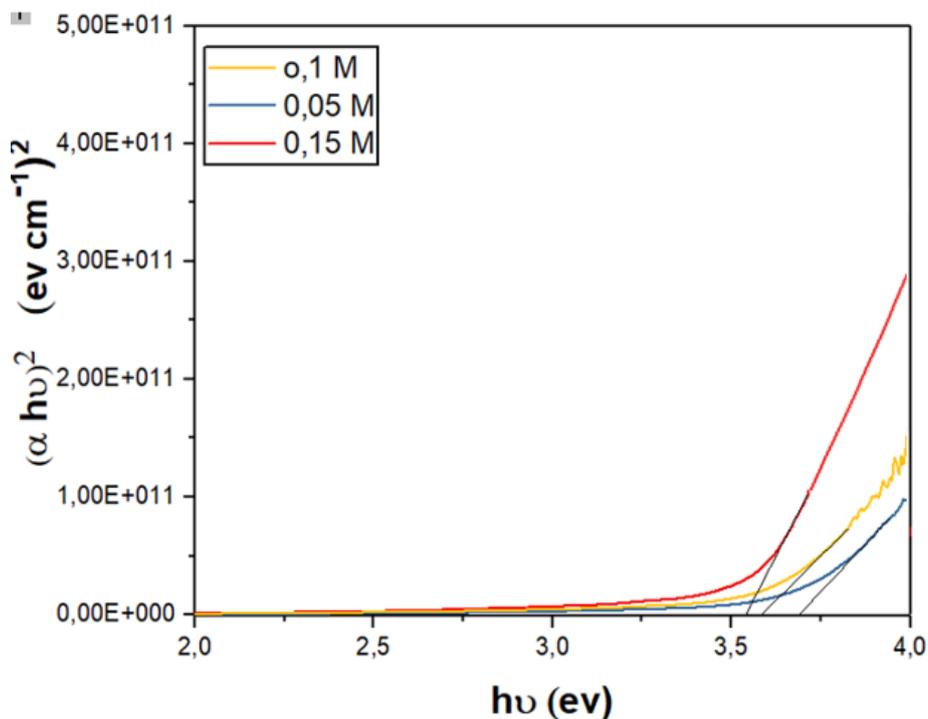
Pour plus investigation, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) des couches minces de NiO a été déterminé à partir des mesures de transmittance effectuées à l'aide de la méthode de Swanepoel [66, 67]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{IV.6})$$

Où  $t$  et  $T$  sont l'épaisseur et la transmittance de la couche, respectivement. Les valeurs de gap d'énergie dépendent en général de la structure cristalline de la couche (désordre et régularité). Aussi ( $\alpha$ ) et l'énergie photonique incidente ( $h\nu$ ) sont liés comme ils sont donnés dans l'équation de Tauc:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{IV.7})$$

Où  $A$  est une constante,  $E_g$  est la bande interdite du matériau et  $n$  est un exposant qui dépend du type de transition ;  $n = 1/2, 2, 3/2$  et  $3$  correspondent respectivement aux autorisées directe, autorisée indirecte, interdite directe et interdite indirecte. Le gap énergétique direct a été déterminé en traçant un graphique entre  $(\alpha h\nu)^2$  et  $h\nu$  et en extrapolant la droite à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , les valeurs de la bande interdite directe des différentes couches minces concentrées de NiO illustré dans la figure IV.4.



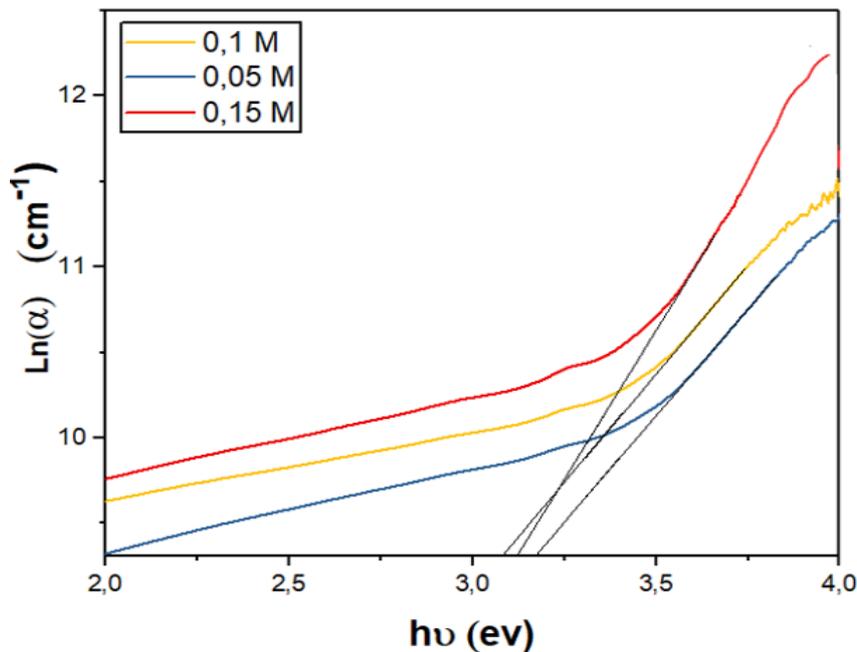
**Figure IV.4 :** Estimation du gap optique ( $E_g$ ) à partir de la relation de Tauc concernant les couches minces de NiO préparées à 450 °C avec différentes concentrations de précurseurs

Les valeurs de bande interdite calculées sont répertoriées dans le tableau IV.2. Les valeurs de bande interdite obtenues sont en bon accord avec les résultats de la littérature [68, 69]. Un désordre, appelé queue d'Urbach, lié aux états localisés disponibles de largeur dans la bande interdite optique des films minces de NiO et affectant sa structure, a été faite pour plus investigation. Cette largeur, des états localisés, est directement liée à une queue exponentielle similaire pour la densité d'états près des bords de la bande et peut être exprimée par la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{IV.7})$$

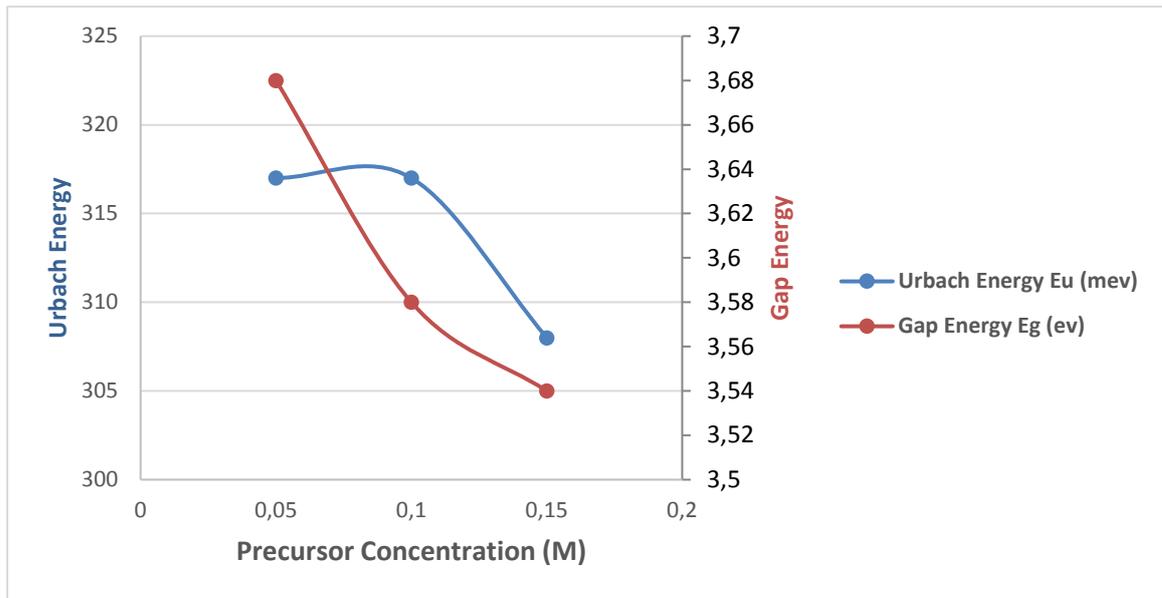
Où  $h\nu$  est l'énergie des photons,  $\alpha_0$  est constant et  $E_u$  est l'énergie d'Urbach qui fait référence à la largeur du bord d'absorption exponentielle. La figure IV.5 montre la variation de  $\ln\alpha$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour les couches. Les valeurs de  $E_u$  ont été calculées à partir de l'inverse des pentes de la droite, comme illustré dans la figure IV.5 et le tableau IV.2.

Le tableau IV.2 montre que la bande interdite d'énergie est en moyenne de 3,68 à 3,54 eV. La diminution du gap optique avec l'augmentation de concentration en précurseurs peut être attribuée à l'augmentation de désordre structurel dans les couches comme montré d'après l'analyse énergétique d'Urbach.



**Figure IV.5 :** Variation de  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour la détermination de l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de NiO préparées à 450°C pour différentes concentrations

Sur la figure IV.6 on donne une comparaison entre les variations du gap optique et d'énergie d'Urbach des couches minces en fonction de molarité. Généralement, on remarque que les deux paramètres précédents sont variés inversement avec la molarité. L'augmentation de la valeur d'énergie d'Urbach (avec la diminution de molarité) indique que la couche est à moins de défauts et donc une augmentation du gap optique et ceci nous donne une bonne transparence de la couche (figure IV.3).



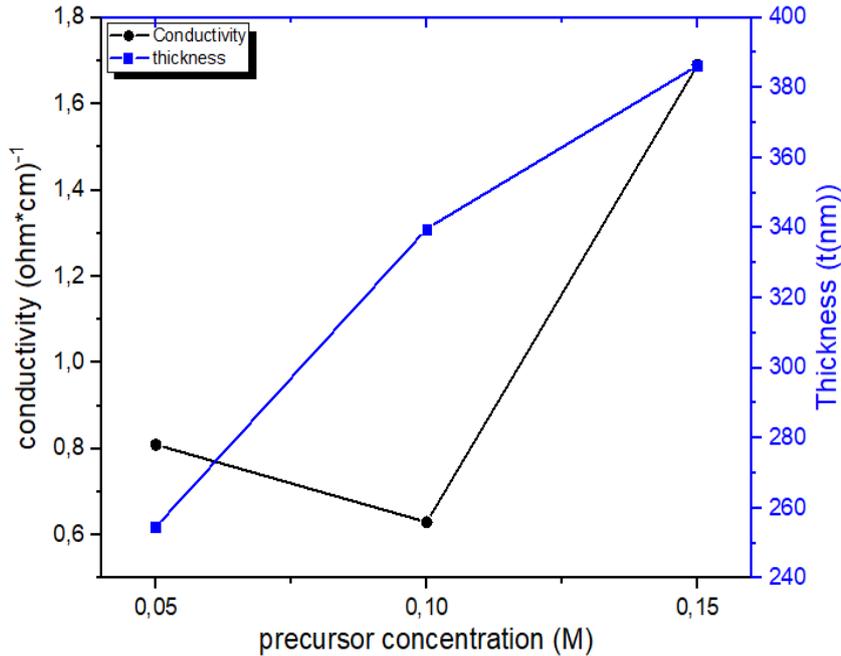
**Figure IV.6 :** Comparaison entre les valeurs des gaps optiques et celles d'énergie d'Urbach des couches minces (NiO) en fonction de molarité de solution

#### IV.2.3. Propriétés électriques

Il convient de noter que NiO est connu en tant que semi-conducteur de type p en raison des lacunes de  $\text{Ni}^{+2}$ , qui est le défaut considéré pour sa conductivité de type p [70]. L'effet Seebeck a été traité sur tous les échantillons et confirmé leur conductivité de type p. La conductivité électrique à la température ambiante ( $\sigma$ ) a été calculée à l'aide d'une sonde à quatre points.

La figure IV.7, montre l'évolution de la conductivité électrique et les épaisseurs des films de NiO en fonction de la molarité de solution. Cette courbe montre que la conductivité des échantillons diminue avec 0.1M et atteint sa valeur minimale de  $0,62 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . À partir de ce point la conductivité augmente avec l'augmentation de la molarité de solution. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la molarité peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons).

En outre, l'épaisseur du film augmente proportionnellement avec la molarité de solution.



**Figure IV.7:** Variations de la conductivité et d'épaisseur ( $t$ ) des couches minces de NiO en fonction de la concentration en précurseur préparée à  $450^{\circ}\text{C}$

### IV.3. Conclusions

Des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) non dopées ont été déposées sur des substrats de verre chauffés à l'aide du four solaire ( $450^{\circ}\text{C}$ ) en utilisant un procédé de spray pyrolyse.

Les couches minces de NiO ont été traitées avec une plage de concentrations de précurseurs de 0,05 à 0,15 M par décomposition du nitrate de nickel hexahydraté  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  dans l'eau bidistillée. Des études structurales utilisant la diffraction des rayons X (DRX) montrent quand la concentration de précurseur atteint 0,05 M, la formation de NiO sous une structure cubique avec un seul pic de diffraction dans le plan (111) à  $2\theta = 37, 25^{\circ}$ . En outre, l'intensité de pic (111) devient plus significative lorsque la concentration en précurseur atteint 0,1M, conduisant à une augmentation de la taille de cristallite de NiO près de 25,43 nm indiquant la structure nanométrique des couches.

Les spectres de transmittance montrent une diminution de transparence des films de 52 à 37% et d'énergie de bande interdite de 3,68 à 3,54 eV avec l'augmentation de concentration en précurseur alors que leur épaisseur est varié entre 254,62 et 354,62 nm.

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) de ces couches minces, ayant un caractère de type p, elle était corrélée aux épaisseurs, révélant le même comportement vis-à-vis de la concentration en précurseur quand elle dépasse 0,1M et l'inverse quand elle est moins de celle-ci.

# **CONCLUSION GENERALE**

## 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 et modes de chauffage. La variation de leurs propriétés ont été étudiées en fonction des plusieurs paramètres et conditions de dépôt pour diverses applications en industrie de l'électronique et l'optique.

Dans ce contexte, le but de ce travail est d'étudier l'influence de la concentration molaire (molarité) de solution sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de nickel par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés (450°C) à l'aide d'un four solaire et à différentes molarités (0.05 M, 0.1 M et 0.15 M), en utilisant pour la pulvérisation une solution contenant du dinitrate de nickel hexahydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) soluté dans l'eau distillée.

En ce qui concerne l'étude des propriétés structurales, nos couches minces ont été caractérisées par la diffraction de rayons X afin de déduire l'évolution de leur structure. Aussi les propriétés optoélectriques ont été utilisées en faisant appel à un appareil UV-visible et la méthode des quatre points.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure ce qui suit :

- L'analyse par diffraction de rayons X a montré que les couches minces déposées de NiO sont nanocristallins avec une structure cubique. Les cristallites de ces couches adoptent une orientation préférentielle suivant la direction (111).
- La valeur maximale de la taille des grains (25,43 nm) est atteinte dans le cas de film pulvérisé à 0.1 M avec un abaissement de l'épaisseur de la couche des films.
- La diminution de la couche de films de NiO est probablement due à une amélioration de la cristallinité des films.
- Par analyse UV-vis, les spectres de la transmittance ont montré que la transmission diminue avec l'augmentation de molarité.
- Le calcul a montré généralement que l'énergie d'Urbach varie inversement avec la molarité, et ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation de désordre dans les matériaux.
- L'énergie de bande interdite varie de 3,54 à 3,68 eV et qui est dans la gamme des valeurs données dans la littérature.

- La conductivité électrique des échantillons diminue et atteint sa valeur minimale de  $0,63 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour 0.1M, à partir de ce point la conductivité augmente avec l'augmentation de la molarité de solution.

En perspective, nous allons focaliser notre étude sur l'effet de molarité de nickel sur les propriétés des couches minces de NiO (afin de couvrir une gamme plus large) et d'autres paramètres modulables, par le chauffage solaire.

# **BIBLIOGRAPHIE**

## Bibliographie

- [1] I.Wuled Lengooro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, *Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method*, Jpn. J. Appl. Phys.37 (1998) : 288-290.
- [2] A.Hafdallah, F.Ynineb, W.Daranfed, N. Ataf et M.S. Aida, *Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique*, Nature & Technologie, 06 (2012) : 25 -27.
- [3] L. Tomasini, *Les traitements de surface sous vide*, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril (2001).
- [4] C.V. Thompson, *Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects*, J. Appl. Phys. 58 (1985): 763.
- [5] O. Daranfad, *Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique*, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2007).
- [6] H.J. Frost, C.V. Thompson, *Computer simulation of microstructural evolution in thin films*, J. Elec. Mater.17 (1988): 447.
- [7] C.V. Thompson, *Grain growth in thin films*, Mater. Sci. 20 (1990): 245-268.
- [8] S. Andrieu, *Introduction aux couches minces et réseau*. Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides-Brasov (2003).
- [9] <http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap-cm1>. ( 15 Mars 2015) .
- [10] N.Attaf, *Etude énergétique d'une décharge luminescente utilisé dans le dépôt de couches minces de a-Si : H*, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine (2003).
- [11] H.J.Michel,H.Leiste,K.D.Scheibaum,J.Halbritter. *Adsorbates and their effects on gas sensing properties of sputtered SnO2 films*, Appl.Surf.Sci.126 (1998): 57–64.
- [12] R.Ayouchi,D.Leinen,F.Martin,M .Gabas,E.Dalchiele,J.R.Ramos-Barrado, *Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis*, Thin Solid Film. 42 (2003): 68–77.
- [13] E. Defaÿ, *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystèmes*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées-lyon (1999).
- [14] A.Antony, K.V.Mirali, R.Manoj, M.K.Jayaraj, *The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films* Mater.Chem.Phys.90 (2005): 106 -110.
- [15] J. Garnier, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*, Thèse de doctorat, ENAM-0030 (2009).
- [16] I.Wuled Lengooro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, *Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method*, Jpn. J. Appl. Phys.37 (1998) : 288-290.
- [17] D. Vaufrey, *Réalisation d'OLED à Emission par la surface : Optimisation de structures ITO/ semiconducteurs organiques*, Thèse de Doctorat, UMR CNRS. (2003).

- [18] C.Mazon, J.Muci, A.Sa-Neto, A.Ortiz-Conde and F.J. Garcia, *Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration*, Conference Record of the Twenty Second IEEE,2 (1991): 1156 - 1161.
- [19] K.Okuyama, I.Wuled Lenggorro, *Preparation of nanoparticles via spray route*, Chemical Engineering Science, 58 (2003): 537-547.
- [20] R.Schroeder, *Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods*, Thèse de Doctorat, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg VA, (2001).
- [21] B.Corea-Lozano, CH.Comminellis, A.De battisti, *Preparation of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by the spray pyrolysis technique*, Journal of Applied Electrochemistry, 26(1996): 83-89.
- [22] <http://www.ushio.com/products/heater/index.htm>. (14 janvier 2015).
- [23] L.Baghriche, *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique*, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2006).
- [24] G. Huertas, *Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pou des couches minces microbatteries au lithium*, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2007).
- [25] S.Guitouni, *Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray*, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [26] K. Badeker, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1907, vol. 22, p. 749,
- [27] R L. Hoffman, *ZnO-based transparent thin-film transistor*, Appl. Phys. Lett. 82, 733 (2003).
- [28] H.L.Chen, Y.M.Lu, W.S.Hwang, 2006, Vol.498, No.1-2, pp.266-270.
- [29] L. Herissi, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques*, Thèse de doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (Algérie), 2016.
- [30] H.Benzarouk, *Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO)*, Mémoire de magister, Université d'Annaba (Algérie), (2008).
- [31] S. Perusin, *conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*, thèse de doctorat, Université Toulouse (2004).
- [32] S. Pevedic, *Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111)*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (France), 2007.
- [33] S.Kemach, *Elaboration et caractérisation de couches minces de Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O*, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tébessa (Algérie), 2014.
- [34] A. Bouzoubaa, *Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (France), 2008.
- [35] M. Belkhir, *Structures de bandes à spin polarisé par la méthode des fonctions localisées, applications à MnO et NiO*, Thèse de doctorat, Université de Metz, 1988.

- [36] M.Gerl. Jean – paul, *Traité des matériaux*, Tome 8 Presses. Polytechniques et Universitaires Romondes.
- [37] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006,90, 1381–1392.
- [38] Esteban Damian Avendanosoto, Thèse de doctorat, Acta univrsitatis up Saliensis Uppsala (2004).
- [39] R. L. Huffman, *Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices*, Thèse de Master , Université Oregon State (2002).
- [40] H. Sato, T.Minami, S.Takata,and, T.Yamada,*Thin Solid Films*. 1993 vol. 236, pp. 27–31.
- [41] L.Berkat, L.Cattin, A.Reguig, M.Regragui, J.C.Bernède, *Material Chemistry and Physics* 2005, 89, 11-20.
- [42] H.Kamel, E.K, Elmaghraby, S.A.Ali, K.Abel-Hady, *Journal of Crystal Growth*. 2004, 262, 424-434.
- [43] J.D.Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, *Applied Surface Science*. 2006, 253, 1781–1786.
- [44] H.K. Pulker, "*coating on glass* ", Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [45] N.Abid.Samoom ,Habiba Kadhim Atty, Abeer Abdul Wahid Ashoor, Areej Adnan Hateef, *Effect thickness on structural and optical properties of NiO thin films*, *International Journal of Physics, Chemistry and Mathematics*. Vol. 1, No. 1, October 2013, PP: 01 – 08.
- [46] J. D. Desai, S. K. Min, K. D. Jung, O. S. Joo, *Appl. Surf. Sci*, 2006, 253, 1781.
- [47] R. Romero, F. Martin, J.R. R. Barrado, D. Leinen, *Thin Solid Films*, 2010, 518, 4499
- [48] Y.Aoun, *Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes* , Thèse de Docteur, Université Mohamed khider-Biskra,(2016).
- [49] [www.boliviainiti-sudssoleil.org](http://www.boliviainiti-sudssoleil.org). (15 Mars 2015)
- [50] V. Neeranartvong, *Etude d'un concentrateur solaire à simple réflexion*. Thèse de Docteur, Ingenieur, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1983).
- [51] B.Y.H.Liu et R.C. Jordan, *The interrelationship and characteristic distribution of distribution of direct, diffuse and total solar radiation*, *Solar Energy*, 4 (1960) : 1-19.
- [52] H.Naito, Y.Kohsaka, D.Cooke, *Development of solar receiver for high-Efficiency thermionic/thermoelectric conversion system*. *Solar Energy*, 58(4):191-195·October (1996).
- [53] K.Kamli, *Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain*, Mémoire de Magister,Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie,2013.
- [54] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Concentration\\_molaire](https://fr.wikipedia.org/wiki/Concentration_molaire).
- [55] S. Venkatachalam, Y. Kanno, *Current Applied Physics*. 2009, 9, 1232–1236.
- [56] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, *Phys. Stat. Sol. A*. 1981, 65, K 131.

- [57] S. Benramache, *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium*, Thèse de doctorat en sciences, Université Mohamed Khider – Biskra (Algérie), 2012.
- [58] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie), 2012.
- [59] H. Moualkia, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)*, Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Constantine (Algérie), 2010.
- [60] F. Bouabida, *Variation des propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO sous l'effet du temps de dépôts*, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi.Tébessa (Algérie), 2013.
- [61] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*. 2003, 80, 438-445.
- [62] Rafia Barir, Boubaker Benhaoua, Soufiane Benhamida, Achour Rahal,1 Toufik Sahraoui, and Rachid Gheriani, *Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis*. *Journal of Nanomaterials*, February (2017).
- [63] P. Godse, S. Sakhare, M. Pawar et al., *Effect of annealing on structural, morphological, electrical and optical studies of nickel oxide thin films*, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, vol 1, no 2, pp. 35–41, 2011.
- [64] B. Cullity and S. Stock, *Principles of X-Ray Diffraction*, AddisonWesley, Mass, USA, 1978.
- [65] D. P. Padiyan, A. Marikani, and K. R. Murali, *Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films*, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, no. 1, pp. 51–58, 2003.
- [66] H. C. Casey Jr., D. D. Sell, and K. W. Wecht, *Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p-type GaAs between 1.3 and 1.6 eV*, *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 1, pp. 250–257, 1975.
- [67] R. Y. Mohammed, S. Abdul, and A. M. Mousa, *Correlation between optical and structural properties of chemically deposited cds thin films*, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 11, pp. 146–158, 2014.
- [68] J.D.Desai,S.-K.Min,K.-D.Jung,andO.-S.Joo,“Spray pyrolytic synthesis of large area NiOx thin films from aqueous nickel acetate solutions,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 4, pp. 1781–1786, 2006.
- [69] H. A. Juybari, M.-M. Bagheri-Mohagheghi, and M. ShokoohSaremi, *Nickel-lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 6, pp. 2770–2775, 2011.
- [70] P. Mohanty, C. Rath, P. Mallick, R. Biswal, and N. C. Mishra, *UV-visible studies of nickel oxide thin film grown by thermaloxidation of nickel*, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 12, pp. 2711–2714, 2010.

# **RESUME**

## تأثير مولارية النيكل على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد النيكل NiO المحضرة بتقنية الرش الحراري المغذى بالطاقة الشمسية

### ملخص:

الهدف من هذا العمل هو إعداد - بواسطة تقنية الرش الحراري - أغشية رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) ثم دراسة تأثير التركيز المولي (المولارية) على خصائصها البنيوية والضوئية والكهربائية. لهذا الغرض، تم ترسيب شرائح رقيقة على ركائز زجاجية مسخنة (450 درجة مئوية) باستخدام فرن شمسي و بتركيز مولية مختلفة (0.05، 0.1، و 0.15 مول/ل). وأجريت دراسة معاينة خصائص الشرائح الرقيقة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (الخصائص البنيوية) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (الخصائص الضوئية) وكذا طريقة المصابر الأربعة (الخصائص الكهربائية).

أظهر التحليل بالأشعة السينية أن عيناتنا تتبلور وفق بنية مكعبة. تعتمد بلورات الشرائح الرقيقة اتجاهًا مفضلًا وفق الاتجاه (111). حيث يصل بعد الحبيبات إلى حده الأقصى (25.43 نانومتر) عند تركيز 0.1 مول/ل مع انخفاض سمك الشريحة.

بينما أظهر التحليل المرئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن نفاذية الشرائح تنخفض بزيادة التركيز المولي. و أظهر الحساب عمومًا أن طاقة Urbach تناسبيًا عكسيا مع المولارية حيث يمكن تفسير ذلك بزيادة العشوائية في هذه الشرائح. بالإضافة إلى ذلك، تنخفض الفجوة الضوئية المانعة (Eg) للشرائح مع زيادة المولارية.

تنخفض الموصلية الكهربائية ( $\sigma$ ) للشرائح -المستخلصة بواسطة تقنية المصابر الأربعة - إلى الحد الأدنى لقيمة (0.63 أوم<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup>) عند رش الشريحة بتركيز قدره 0.1 مول/ل.

**الكلمات المفتاحية:** الرش الحراري؛ الشرائح الرقيقة؛ أكسيد النيكل؛ المولارية؛ فرن شمسي؛ انعراج الأشعة السينية؛ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية؛ النفاذية؛ طاقة Urbach؛ الفجوة الضوئية المانعة.

***L'effet de la molarité de nickel sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse, alimentée par énergie solaire***

**Résumé :**

Le but de ce travail est la préparation par la technique de spray pyrolyse des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) puis l'étude de l'influence (effet) de la concentration molaire (molarité) sur leurs propriétés structurales, optique et électrique. A cet effet, les films ont été déposés sur des substrats de verre chauffés (450°C) à l'aide d'un four solaire à différentes molarités (0.05 M, 0.1 M et 0.15 M). Ces couches ont été caractérisées en faisant appel à la caractérisation par diffraction des rayons X "DRX" (propriétés structurales), UV-visible (Les propriétés optiques) et la méthode de quatre points (propriétés électriques).

L'analyse par DRX a montré que nos échantillons présentent une structure cubique. Les cristallites des couches minces adoptent une orientation préférentielle suivant la direction (111). La valeur maximale de la taille des grains (25,43 nm) est atteinte dans le cas de couche mince obtenu par pulvérisation à 0.1M avec un abaissement de l'épaisseur de la couche de film.

L'analyse UV-visible a montré que la transmission diminue avec l'augmentation de la molarité. Le calcul a généralement montré que l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) varie inversement avec la molarité et ceci peut s'expliquer par l'augmentation de désordre dans les couches. De plus, Le gap optique ( $E_g$ ) des couches diminue avec l'augmentation de la molarité.

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) des couches, déduite par la méthode de quatre points, a diminué à sa valeur minimale ( $0,63 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) pour le film pulvérisé avec une solution de 0.1M.

**Mots Clés :** *Spray pyrolyse ; Couches minces ; Oxyde de nickel ; Molarité ; four solaire ; DRX ; UV-visible ; Transmittance ; Energie d'Urbach ; gap optique.*

***The effect of nickel molarity on the properties of nickel oxide thin films NiO elaborated by spray pyrolysis technique, powered by solar energy***

**Abstract:**

The aim of this work is the preparation -by the spray pyrolysis technique- of nickel oxide thin films (NiO), then the study of the influence (effect) of the molar concentration (molarity) on their structural, optical and electric properties. For this purpose, the films have been deposited on glass substrates which heated (450°C) using a solar oven at different molarities (0.05 M, 0.1 M and 0.15 M). These films have been characterized using X-ray diffraction (structural properties), UV-visible (optical properties) and the four-point method (electrical properties).

X-ray diffraction analysis shows that our samples have a cubic structure. Thin films crystallites adopt a preferred orientation along the direction (111). The maximum value of the grain size (25.43 nm) is reached for 0.1M sprayed solution with decreasing of the thin film thickness.

UV-visible analysis shows that the transmission decreases with increasing molarity. The calculation has generally shown that Urbach energy ( $E_u$ ) decreases with the increasing of molarity and this can be explained by the increase of disorder in the films. In addition, the optical band gap energy ( $E_g$ ) of the films decreases with rising molarity.

The electrical conductivity ( $\sigma$ ) of the films, deduced by four-point method, decreases to its minimum value ( $0.63\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) for sprayed film with 0.1M.

**Keywords:** *Spray Pyrolysis ; Thin layers ; Nickel oxide ; Molarity ; solar oven ; DRX ; UV-visible ; Transmittance ; Urbach Energy ; optical band gap.*