



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Réf. : Entrez la référence du document

Présenté par:
Haddad Zakaria
Le : 26/6/2022

Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickel dopé Cobalt

Jury:

Falek Mokhtar	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Président
Belahssen Okba	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Benramache Said	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Dédicace

*Je dédie ce travail en signe de respect
et de reconnaissance :*

*A mon cher père et ma très chère mère
pour leur affection et leur amour que
dieu les garde et les protège*

A mon frère et mes sœurs

*A mes proches pour son encouragement
et son soutien*

*À tous ceux qui m'ont aidé à réaliser
ce travail.*

Remerciements

Premièrement, je remercie-Allah le tout puissant de m'avoir accordé la volonté, la santé et le courage pour réaliser se travail.

*J'exprime toute ma gratitude à monsieur **Belahssen Okba**, professeur à l'université de Biskra, car il a été un excellent encadreur, il a été toujours disponible et très ouvert à toute les discussions.*

*Toute ma gratitude va à **Lakhdari Delloula** Maitre de Recherche Classe « B » à le CRTI, pour ses conseils et de son temps.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **Falek Mokhtar** professeur à l'Université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie monsieur **Benramache Said**, professeur à l'université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.*

Table des matières

Dédicace	I
Remerciement	II
Table des matières	III
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VII
Introduction générale.....	1
<u>CHAPITRE 1: TCO, Couches minces et les techniques de dépôt</u>	
Introduction	4
1 Les TCOs	4
1.1 Notion sur les TCOs	4
1.2 Critères de sélection des TCOs :	4
1.3 Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés	5
1.3.1 Généralité sur les semi-conducteurs :	5
1.3.1.1 Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur	5
1.3.1.2 La bande interdite	6
1.3.1.3 Effet de dopage sur les semiconducteurs	6
1.3.1.4 Les semiconducteurs intrinsèques	7
1.3.1.5 Les semiconducteurs extrinsèque	7
1.3.1.6 La notion de gap direct ou indirect :	9
1.4 Les propriétés de TCOs.....	10
1.4.1 Les propriétés optiques.....	10
1.4.1.1 Les propriétés optiques principales d'un matériau sont :	10
1.4.2 Propriétés électriques	11
1.5 Domaine d'application des TCOs	12
1.5.1 Présentation de quelque domaine [6, 30,31,] :	12
2 Les Couches Minces	13
2.1 Notion de couche mince :	13
2.2 Classification des couches minces :	13
2.3 Effets du substrat :	14
2.4 Les étapes de formation d'une couche mince	14
2.5 Paramètres importants dans les couches minces :	15
2.6 Préparation des substrats	15
2.7 Domaines d'applications des couches minces	15

2.8	Méthodes d'élaboration des couches minces :.....	16
2.8.1	Critères de sélection d'une technique de dépôt.....	16
2.8.2	Méthodes physiques de dépôt.....	17
2.8.3	Méthodes chimiques de dépôt	17
2.8.3.1	Dépôt chimique en phase vapeur	17
2.8.3.2	Dépôt chimique en solution	18
	Conclusion:.....	20

CHAPITRE 2: élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de nickel

	Introduction	22
1	Informations sur le Nickel.....	22
2	Quelque source sur le Nickel	22
3	Généralité sur NiO	23
3.1	Production de NiO.....	23
3.2	La déposition de couches minces de NiO.....	24
4	Les Propriétés de NiO	25
4.1.1	Propriétés structurales de NiO	26
4.1.2	Propriétés optiques de NiO	27
4.1.3	Propriétés électriques de NiO	28
5	Les applications de NiO	29
6	Les Propriétés de Cobalt	30
7	Méthode de spray pyrolyse	31
7.1	Facteurs régissant la formation de couches minces par spray pyrolysis	31
7.2	Avantage de la technique de spray pyrolysis.....	32
8	Montage expérimentale	32
8.1	Préparation des solutions	33
8.2	Conditions expérimentales	33
9	Les techniques de caractérisation.....	34
9.1	Caractérisation structural.....	34
9.1.1	Diffraction de rayons X (DRX)	34
9.1.1.1	Principe.....	34
9.1.2	Williamson–Hall Plot	36
9.2	Caractérisation optique.....	38
9.2.1	Traitement du spectre de transmission	38
9.2.2	Le coefficient d'absorption.....	39
9.2.3	Energie de gap :	39

9.2.4	Energie d'Urbach :	40
9.3	Caractérisation électrique	41
Conclusion.....		42
<u>CHAPITRE 3: résultats et discussion</u>		
Introduction		44
1	Propriétés structurales	44
1.1	Caractérisation par DRX	44
1.2	La taille moyenne des grains :	47
1.3	La déformation:	48
1.4	Détermination de la densité des dislocations	49
2	Propriétés optiques	50
2.1	Spectres de transmittance :	50
2.2	L'absorbance:	51
2.3	Détermination du gap optique.....	52
2.4	Détermination de l'énergie d'Urbach	53
3	Propriétés électriques	55
Conclusion générale		57
Bibliographies.....		58

LISTE DES FIGURES

Figure 1:	Schéma de bande pour conducteurs, semi-conducteurs et isolants [25]	6
Figure 3:	Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p. [5]	7
Figure 2:	Structure de semi conducteur intrinsèque [25]	7
Figure 4:	Structure de semi conducteur extrinsèque type n [25].....	8
Figure 5:	Structure de semi conducteur extrinsèque type p [25].....	8
Figure 6:	Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé [12]...	9
Figure 7:	Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur [10].....	9
Figure 8:	Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon TCO [12]	10
Figure 9:	Les applications d'oxydes métalliques sous forme de couches minces [7].....	13
Figure 10:	Schéma d'un film mince déposé sur un substrat	13
Figure 11:	Processus atomiques élémentaires en cours de formation d'une couche mince sur un substrat : 1) adsorption sur le substrat ; 2) diffusion en surface ; 3) désorption ; 4) dimère formation; 5) incorporation dans une particule préexistante; 6) adsorption sur une particule préexistante; 7) diffusion sur une particule en formation. [18]	14
Figure 12:	Les différentes techniques de dépôts de couches minces [11].....	16
Figure 13:	Techniques de traitement PVD	17
Figure 14 :	Préparé de NiO avec différents précurseurs anioniques (a) NiCl ₂ , (b) Ni (NO ₃) ₂ , et(c) NiSO ₄ [28]	24

Figure 15:la représentation schématique du mécanisme de réaction plausible et étapes de la formation du NiO [28]	25
Figure 16:Couches de NiO déposés à différents temps de dépôt [34]	25
Figure 17:Structure cristalline de NiO (structure cubique à face centrée) [33].....	27
Figure 18:Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO pure en fonction de la longueur d'onde [36].....	27
Figure 19:La structure des bandes énergétiques de NiO [59]	28
Figure 20:Schéma de l'équipement de spray pyrolysis [52]	31
Figure 21:Mécanisme de formation de couches minces par méthode de spray pyrolysis [52]	31
Figure 22:chlorure de nickel hydraté [5].....	32
Figure 23:chlore de cobalt [5]	33
Figure 24 : Schéma représentant le principe de la loi de Bragg [53]	35
Figure 25 : Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).....	36
Figure 26:Les plots d'échantillons de poudre NiO pure et co-dépurée par la méthode de Williamson-Hall [55]	37
Figure 27:Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible [9]	38
Figure 28:Spectre de transmission d'une couche mince [9].....	39
Figure 29:Estimation de la bande interdite (E_g) à partir de la relation de Tauc des couches minces de NiO [58]	40
Figure 30:Détermination d'énergie d'Urbach de la couche [9].....	41
Figure 31:Méthode de quatre pointes [9]	42
Figure 32 : Fiche PCPDFWIN relative à l'oxyde de nickel.....	44
Figure 33 : Spectres de diffraction des rayons X des films minces de NiO avec différentes concentration de cobalt.....	45
Figure 34 : La taille moyenne des grains par la méthode de Williamson–Hall	48
Figure 35 : Variation de taille des grains $D(\text{nm})$ en fonction du concentration du dopant Co %	48
Figure 36 : Variation de la déformation $\epsilon(\%)$ en fonction de la concentration du dopant Co%.	49
Figure 37 : Variation de la densité des dislocations δ et de taille des grains D en fonction de la concentration du dopant Co (%).....	49
Figure 38 : Spectres de la transmittance pour les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopées cobalt en fonction de la longueur d'onde.....	50
Figure 39 : Spectres d'absorption pour les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopées cobalt ...	51
Figure 40 : Coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$)	52
Figure 41 : Estimation de l'énergie de gap à partir de la relation de Tauc.....	53
Figure 42: Variation de désordre en fonction du dopage de Co des films minces de NiO	54
Figure 43: Variation du l'énergie du gap optique et désordre en fonction de la concentration	55
Figure 44 : Variation de conductivité en fonction de la concentration	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1:Quelques TCO [5]	4
Tableau 2:Classement des matériaux selon la conductivité [23-24]	6
Tableau 3:Propriétés minimales requises des TCOs [6]	12
Tableau 4:les domaines d'application des couches minces [11]	15
Tableau 5:Quelques propriétés du Nickel [20].....	22
Tableau 6:la consommation mondiale de nickel [20]	22
Tableau 7:Informations sur certains Precurseur de nickel [26].....	23
Tableau 8:Quelques propriétés générales de NiO.	26
Tableau 9:Propriétés structurales de NiO.....	27
Tableau 10:Quelques propriétés optiques	28
Tableau 11:Quelques propriétés électriques de NiO.....	28
Tableau 12:Quelques propriétés du Cobalt [20].....	30
Tableau 13: La solution du mélange pour les différents pourcentages de Co.....	33
Tableau 14:Conditions expérimentales	34
Tableau 15:résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons	46
Tableau 16 : Les valeurs de l'énergie du gap	53
Tableau 17 : Valeurs de l'énergie d'Urbach	54
Tableau 18: Les valeurs de la résistance et la conductivité.....	55

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux intéressants, ils présentent un double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, en fait des candidats idéaux pour les applications en optoélectronique, photovoltaïque ou Fenêtres électrochromiques [1]. Les TCOs sont des éléments essentiels des technologies qui nécessitent à la fois un contact électrique de grande surface et un accès optique dans la partie visible du spectre lumineux [29]

L'oxyde de nickel (NiO) est l'oxyde métallique le plus étudié et il a attiré une attention considérable à cause de leur faible coût, disponibilité et aussi pour ses applications dans plusieurs domaines comme un catalyseur, transparent oxyde conducteur, photodétecteurs, électrochromique, gaz capteurs, dispositifs photovoltaïques, supercondensateurs électrochimiques, réflecteurs de chaleur, cellule photoélectrochimique, cellules solaires et de nombreux dispositifs opto-électroniques [3] plusieurs études ont été faites pour trouver que le NiO a une haute transparence optique et bonne conductivité électrique au diverses conditions expérimentales [2]

Les oxydes de métaux de transition (TMO) comme NiO ont été récemment étudiés dans le domaine de la recherche fondamentale grâce à leurs différentes applications physiques : en énergies renouvelables, en microélectronique et en nanotechnologie [4]. Ils ne sont pas chers, disponibles, non toxiques, stables, et peuvent être synthétisés en grand volume et en quantité [7]

La fabrication de matériaux d'oxyde sous forme de couches minces est l'étape clé pour permettre l'étude scientifique des oxydes et leurs applications dans les domaines des couches et de la nanotechnologie et dans d'autres domaines comme la chimie, physique de la matière condensée [18]

L'objectif de ce travail est de maîtriser la synthèse des films d'oxyde de nickel par le technique spray pyrolyse et d'étudier l'effet du dopage par le cobalt sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films

Ce travail commence par une introduction générale sur le sujet de cette étude et il est divisé en 3 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs), les couches minces et les différentes méthodes de dépôts

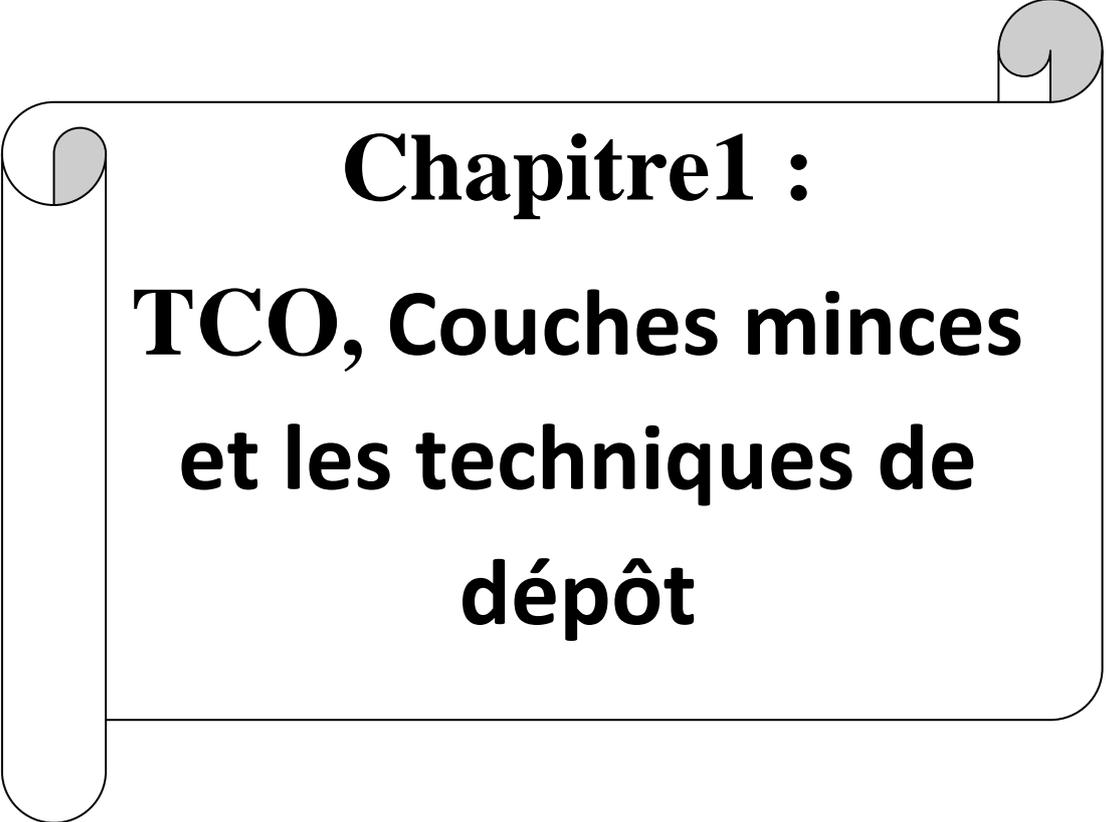
Le deuxième chapitre est une étude détaillée sur l'élaboration et la caractérisation des

Introduction générale

couches minces d'oxyde de nickel avec et sans dopage, déposées sur des substrats de verre, et avec un rappel sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail tel que la diffraction de rayons X pour la caractérisation microstructurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique et la technique à quatre pointes pour les mesures électriques.

Le troisième chapitre englobe tous les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations sur l'élaboration des couches minces d'oxyde de nickel avec et sans dopage et leurs propriétés.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale qui résume tous les résultats de cette étude.



Chapitre 1 :
TCO, Couches minces
et les techniques de
dépôt

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons fait une recherche bibliographique sur les TCOs, les couches minces et les techniques de dépôt, leurs définitions, leurs propriétés et les applications

1 Les TCOs

1.1 Notion sur les TCOs

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux semi-conducteur combinant une conductivité électrique élevée $10^2 - 1.2 \times 10^6 [\Omega \cdot \text{cm}]^{-1}$ [30], et une transparence optique élevée (supérieure à 80%) dans le spectre visible [6,31]

Il y'a deux types de TCO [6] :

Oxydes transparents de type n : Un TCO de type n est celui dans lequel les porteurs de charge majoritaires sont les électrons à charge négative

Oxydes transparents de type p : Dans les TCO de type p, les porteurs de charge majoritaires sont des trous à charge positive

Tableau 1:Quelques TCO [5]

TCO-type-n-	TCO-type-p-
SnO ₂	NiO
Ta ₂ O ₅	PdO
In ₂ O ₃	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
ZnO	Ag ₂ O
WO ₃	BaTiO ₃

1.2 Critères de sélection des TCOs :

Pour chaque application, le TCO le plus adapté est celui qui présente une bonne conductivité électrique ainsi qu'une bonne transparence optique. Les propriétés physiques, chimiques et thermiques, la durabilité, la longueur d'onde du plasma, l'épaisseur, la température de dépôt, la

toxicité et le coût sont d'autres facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau conducteur transparent pour toute application particulière [6]

Il y'a des facteurs peuvent aussi influencer sur le choix comme :

- **facteur de mérite (Gordon) Q_G :**

Les valeurs obtenues pour différents TCO par Gordon sont comprises entre 0 et $7 \Omega^{-1}$, Plus ce facteur sera grand, et plus les films auront les propriétés recherchées [10]

$$Q_G = \frac{\sigma}{A} = -[R_s \ln(T + R)]^{-1} \quad (1.1)$$

1- σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] : conductivité.

2- A [cm^{-1}] : coefficient d'absorption.

3- R_s [Ω] : résistance carrée.

4- T [%] : transmission totale.

5- R [%] : réflexion totale

- **Facteur de mérite (Haacke) Q_H :**

Plus la résistance du film est faible et plus le facteur de mérite est élevé [10]

$$Q_H = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (1.2)$$

Avec :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (1.3)$$

ρ : résistivité.

d : épaisseur.

1.3 Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

1.3.1 Généralité sur les semi-conducteurs :

1.3.1.1 Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur

- **Les conducteurs**

Un conducteur métallique possède plus de 10^{22} électrons par cm^3 libres de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique, sa résistivité est donc très petite : $\rho \leq 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ [24]

- **Les isolants**

Dans un isolant, les électrons libres sont très peu nombreux, la résistivité est très élevée $\rho \geq 10^8 \Omega \text{ cm}$ [24]

- Les semi-conducteurs

Leurs atomes n'ont perdu que quelques électrons à température ambiante, mais le nombre augmente très rapidement à la température, ce qui entraîne une diminution de la résistivité, elle située entre 10^{-3} et $10^3 \Omega \text{ cm}$ [24]

Tableau 2: Classement des matériaux selon la conductivité [23-24]

Matériaux	Conducteurs	Semi-conducteurs	Isolants
$\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\geq 10^6$	$10^{-3} - 10^4$	$\leq 10^{-8}$

1.3.1.2 La bande interdite

la figure présente la schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants qui montre la différence entre eux

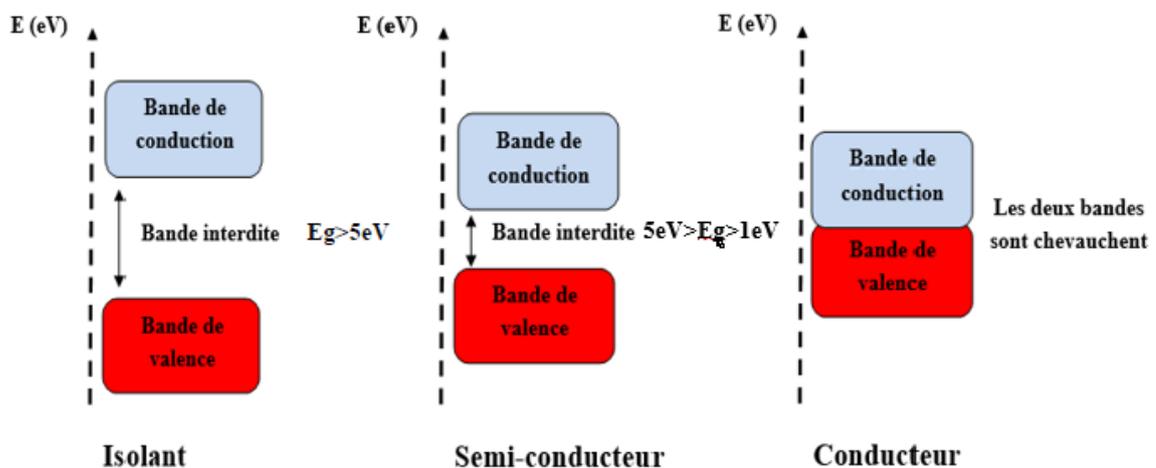


Figure 1: Schéma de bande pour conducteurs, semi-conducteurs et isolants [25]

1.3.1.3 Effet de dopage sur les semiconducteurs

L'application de semi-conducteurs non stœchiométriques pour la recherche et l'utilisation pratique présente des limites de serveur en raison de leur faible reproductibilité, de leur faible concentration en porteurs et de leur moindre stabilité. Cependant, si une certaine quantité d'un élément univalent tel que Li peut être incorporée dans le réseau d'oxyde de nickel, un semi-conducteur à valence contrôlée est obtenu [21]

1.3.1.4 Les semiconducteurs intrinsèques

Le semi-conducteur est intrinsèque ou pur quand il n'y a aucun atome dopant. Dans ce cas, il est vérifié cet équilibre: $n=p=n_i$; n_i est la concentration intrinsèque [4]

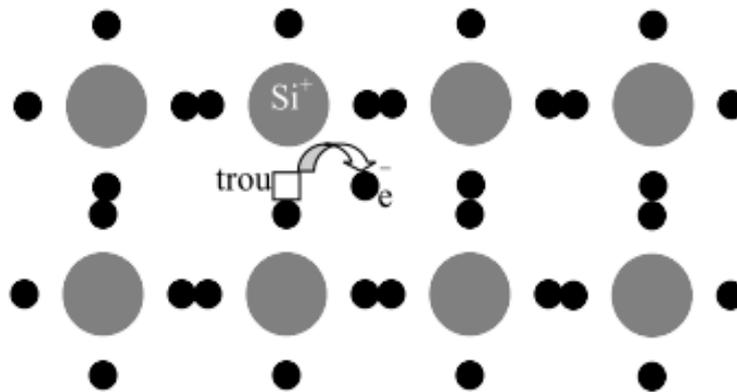


Figure 2: Structure de semi conducteur intrinsèque [25]

1.3.1.5 Les semiconducteurs extrinsèque

Le dopage est l'ajout délibéré d'impuretés (autres matériaux) dans un matériau pour altérer les qualités du matériau parent. Il améliore l'unicité du matériau parent dopé et améliore sa pertinence pour divers domaines.

Il y a deux types de dopage :

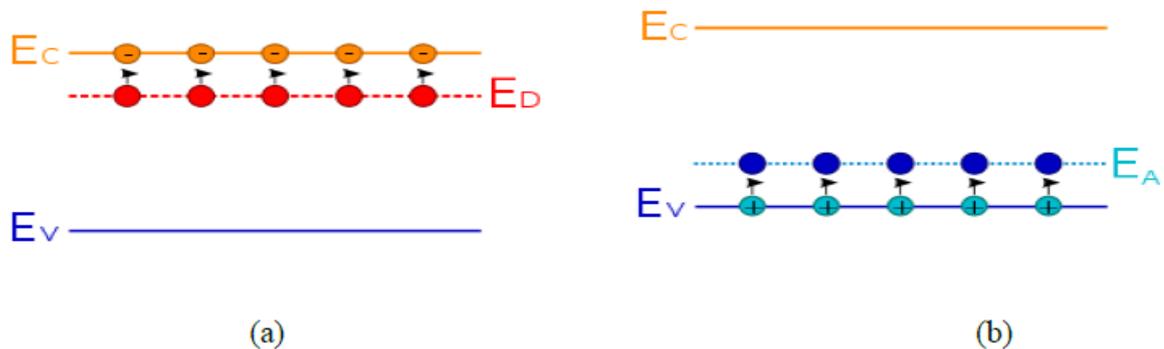


Figure 3: Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p. [5]

- **Dopage de type N :**

Qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés.

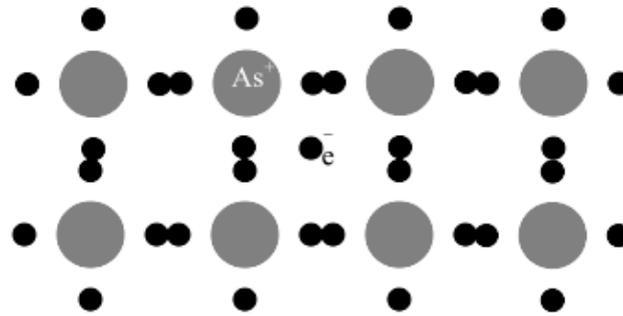


Figure 4:Structure de semi conducteur extrinsèque type n [25]

- **Dopage de type P :**

Qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

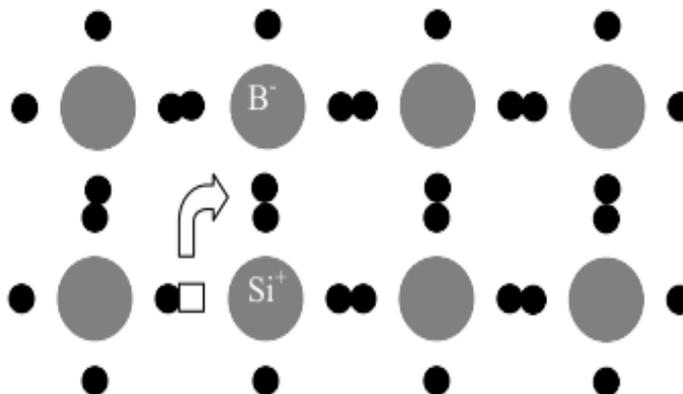


Figure 5:Structure de semi conducteur extrinsèque type p [25]

La figure présente un TCO dopé et un TCO non dopé, les parties grisées représentent les états occupés. Avec E_{g0} la valeur du gap de matériau intrinsèque et E_g : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [12]. ΔE_g exprime le décalage qui traduit par une augmentation de la valeur du gap et cette différence est exprimée par la relation suivante [13] :

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (1.4)$$

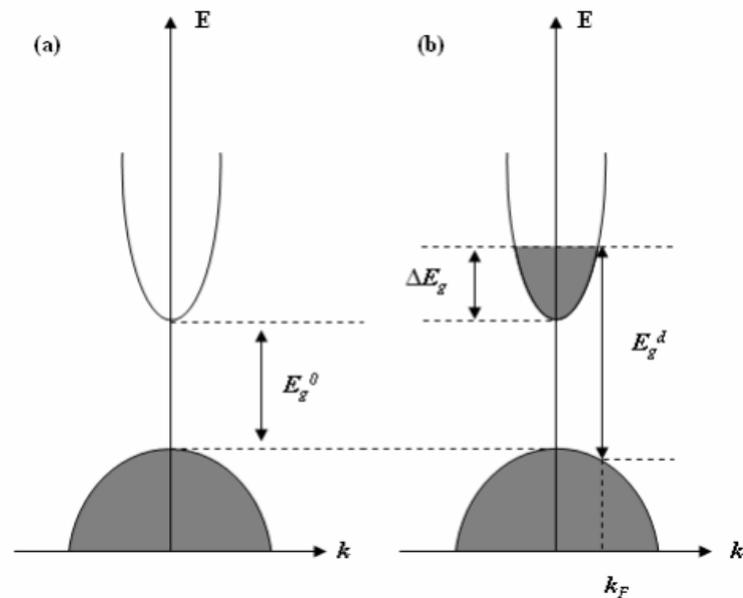


Figure 6: Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé [12].

1.3.1.6 La notion de gap direct ou indirect :

Appelé aussi largeur de bande interdite est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction et le diagramme qui présente ces énergies est en fonction de vecteur d'onde K

- La transition est dite **directe** si les extrema sont alignés suivant le vecteur d'onde k donc la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement
- La transition est dite **indirecte** lorsque les extrema sont décalés et la transition se fait avec l'apparition d'un phonon

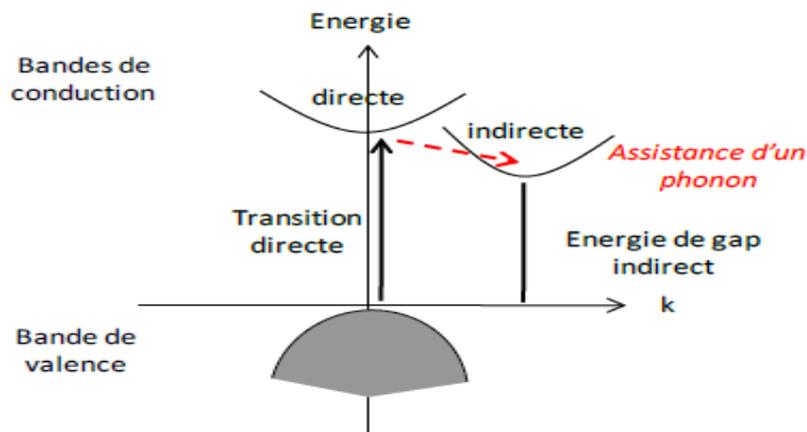


Figure 7: Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur [10]

1.4 Les propriétés de TCOs

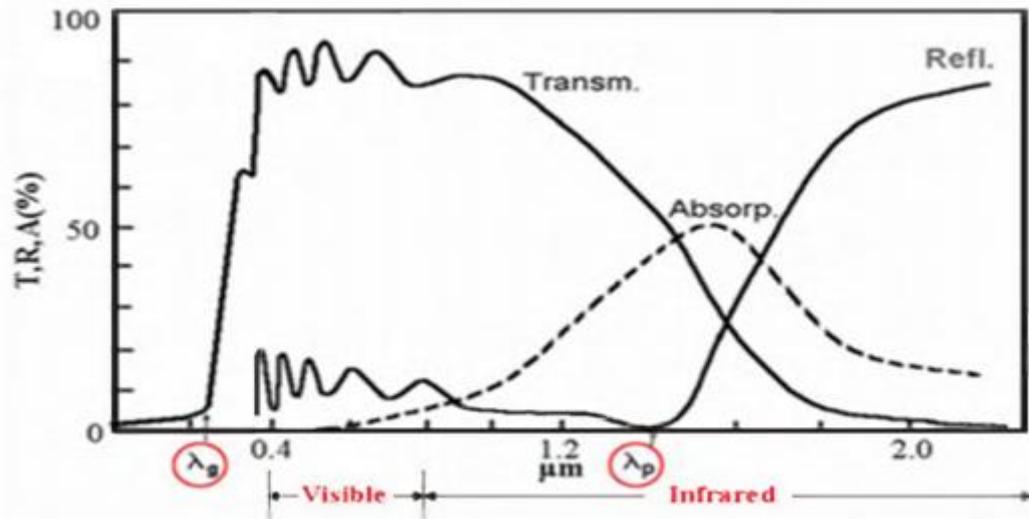


Figure 8: Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon TCO [12]

1.4.1 Les propriétés optiques

1.4.1.1 Les propriétés optiques principales d'un matériau sont :

- **Facteur de transmission**

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (ϕ_T) et l'intensité de la lumière incidente à la surface (ϕ_0) à travers le matériau considéré.

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad (1.5)$$

- **Facteur de réflexion**

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière réfléchie (ϕ_R) et l'intensité de la lumière incidente à la surface (ϕ_0) à travers le matériau considéré.

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad (1.6)$$

- **Facteur d'absorption**

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (ϕ_A) et l'intensité de la lumière incidente à la surface (ϕ_0) à travers le matériau considéré.

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad (1.7)$$

Chapitre1 : TCO, Couches minces et les techniques de dépôt

- **Coefficient d'absorption**

À partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation de Berr-Lambert pour calculer Le coefficient d'absorption (α)

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (1.8)$$

T : Coefficient de transmission.

R : Coefficient de réflexion.

d : Epaisseur du film considéré.

α : Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde λ .

- **Coefficient d'extinction k**

Le coefficient d'extinction ou le coefficient d'atténuation (K) mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu :

$$K = \sigma n = k\rho \quad (1.9)$$

- σ est l'extinction d'une section droite.
- n est le nombre volumique de molécules.
- κ est l'opacité du milieu.
- ρ est la masse volumique (en g.cm^{-3}).

1.4.2 Propriétés électriques

- **Conductivité**

La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2.V^{-1}.\text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q . La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega.\text{cm}$. La formule suivante présente la conductivité σ :

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.10)$$

- **Résistance de surface**

La résistance surfacique R_s est une propriété électrique importante dans le domaine de TCO, elle est définie comme le rapport de la résistivité ρ par l'épaisseur de la couche d :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (1.11)$$

-Le tableau 3 au dessous présent les Propriétés minimales requises des TCOs

Tableau 3:Propriétés minimales requises des TCOs [6]

Paramètres	Matériaux transparents conducteurs
Energie de gap	>3.1 eV (380nm)
Transparence à 550nm	>90% (n-type) and > 85% (p-type)
Résistivité	$10^{-4}\Omega \text{ cm}$ (n-type) and $10^{-3}\Omega \text{ cm}$ (p-type)
Concentration de porteurs de charges	$>10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (n-type) and $>10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (p-type)
Mobilité	$>40 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ (n-type) and $>20 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ (p-type)
résistance de couche	$\leq 10\text{k}\Omega/\text{carré}$ (for 20nm épaisseur)

1.5 *Domaine d'application des TCOs*

Les TCO sont essentiels à notre vie par leurs propriétés. Ils sont présents dans tous les domaines de l'environnement quotidien et scientifique par leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques. Pour cette raison beaucoup d'études sont réalisées sur les oxydes transparents conducteurs. Ils sont publiés depuis les années 1950. [8]

1.5.1 *Présentation de quelque domaine [6, 30,31,] :*

- ✓ les applications du cellule solaire
- ✓ Revêtements sur verre architectural
- ✓ Éléments chauffants transparents
- ✓ Électronique transparente
- ✓ Dispositifs synaptiques optiques avec une action de mémoire optique
- ✓ Écrans plats
- ✓ Application de photocatalyse
- ✓ Capteurs de gaz

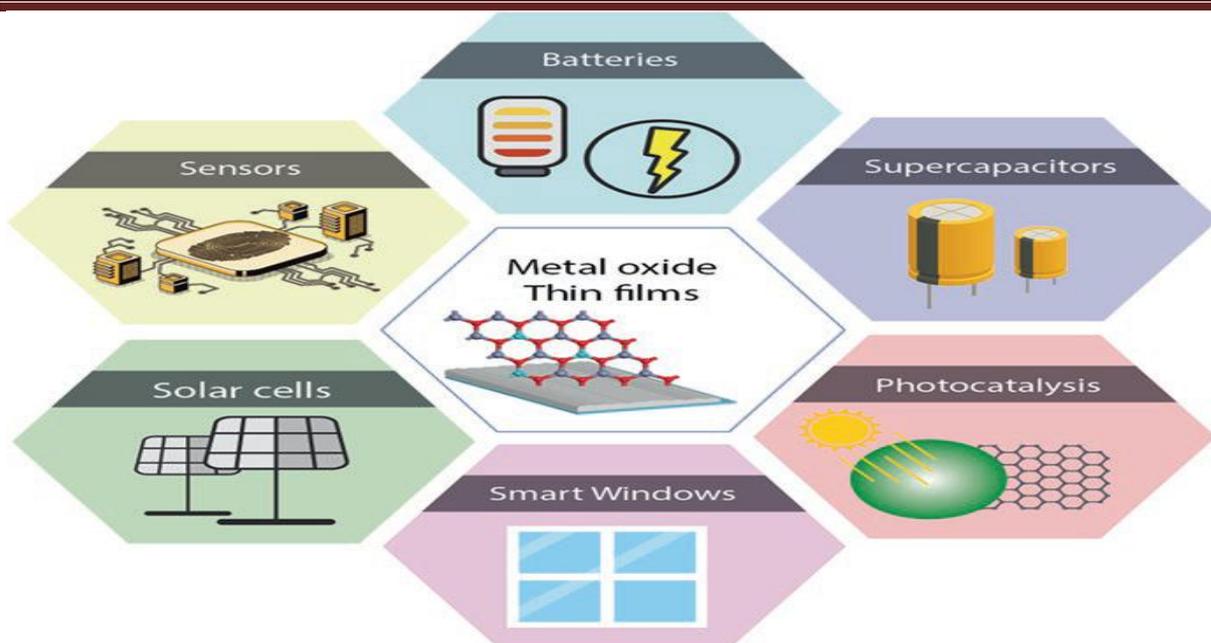


Figure 9: Les applications d'oxydes métalliques sous forme de couches minces [7]

2 Les Couches Minces

2.1 Notion de couche mince :

Par simple définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en "nm". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [9]

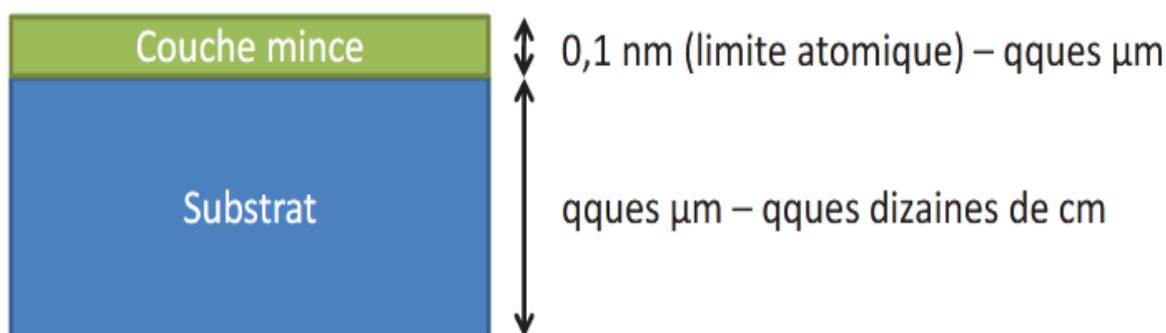


Figure 10: Schéma d'un film mince déposé sur un substrat

2.2 Classification des couches minces :

- **Revêtement** : modification des propriétés du substrat

- **Couches épaisses** : exploitation des propriétés du matériau de la couche
- **Couches fines** : modification des propriétés du matériau de la couche

2.3 Effets du substrat :

- Une couche mince est toujours solidaire d'un support appelé substrat
- Le substrat influence fortement sur les propriétés' structurales de la couche mince déposée.
- La nature du substrat a une influence sur les' propriétés physiques de la couche mince déposée d'un même matériau.
- Les propriétés physiques d'une couche mince seront' sensiblement différentes selon que la couche mince sera déposée sur un substrat isolant amorphe (comme le verre) ou un substrat monocristallin (comme un monocristal de silicium).

2.4 Les étapes de formation d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [11] :

- **Emission** : La source émet les atomes ou les molécules qui vont former la couche mince.
- **Transport** : Transfert des atomes ou des molécules vers le substrat sur lequel sera déposée la couche mince.
- **Condensation** : Les atomes ou les molécules doivent se déposer sur le substrat pour former la couche mince.

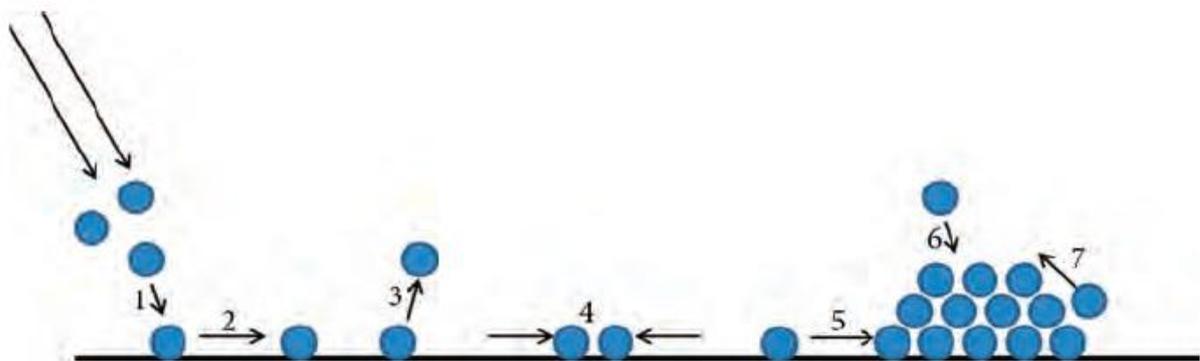


Figure 11: Processus atomiques élémentaires en cours de formation d'une couche mince sur un substrat : 1) adsorption sur le substrat ; 2) diffusion en surface ; 3) désorption ; 4) dimère formation; 5) incorporation dans une particule préexistante; 6) adsorption sur une particule préexistante; 7) diffusion sur une particule en formation. [18]

2.5 Paramètres importants dans les couches minces :

- Vitesse de dépôt désirée
- Limites imposées par le substrat (T°C)
- Adhérence dépôt/substrat
- Géométrie des substrats
- Pureté du matériau choisi
- Préservation de l'environnement
- Facilité d'approvisionnement du matériau

2.6 Préparation des substrats

L'élaboration de la couche mince de NiO s'est effectuée sur des substrats de verre, le choix du verre étant fait pour les caractéristiques optiques et électriques du substrat et pour des raisons économiques.

Le nettoyage du substrat est très important pour obtenir des films ayant une bonne adhésion au substrat, une uniformité (épaisseur constante) et de bonnes propriétés structurales et morphologiques. Tout ça pour avoir une bonne croissance des cristaux [60]

2.7 Domaines d'applications des couches minces

Les couches minces prennent une grande place dans les domaines de la recherche scientifique, industriel, le **tableau 4** présent les domaines d'application des couches minces [11] :

Tableau 4:les domaines d'application des couches minces [11]

Domaines d'applications	Exemples
Economique	élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique
optiques	couches réfléchissantes et anti-reflets, couches optiques absorbantes, couches absorbantes sélectives
électriques	conducteurs électriques, contacts électriques, transistors, circuits intégrés, électronique
mécaniques	couches lubrifiantes antifrictions, couches résistant à l'érosion ou à l'usure, couches dures
chimiques	capteur de gaz, couches résistant à la corrosion, catalytiques
décoratives	bijouterie, montures de lunettes, horlogerie

Chapitre1 : TCO, Couches minces et les techniques de dépôt

biomédicales	protection des pièces implantées dans le corps humain telles que les valves cardiaques, les prothèses diverses
--------------	--

2.8 Méthodes d'élaboration des couches minces :

La figure 12 présente les deux types d'élaboration des couches minces

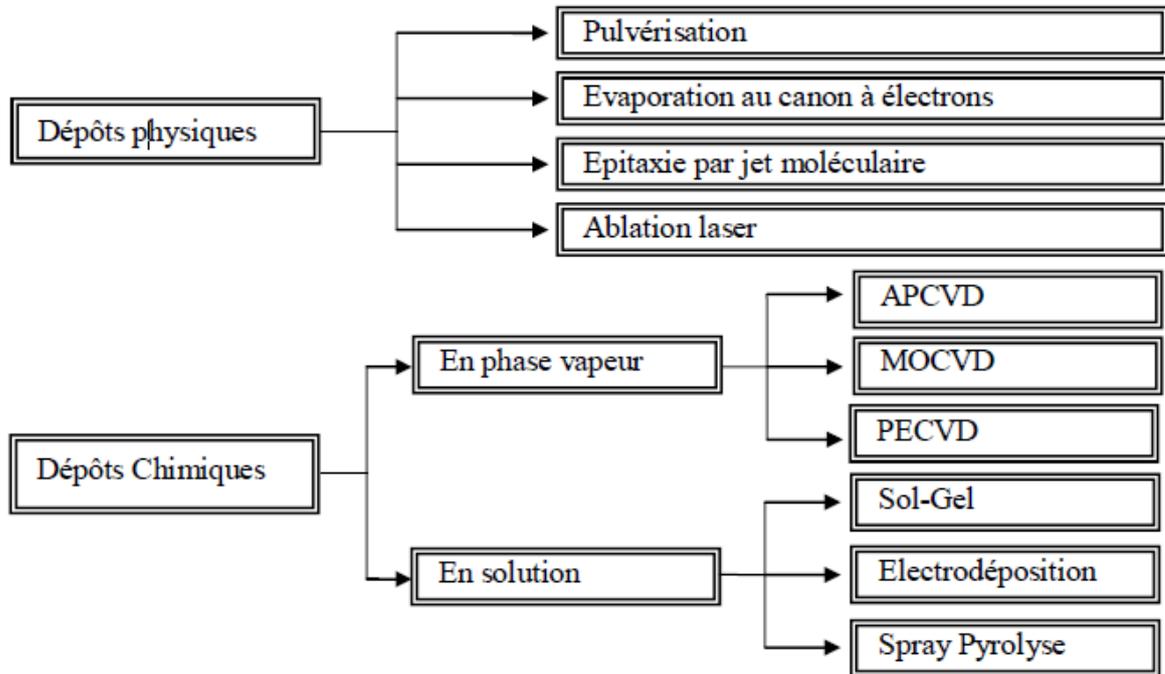


Figure 12:Les différentes techniques de dépôts de couches minces [11]

2.8.1 Critères de sélection d'une technique de dépôt

Le choix d'une technique de dépôt spécifique dépend de certains facteurs [6] :

- ✓ le matériel à déposer;
- ✓ Le taux de dépôt;
- ✓ Limites imposées par le substrat, par exemple, la température maximale de dépôt;
- ✓ Adhérence des dépôts sur un substrat;
- ✓ Pouvoir de lancer;
- ✓ La pureté du matériel cible;
- ✓ La disponibilité de l'équipement requis;
- ✓ Coût;
- ✓ Considérations écologiques;
- ✓ L'abondance de la matière (à déposer).

2.8.2 Méthodes physiques de dépôt

Les processus physiques de dépôt de vapeur sont des processus de dépôt atomistique dans lesquels la matière est vaporisée à partir d'une source solide ou liquide sous forme d'atomes ou de molécules et transportée sous forme de vapeur à travers un vide ou un gaz à basse pression (ou plasma) environnement au substrat, où il se condense [14]

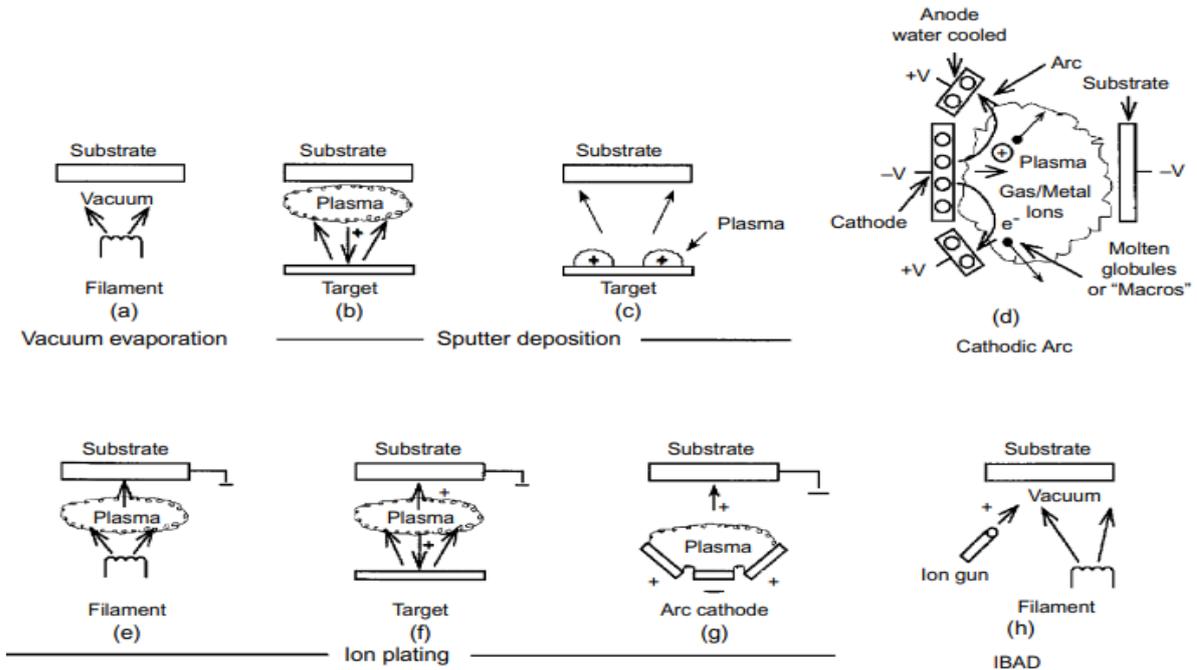


Figure 13: Techniques de traitement PVD

La figure 13 présente les différentes techniques de Le Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) comme : (a) évaporation sous vide, (b,c) dépôt par pulvérisation, (d) dépôt par pulvérisation dans un vide, (e) dépôt d'ions dans un plasma environnement avec une source d'évaporation thermique, (f) Dépôt ionique avec une source de pulvérisation, (g) dépôt ionique avec source de vaporisation d'arc et (h) dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD) avec une source d'évaporation thermique et un bombardement ionique à partir d'un pistolet ionique [14].

2.8.3 Méthodes chimiques de dépôt

2.8.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt de vapeur chimique peut être défini comme le dépôt d'un solide sur une surface chauffée à partir d'une réaction chimique en phase vapeur. Il appartient à la classe des

Chapitre1 : TCO, Couches minces et les techniques de dépôt

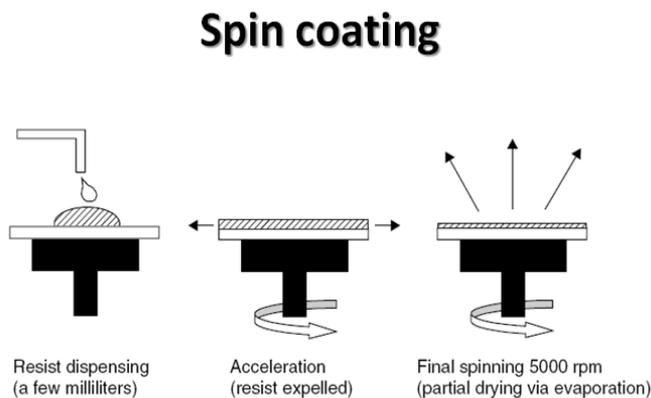
processus de transfert de vapeur qui est atomistique dans la nature, c'est-à-dire les espèces de dépôt sont des atomes ou des molécules ou une combinaison entre eux [16].

2.8.3.2 Dépôt chimique en solution

Est un procédé de dépôt de couches minces à partir d'un précurseur en solution aqueuse, depuis ses débuts a été utilisé principalement pour la production de films d'oxyde [15] quelque méthodes de dépôt chimique en solution [17,19] :

- Spin coating :

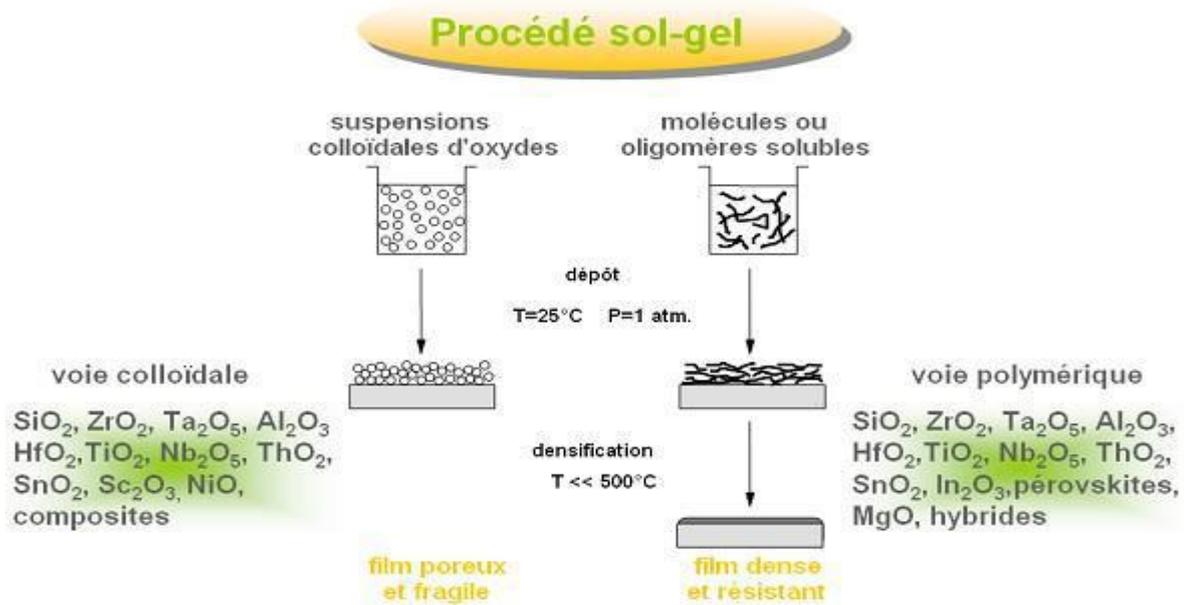
La solution est placée sur le substrat puis le substrat est mis en rotation afin d'étaler la solution par la force centrifuge. L'épaisseur du film peut être contrôlée en faisant varier la rotation vitesse, temps de rotation et viscosité de la solution de revêtement



Epaisseur du film de 100 nm à 1 mm

- sol gel :

La signification de « sol-gel » provient du terme « sol » qui indique l'évolution des réseaux inorganiques par la formation d'une suspension colloïdale et d'un « gel » correspondant à la gélification du sol pour former un réseau en phase liquide continue. La méthode sol-gel est largement utilisée pour déposer des films minces, synthétiser des nanomatériaux et des céramiques

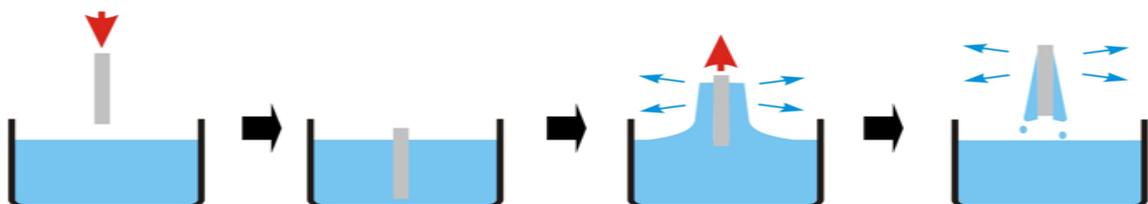


- Dip coating:

est une technique pratique et économique pour le dépôt de couches minces à l'échelle industrielle. Le substrat est d'abord immergé dans la solution de revêtement à vitesse constante, le substrat est ensuite vieilli à l'intérieur de la solution, puis remonté. Le film mince se développe sur le substrat pendant le tirage vers le haut du substrat à vitesse constante. Enfin, le substrat tiré vers le haut est vieilli à l'air pour évaporer le solvant du liquide, formant un film mince. L'épaisseur du film, qui dépend de la vitesse de retrait et de la viscosité de la solution de revêtement

Dip coating

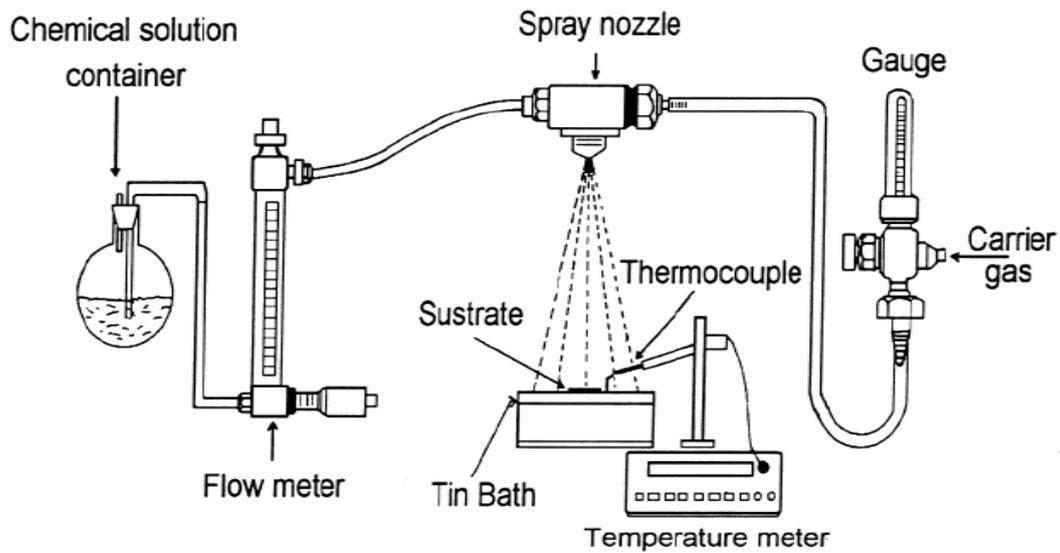
Immersion: vitesse constante
Temps de séjour: statique
retrait: vitesse constante et pas trop rapide pour avoir un dépôt homogène (épaisseur)



- Spray:

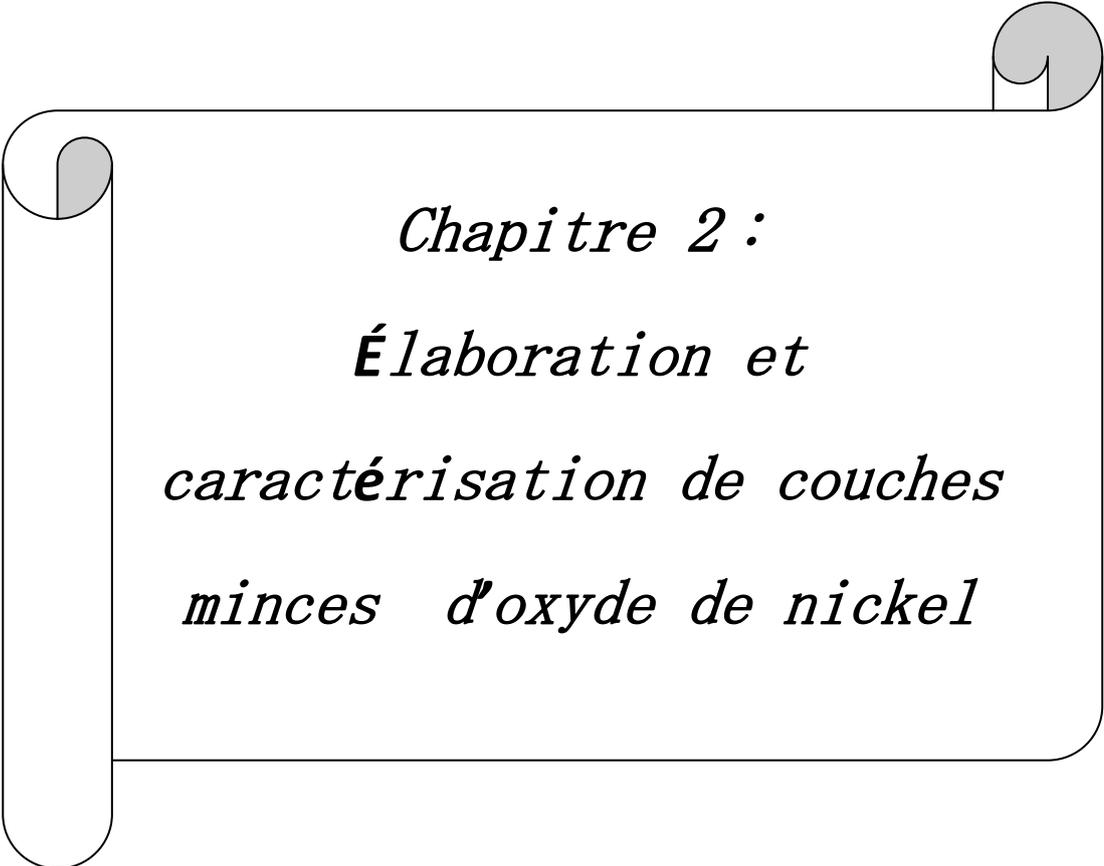
Cette méthode est simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et permet un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution initiale...).

Chapitre1 : TCO, Couches minces et les techniques de dépôt



Conclusion:

L'utilisation des couches minces des matériaux comme Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) a des effets positifs sur divers domaines de la technologie. Les propriétés exceptionnelles des couches minces et leur convergence avec les technologies existantes peuvent certainement apporter des solutions dans divers domaines.



Chapitre 2 :
Élaboration et
caractérisation de couches
minces d'oxyde de nickel

Introduction

Ce chapitre concerne l'élaboration des couches minces par la technique de spray pyrolyse et Généralité sur NiO avec une présentation sur les méthodes de caractérisations des propriétés structurales, optiques et électriques

1 Informations sur le Nickel

Le NICKEL(Ni) compte parmi les plus polyvalents et les plus importants des principaux métaux industriels

Tableau 5:Quelques propriétés du Nickel [20]

nombre dans le tableau périodique	28
La masse atomique	58.6934 g.mol ⁻¹
Structure cristalline	cubique à faces centrées (CFC)
Densité	8.902 g/cm ³
Température de fusion	1453 °C
La résistivité électrique	68.44 nΩ · m
la conductivité électrique	25.2% IACS

Tableau 6:La consommation mondiale de nickel [20]

Utilisation	Consommation %
Acier inoxydable	62.7
Alliages à base de nickel	11.9
Placage	9.7
Aciers alliés	9.0
Produits de fonderie	3.5
Alliages à base de cuivre	1.4
Autres	1.8

2 Quelques source sur le Nickel

Les minéraux nickélifères ont des compositions chimiques variées [27] :

- Arséniures de nickel
- L'awaruite Ni₃Fe

- Le ferro-nickel natif
- Les silicates de nickel
- Les sulfures de fer et de nickel
- Les sulfures de nickel

Tableau 7: Informations sur certains Precurseur de nickel [26]

Molécule	Formule moléculaire	Masse molaire (g/mol)	Apparence	Densité (g/cm ³)	Solubilité dans l'eau (mg/l) 20°C
<i>Nickel Chloride</i>	Cl ₂ H ₁₂ NiO ₆	237.69	Solide cristallin vert	1.92	2540
<i>Nickel Acetate</i>	C ₄ H ₆ NiO ₄	176.78	Solide cristallin vert	1.798	Facilement soluble
<i>Nickel Nitrate</i>	Ni (NO ₃) ₂	290.08	Solide cristallin vert	3.55	6.42 × 10 ⁵

3 Généralité sur NiO

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc) de type rock salt chaque cellule unitaire cubique a quatre atomes de Nickel et quatre atomes d'Oxygène, chaque atome de nickel entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de six atomes de nickel [21]

Cette structure possède une maille élémentaire avec des paramètres $a = 4.117 \text{ \AA}$ [22] et un groupe spatial Fm3m.

3.1 Production de NiO

L'oxyde de nickel NiO peut être préparé par plusieurs méthodes [26] :

La méthode la plus simple et la plus réussie de préparation est par pyrolyse d'un alliage des composés de nickel (II) tels que l'hydroxyde, le nitrate et le carbonate, ce qui donne une poudre vert clair.

La Synthèse de NiO Par chauffage de nickel au-dessus de 400 ° C, la poudre de nickel réagit avec l'oxygène pour donner de NiO.

La Synthèse de l'oxyde de nickel par chauffage le métal (Ni) aux présences de l'oxygène (peut produire une poudre gris/noire qui indique la non-stoechiométrie). L'oxyde de nickel est réalisé par chauffage d'un mélange de poudre de nickel et de l'eau à 1000 ° C dans procédés industriels

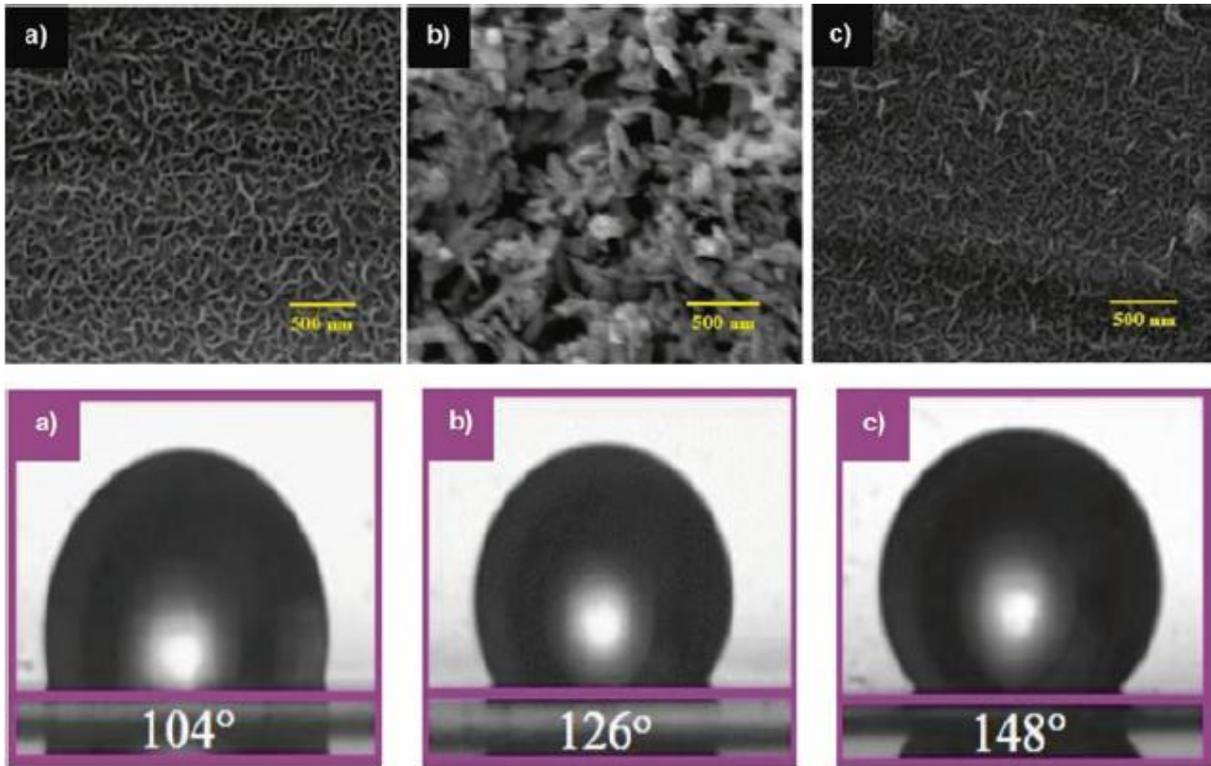


Figure 14 :Préparé de NiO avec différents précurseurs anioniques (a) NiCl₂, (b) Ni (NO₃)₂, et(c) NiSO₄ [28]

3.2 La déposition de couches minces de NiO

- Le dépôt de couches minces de NiO a partir de la solution de **Nickel Chloride**



- Le dépôt de couches minces de NiO a partir de la solution de **Nickel Nitrate**



- Le dépôt de couches minces de NiO a partir de la solution de **Nickel Sulphate**



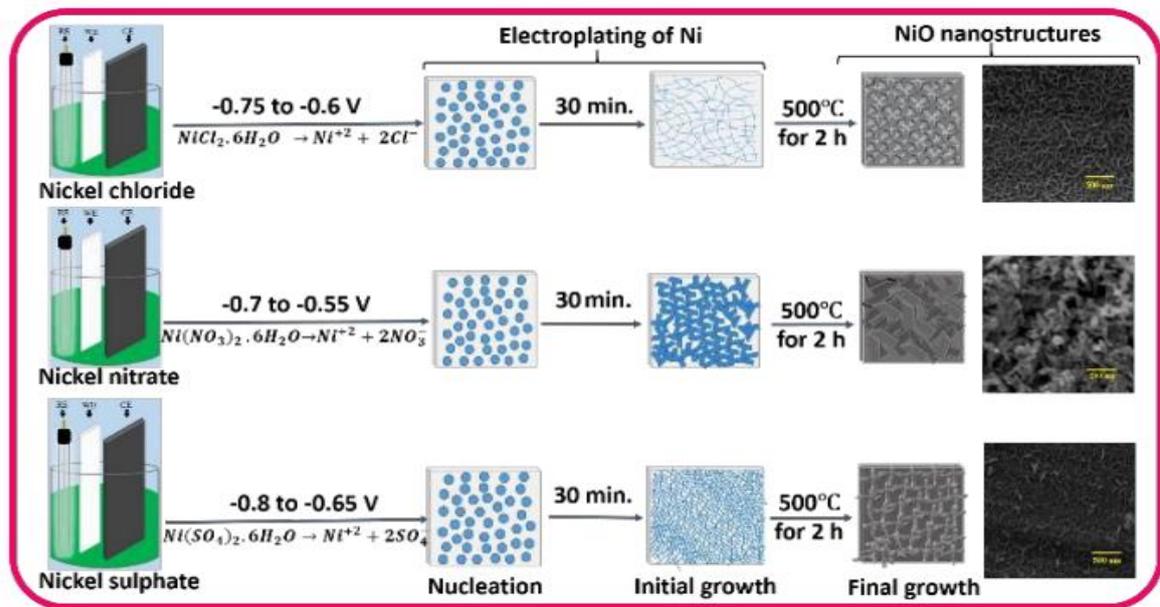


Figure 15: la représentation schématique du mécanisme de réaction plausible et étapes de la formation du NiO [28]

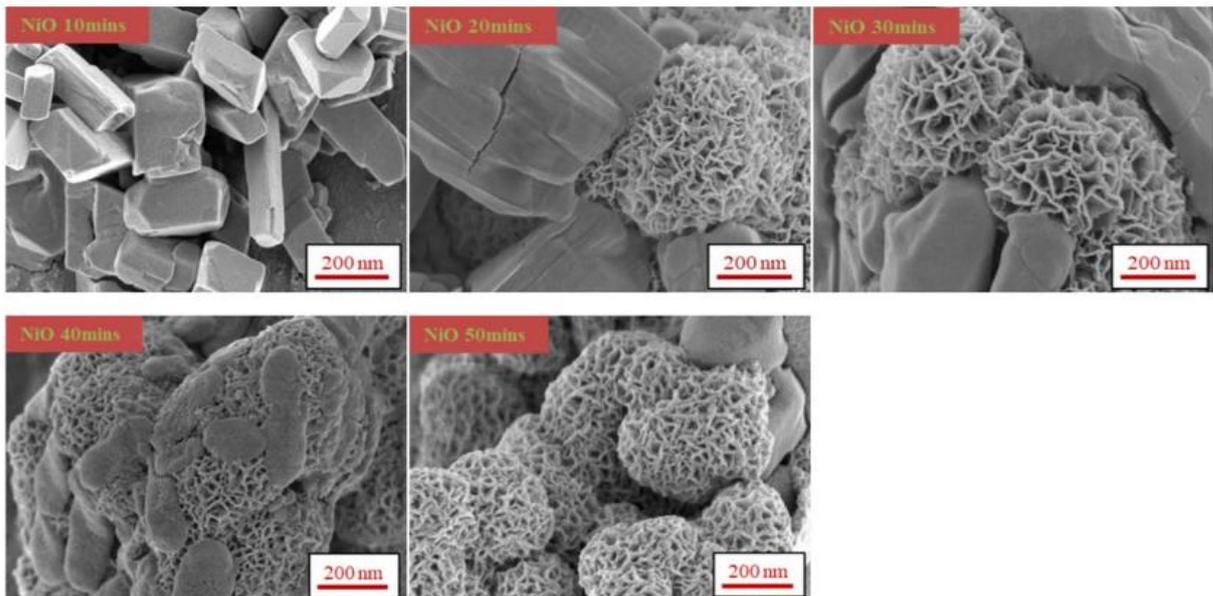


Figure 16: Couches de NiO déposés à différents temps de dépôt [34]

4 Les Propriétés de NiO

Les Propriétés d'oxyde de nickel sont très intéressantes donc il a un intérêt particulier car le matériau a récemment une variété d'applications.

Tableau 8: Quelques propriétés générales de NiO.

propriété	valeur	ref
Apparence	Solide cristallin vert	[26]
Numéro atomique moyen	18	[8]
Masse molaire (g/mol)	74.69	[11]
Masse atomique moyen (g)	27.35	[8]
Densité (g/cm ³)	6.67	[11]
Température de fusion (°C)	1995	[26]
Solubilité dans l'eau (mg/L)	1.1 à 20°C	[8]
Enthalpie de formation à 298k	-239.701KJ/mole d'atomes	[6]
Entropie S^0 (JK ⁻¹ .mol ⁻¹)	38.00	[6]

4.1.1 Propriétés structurales de NiO

L'oxyde de Nickel (*NiO*), qui est un composé binaire du groupe (VIII-VI), il se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type *NaCl*

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 plan (100) est un plan mixte (50 % Ni et 50 % O) et non-polaire stable. Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire donc instable.

Le cristal NiO orienté selon (111) à cause d'empilement des plans constitués uniquement d'anions ion O^{-2} et de cations ion Ni^{+2} d'autre part alternant au long de la direction [111]. [32]

La stabilisation d'un oxyde de nickel fortement non stœchiométrique, l'existence d'une valence mixte Ni^{2+}/Ni^{3+} au sein du matériau résultant de postes vacantes de Ni. Cela conduit à une conductivité de type p. [25, 21]

Tableau 9: Propriétés structurales de NiO

Structure	cF _c (Rock Salt)	[21], [32]
Paramètre cristallin (Å)	a = b = c = 4.177	[22]
Groupe spatial	Fm3m	[22]
Densité volumique (g/cm ³)	6.67 ; 6.72	[26], [11]

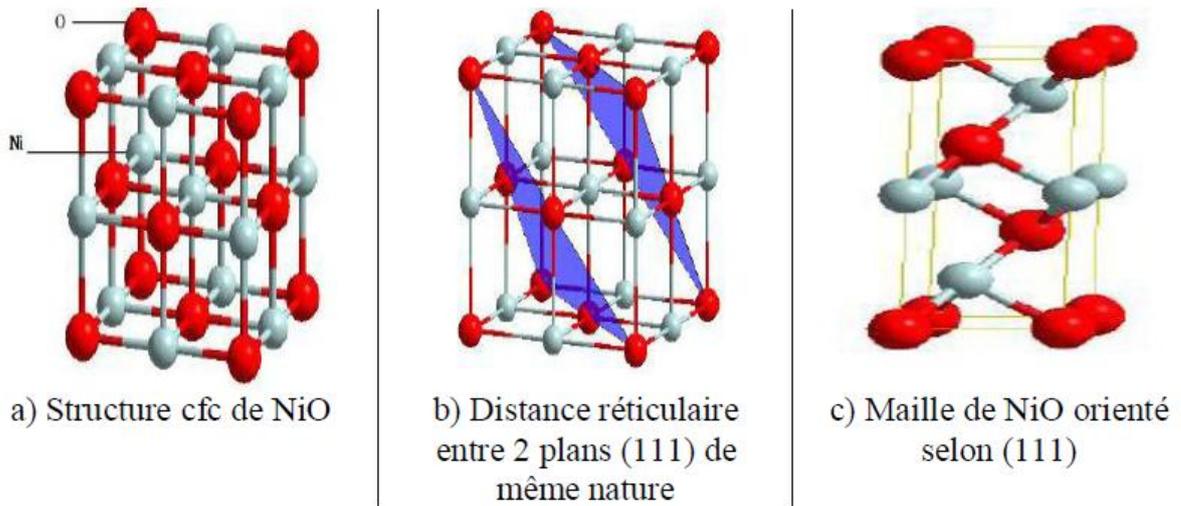


Figure 17: Structure cristalline de NiO (structure cubique à face centrée) [33]

4.1.2 Propriétés optiques de NiO

Les propriétés optiques sont présentées dans les figures et les tableaux comme suit :

La figure 18 présente la transmittance de NiO en fonction de la longueur d'onde incidente, **le tableau 10** illustre les paramètres des propriétés optiques de film de NiO selon [36], et la **figure 19** présente La structure des bandes énergétiques de NiO.

Figure 18: Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO pure en fonction de la longueur d'onde [36]

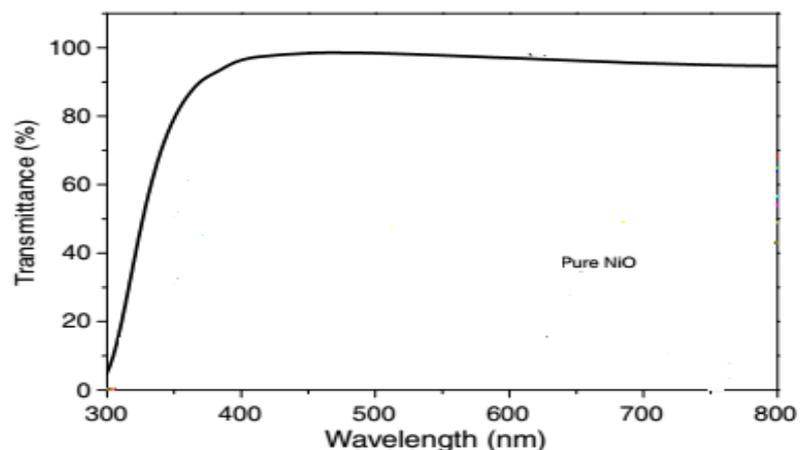


Figure 19: La structure des bandes énergétiques de NiO [59]

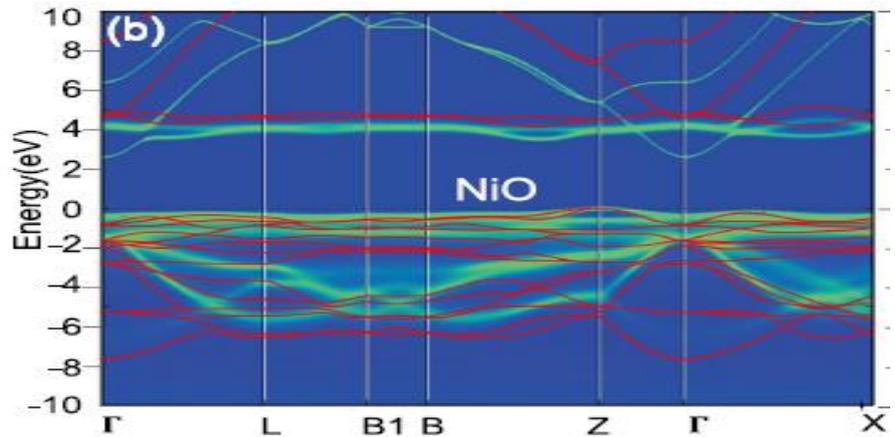
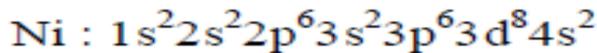
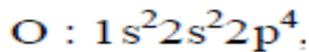


Tableau 10: Quelques propriétés optiques

Transmittance (%)	40-80	[57,58]
Indice de réfraction	2.33	[11]
Energie de gap E_g (eV)	3.5 - 4	[57,58]

4.1.3 Propriétés électriques de NiO

Le NiO est un semiconducteur du groupe (VIII-VI), il est un matériau semi-conducteur type p, extrinsèque les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du nickel constituent la zone de conduction. Le film de NiO pur a une faible conductivité, elle dépend fortement des défauts microstructuraux existant dans les cristallites de NiO, tels que les lacunes de nickel et les défauts interstitiels. [3]

Tableau 11: Quelques propriétés électriques de NiO

Conductivité. σ (Ωcm) ⁻¹	$10^{-4} - 10^{-3}$, $\sim 5 \cdot 10^{-5}$	[37], [38]
Mobilité. μ (cm ² /V.s)	0.1-1	[38], [8]
Densité électronique. n_v (cm ⁻³)	10^{17} - 10^{19}	[38], [4]
Constante diélectrique	11.9	[4], [8]
Type de conduction	Type P	[37]

5 Les applications de NiO

NiO a suscité un intérêt technologique et industriel croissant. Cet intérêt porte principalement sur leurs propriétés (propriétés optiques, magnétiques, électriques et catalytiques) associées à des caractéristiques générales telles que la dureté mécanique, la stabilité thermique ou la passivité chimique. [39]

- MICRO-SUPERCONDENSATEUR :

Les supercondensateurs à micro-échelle permettent de nouvelles applications dans les microcapteurs sans fil et les dispositifs microélectroniques [40]

- DISPOSITIFS À BASE DIELECTRIQUE :

Un matériau est classé comme "diélectrique" s'il a la capacité de stocker de l'énergie lorsqu'un champ électrique externe est appliqué [40 ,42 ,43]

- DISPOSITIFS ÉLECTROCHROMIQUES (ECDS) :

L'électrochromisme fait référence au changement persistant et réversible des propriétés optiques d'un matériau par une impulsion de tension appliquée [44]

- MICRO-BATTERIE ET DISPOSITIFS NANO-ÉLECTRONIQUES :

Construit des nano-fils NiO avec des électrodes en or et en platine et étudié l'effet des électrodes sur les propriétés de transport [45]. Nano-NiO améliore la durée de vie du cycle et la réaction redox réversible des couches d'interphase d'électrolyte solide, ce qui se traduit par une capacité réversible plus élevée. [46]

- CAPTEUR GAS :

Les perspectives d'application du NiO ont un avenir prometteur dans le domaine de la détection de gaz [47,48]

- ABSORBEURS MICRO-ONDES

L'utilisation de matériaux pour l'absorption des micro-ondes est un sujet d'intérêt pour diverses communautés scientifiques. NiO pourrait être un candidat prometteur en tant que matériau micro-ondes avancé pour diverses applications pratiques [49]

- CELLULES SOLAIRES

Il y a un besoin de cellules solaires abordables, propres, efficaces et durables. Les cellules photovoltaïques (PV) utilisent les matériaux semi-conducteurs pour transformer la lumière en électricité lorsqu'elles sont exposées à la lumière [41] .Les études sur NiO contribuera à faire

progresser le développement de matériaux de cellules solaires à faible coût, respectueux de l'environnement et durables [50]

- INDUCTEURS

L'inducteur est l'un des composants électroniques de base ayant une grande variété d'applications dans divers circuits électroniques. L'utilisation de Nio dans la fabrication d'inducteurs donne des bons résultats [51]

6 Les Propriétés de Cobalt

COBALT(Co) est classé comme un métal stratégique et critique en raison de ses applications dans les industries liées à la défense et la dépendance des pays industrialisés sur les importations de cobalt. Le cobalt est utilisé pour fabriquer des superalliages résistants à la chaleur, des alliages résistants à la corrosion et à l'usure, des aimants, des aciers à outils à haute vitesse et des carbures cémentés. Certains alliages de cobalt sont également biocompatibles, ce qui les a incités à être utilisés comme implants orthopédiques. Les composés de cobalt sont également importants pour les applications non métallurgiques, comme les catalyseurs pour les industries pétrolières et chimiques, les agents de séchage pour les peintures, les vernis et les encres, les couches de fond pour les émaux de porcelaine, les pigments, les batteries et les supports d'enregistrement magnétique. [20]

Tableau 12:Quelques propriétés du Cobalt [20]

nombre dans le tableau périodique	27
La masse atomique	58,9332 g.mol ⁻¹
Structure cristalline	hexagonale compacte (hcp) < 417 °C cubique à faces centrées (cfc) 417 <T< 1493°C
Densité	8.85g/cm ³
Température de fusion	1493 °C
La résistivité électrique	63 nΩ · m
la conductivité électrique	27.6% IACS

7 Méthode de spray pyrolyse

Films préparés par la technique de spray pyrolysis ont été utilisés dans divers dispositifs tels que les cellules solaires, capteurs, revêtements antireflets, revêtements thermiques, piles à combustible à oxyde solide, et beaucoup d'autres [52]

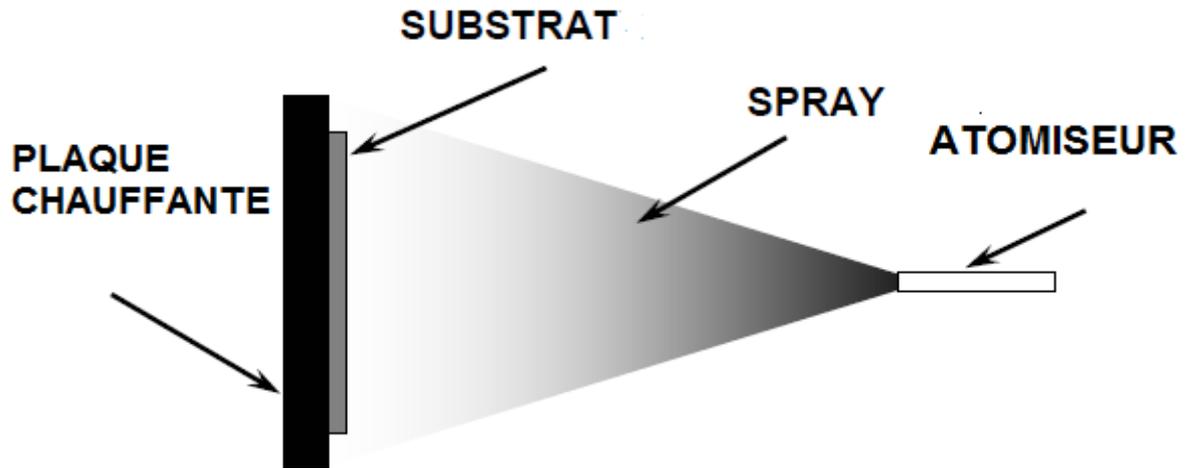


Figure 20: Schéma de l'équipement de spray pyrolysis [52]

Le dépôt de couches minces au moyen de la technique spray pyrolysis consiste à vaporiser une solution de sel métallique sur un substrat chauffé. Les gouttelettes ont un impact sur la surface du substrat, se propagent dans une structure en forme de disque et subissent une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du moment et du volume de la gouttelette, ainsi que de la température du substrat. Par conséquent, le film est généralement composé de disques superposés de sel métallique convertis en oxyde sur le substrat chauffé. [52]

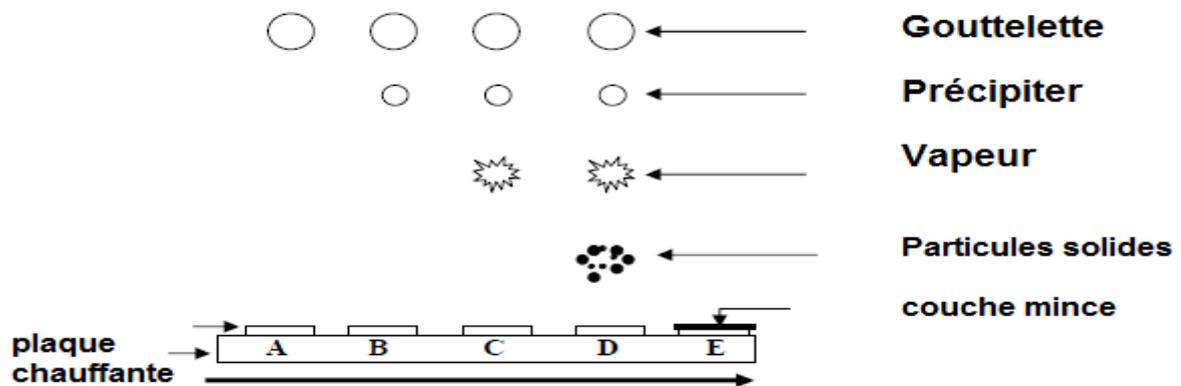


Figure 21: Mécanisme de formation de couches minces par méthode de spray pyrolysis [52]

7.1 Facteurs régissant la formation de couches minces par spray pyrolysis

- ✓ Température de surface du substrat
- ✓ Débit de solution
- ✓ Type de sel
- ✓ Solvant
- ✓ Temps de dépôt
- ✓ Distance entre la buse et le substrat
- ✓ Additifs
- ✓ Taux de dépôt

7.2 *Avantage de la technique de spray pyrolysis*

La technique de spray pyrolysis offre la possibilité de produire des couches minces dans la gamme d'épaisseur de 1 à 10 μm à des taux de dépôt élevés. La simplicité du processus, le faible coût de l'équipement, et un large choix de précurseurs sont les avantages de cette technique [52]

8 *Montage expérimentale*

Les couches minces d'oxyde de nickel (NiO) incrusté de cobalt (Co) sont déposées sur des substrats de verre à l'aide de la méthode spray pyrolysis. Nous utilisons la poudre du chlorure de nickel comme source de nickel et de chlorure de cobalt comme source de cobalt.

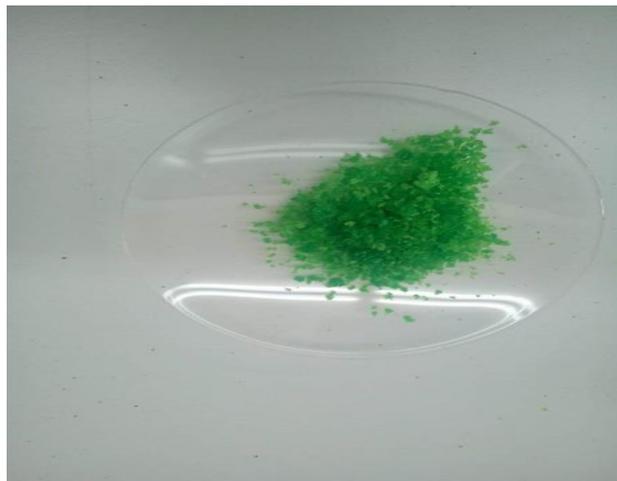


Figure 22:chlorure de nickel hydraté [5]

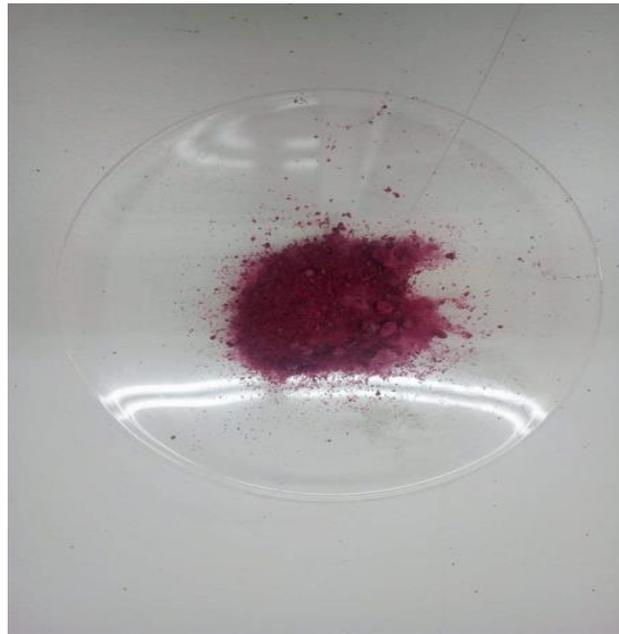


Figure 23:chlorure de cobalt [5]

8.1 Préparation des solutions

Dans notre travail, Nous utilisons la poudre du chlorure de nickel de la masse molaire : 237.71 g/mol et de chlorure de cobalt la masse molaire : 237.93 g/mol comme matériaux sources avec de l'eau distillée comme dissolvant. Cette solution est préparée avec des différents pourcentages de Co, comme indiqués dans le **Tableau 13**

Tableau 13: La solution du mélange pour les différents pourcentages de Co

Volume du (NiCl ₂ , 6H ₂ O) ml	05	4.88	4.75	4.63	4.50
Le pourcentage du Co (%.vol)	0	2.5	5	7.5	10
Volume du dopant (CoCl ₂ , 2H ₂ O) ml	0	0.12	0.25	0.37	0.50

8.2 Conditions expérimentales

Cette expérimentale dépend de plusieurs conditions, le **tableau 14** présent quelques conditions principales :

Tableau 14: Conditions expérimentales

le volume de solution	5 ml
la température de substrat	350 °C
Distance Bec-substrat	18 cm.
la pression	1 bar
le temps de dépôt	20 min
Substrats utilisés	verre

9 Les techniques de caractérisation

Les méthodes expérimentales présentées permettent d'étudier les propriétés physiques et chimiques des films minces, en particulier les films minces à oxydes

9.1 Caractérisation structural

9.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier et d'identifier les différentes formes cristallines présentes dans un solide.

C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. [53]

9.1.1.1 Principe

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires) [53]

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon

les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg [53] :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Avec :

d : la distance interréticulaire

θ (°) : l'angle d'incidence des rayons X

n : n est un entier

λ (Å) : est la longueur d'onde des rayons X

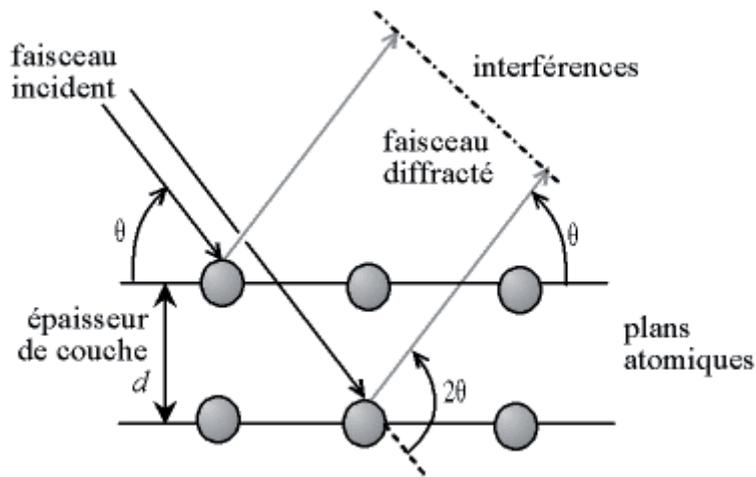


Figure 24 : Schéma représentant le principe de la loi de Bragg [53]

La loi de Bragg permet donc d'associer chaque pic avec un plan atomique imaginaire, et pour présenter un plan, les index Miller sont généralement utilisés. Donc On peut de associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction c'est d'indexation des pics. [54]

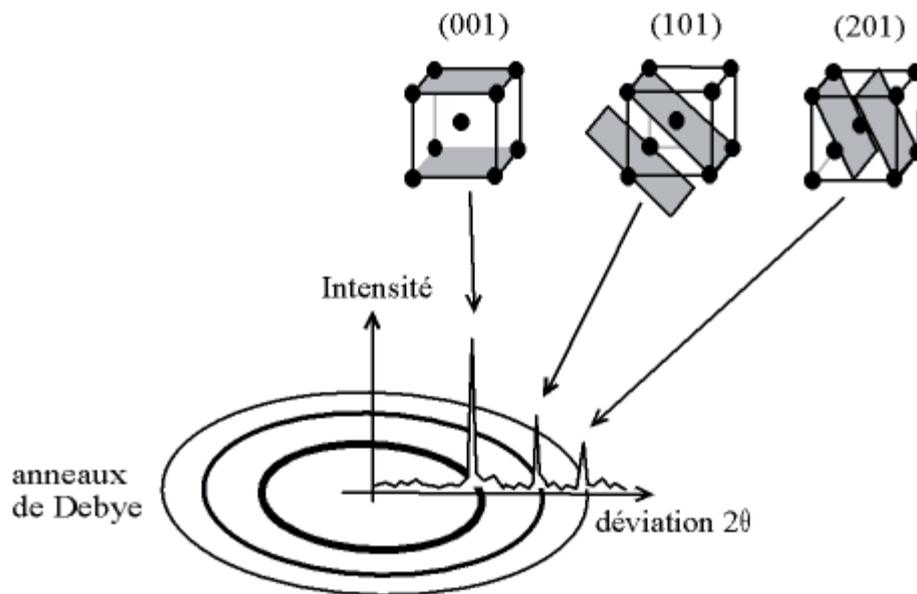


Figure 25 : Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

Les deux principales caractéristiques obtenues à partir d'une analyse de la largeur de pic sont la taille cristalline et la contrainte

9.1.2 Williamson–Hall Plot

Il est bien connu que la diffraction des rayons X ne compte que pour la taille cristalline pour l'élargissement du pic ; cependant, le microstrain est une autre cause pour l'élargissement des pics. La contribution de la taille cristalline (D) et du microstrain (ϵ) à l'élargissement du pic XRD peut être obtenue à partir de la relation Williamson-Hall.

Elargissement total du pic = Elargissement dû à la taille cristalline (β_D) + Elargissement dû à la déformation (β_ϵ)

$$\beta_T = \beta_D + \beta_\epsilon \quad (2.2)$$

La taille cristalline moyenne a été estimée par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (2.3)$$

$$\epsilon = \frac{\beta_\epsilon}{4 \tan \theta} \quad (2.4)$$

où k est la constante de Scherrer, β est le FWHM du pic de diffraction pour lequel la taille cristalline doit être calculée, θ est l'angle de diffraction de ce particulier pour le pic et λ est la longueur d'onde du rayon X utilisé et D est la taille cristalline moyenne.

À partir de l'équation (2) et (3) on a :

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.5)$$

$$\beta_{\varepsilon} = \varepsilon 4 \tan \theta \quad (2.6)$$

Donc l'équation (1) devient :

$$\beta_T = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + \varepsilon 4 \tan \theta$$

$$\beta_T \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + \varepsilon 4 \sin \theta \quad (2.7)$$

L'équation (6) est de la forme :

$$y = b + ax$$

Le microstrain a été obtenu à partir de la pente d'un graphique linéaire en traçant $(\beta \cos \theta)$ par rapport à $(4 \sin \theta)$ et l'interception y du graphique nous fournit la taille cristalline (D) précise due au microstrain [55,56]

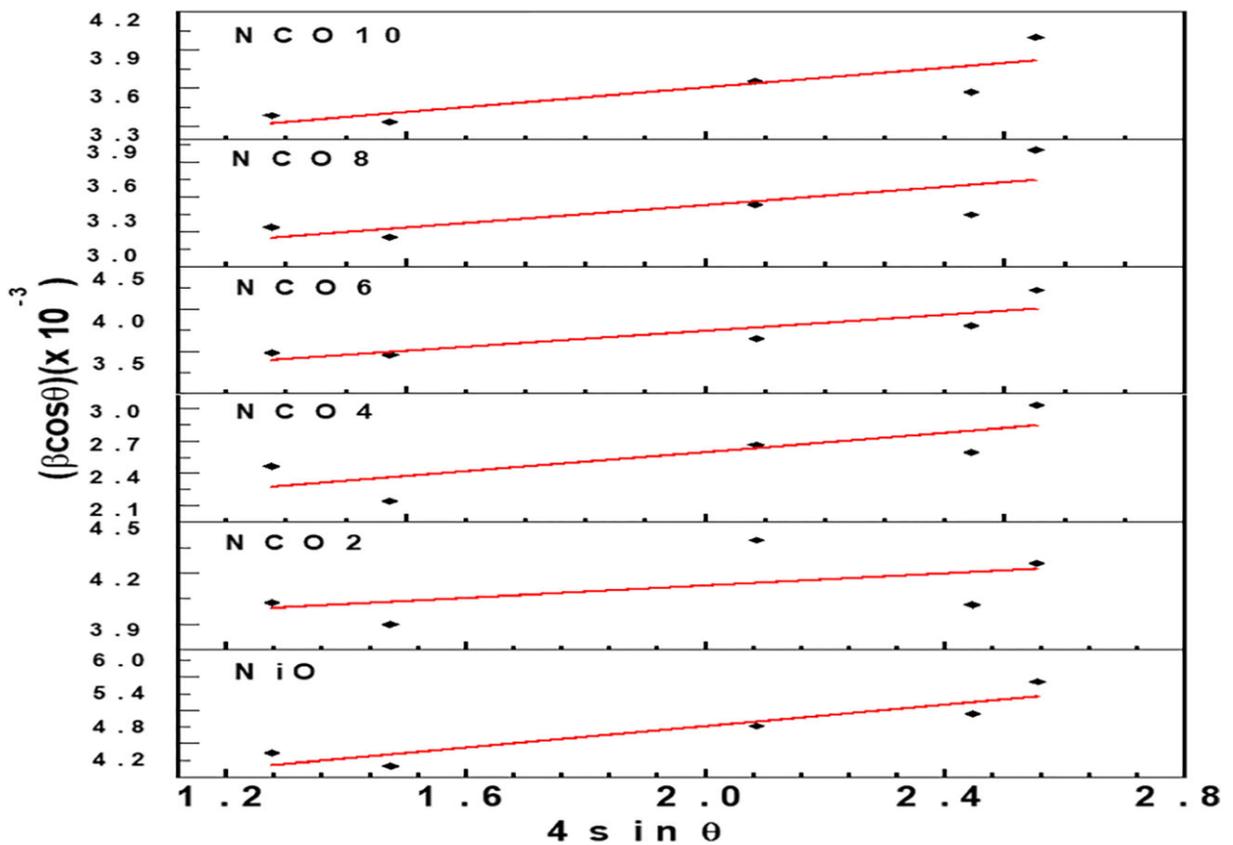


Figure 26: Les plots d'échantillons de poudre NiO pure et co-dépôtée par la méthode de Williamson-Hall [55]

9.2 Caractérisation optique

Cette spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est : Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$ l'UV-Visible et proche de l'infrarouge : $400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$. L'exploitation des courbes a permis de déterminer Les propriétés principales dans la caractérisation optique sont : la transmittance, le coefficient d'absorption, l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach

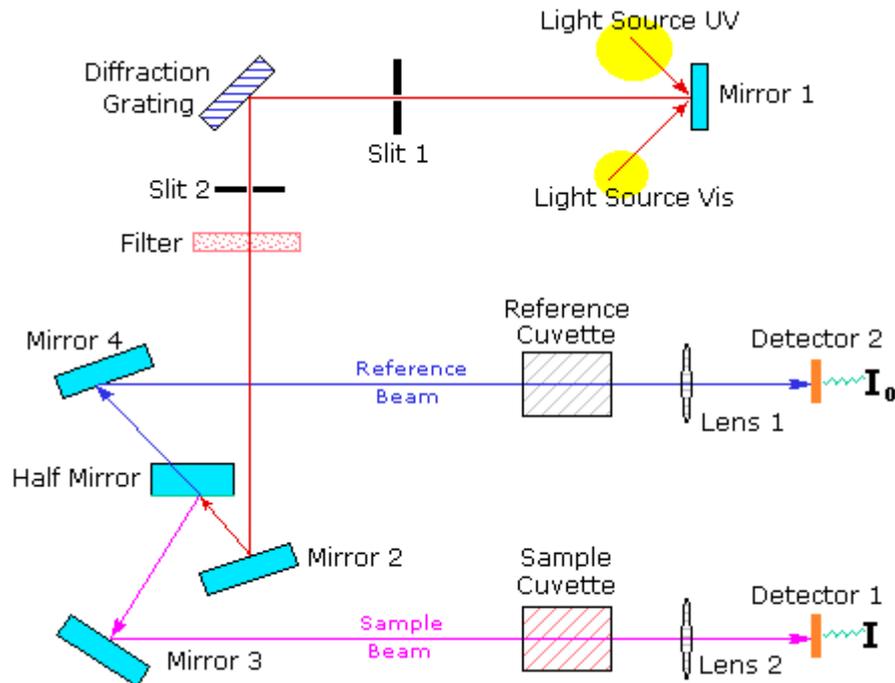


Figure 27: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible [9]

9.2.1 Traitement du spectre de transmission

La figure 12.a présente un spectre de transmission d'une couche mince, à partir de ce spectre, on note la présence de deux régions :

Une région de forte absorption dans l'ultraviolet ($360 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) qui correspond à l'absorption fondamentale. Cette absorption est due à la transition inter-bande dans le matériau (transition de la BV vers la bande BC).

Une région de forte transmission située entre 400 et 1000 nm qui présentant des franges d'interférences dans le visible [9]

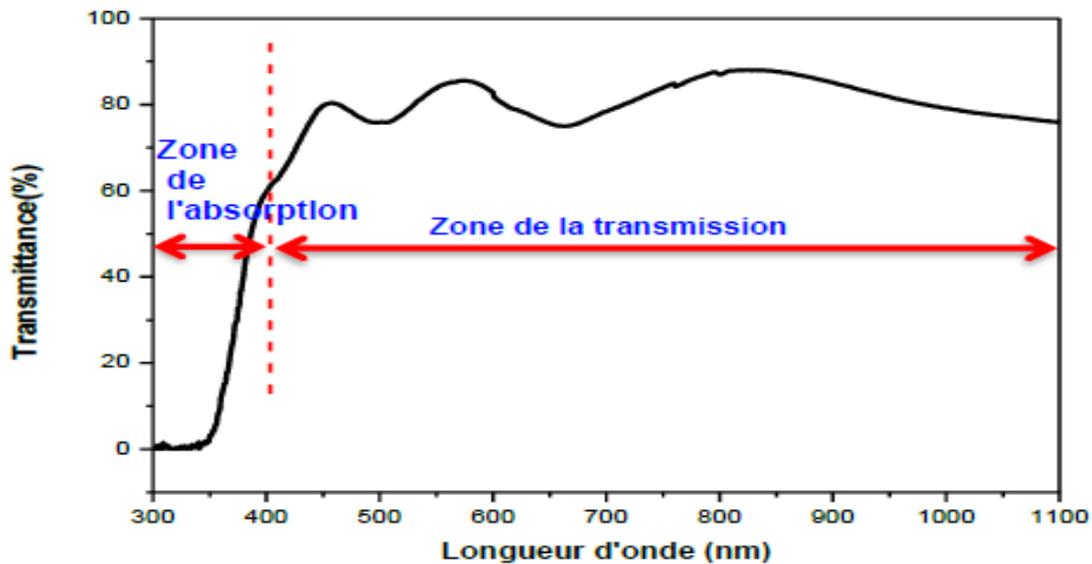


Figure 28: Spectre de transmission d'une couche mince [9]

9.2.2 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption (α) des films minces a été déterminé à partir des mesures de transmission en utilisant [58] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.8)$$

9.2.3 Energie de gap :

La détermination de l'énergie de gap optique E_g est basée sur le modèle de Tauc . E_g est relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante [58] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2.9)$$

Où A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est le gap optique exprimé en eV, $h\nu$ est l'énergie photonique en eV

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ présente une partie linéaire par extrapolation avec l'axe des énergies qui donne la valeur de l'énergie du gap optique

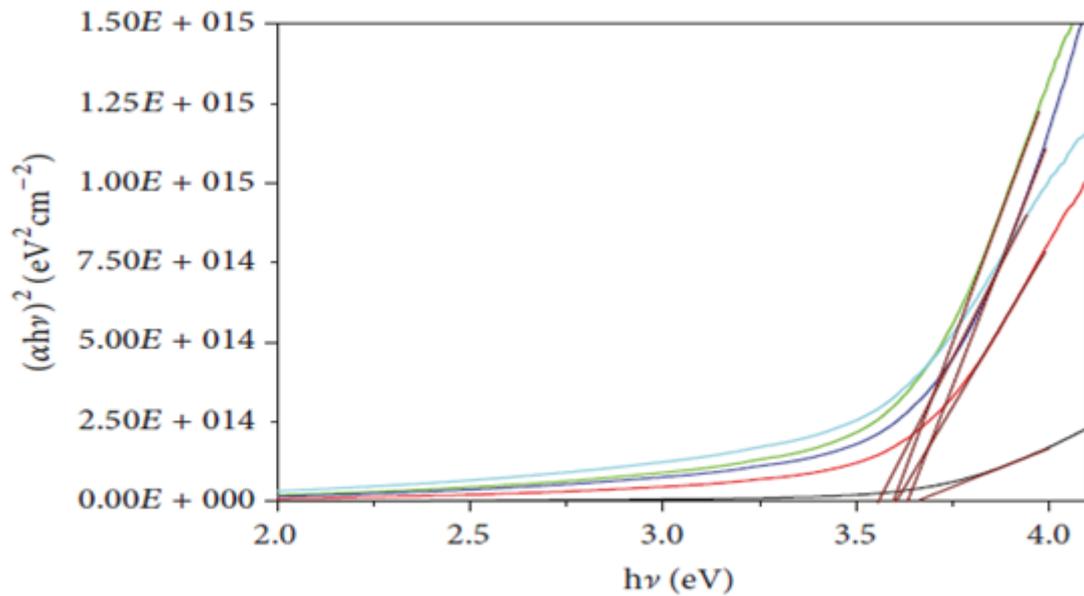


Figure 29: Estimation de l'énergie de gap (E_g) à partir de la relation de Tauc des couches minces de NiO [58]

9.2.4 Energie d'Urbach :

Un désordre, appelé queues d'Urbach, qui est lié à la largeur des états localisés disponibles dans la bande interdite optique des couches minces et a affecté sa structure. Cette largeur, des états localisés, est directement liée à une queue exponentielle similaire pour la densité d'états près des bords de bande et peut être exprimée par la relation suivante :

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}} \quad (2.10)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la valeur E_u :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (2.11)$$

L'énergie d'Urbach est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln \alpha = f(h\nu)$. [9]

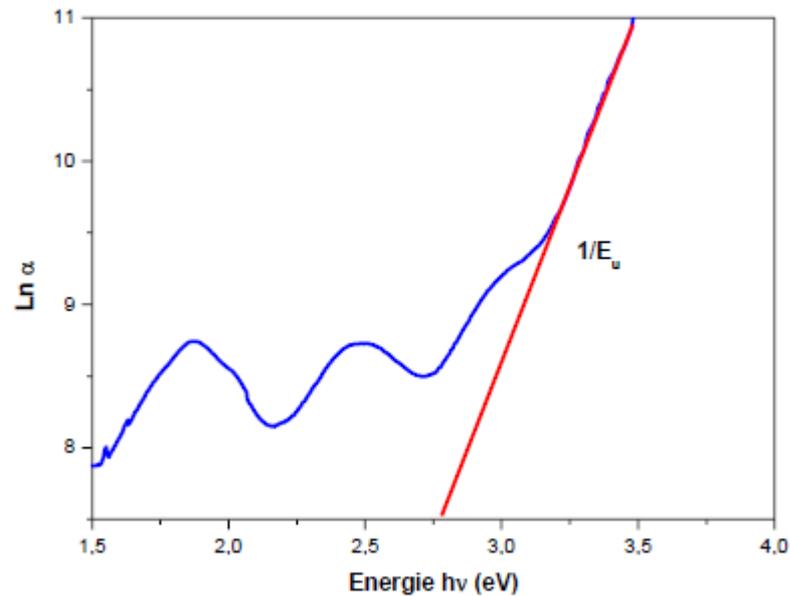


Figure 30: Détermination d'énergie d'Urbach de la couche [9]

9.3 Caractérisation électrique

Les caractéristiques électriques mesurées sur les échantillons concernent des mesures en courant continu et il est réalisé en utilisant un dispositif de mesure composé de 4 pointes métalliques alignées : deux pointes servent à injecter le courant et les deux autres pointes servent à mesurer la différence de potentiel. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant. Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne :

$$\frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{d} \quad (2.12)$$

Où ρ : est la résistivité de la couche

d : est l'épaisseur de la couche.

K : un coefficient sans dimension (valeur pratique : $1/K = 4.532$)

V : la tension du courant

I : l'intensité du courant

Le rapport ρ/d caractérise la couche, on le note R_s (Ohms). On a alors :

$$\frac{V}{I} = K \cdot R_s \quad (2.13)$$

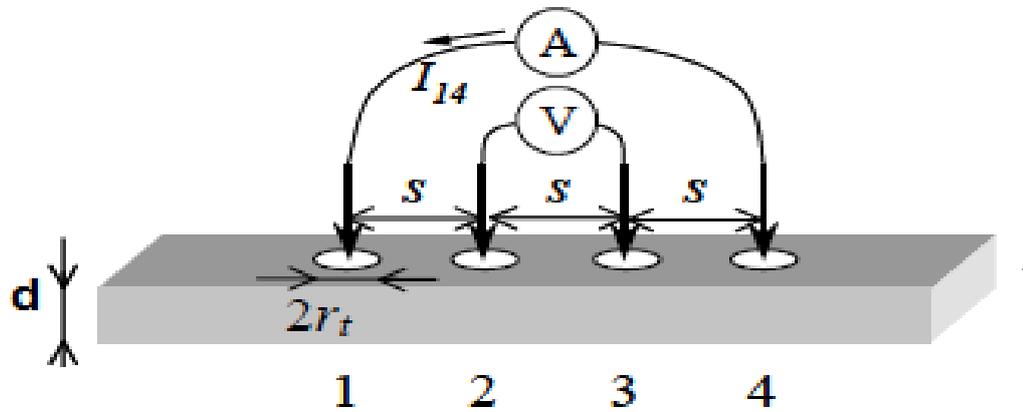


Figure 31: Methode de quatre pointes [9]

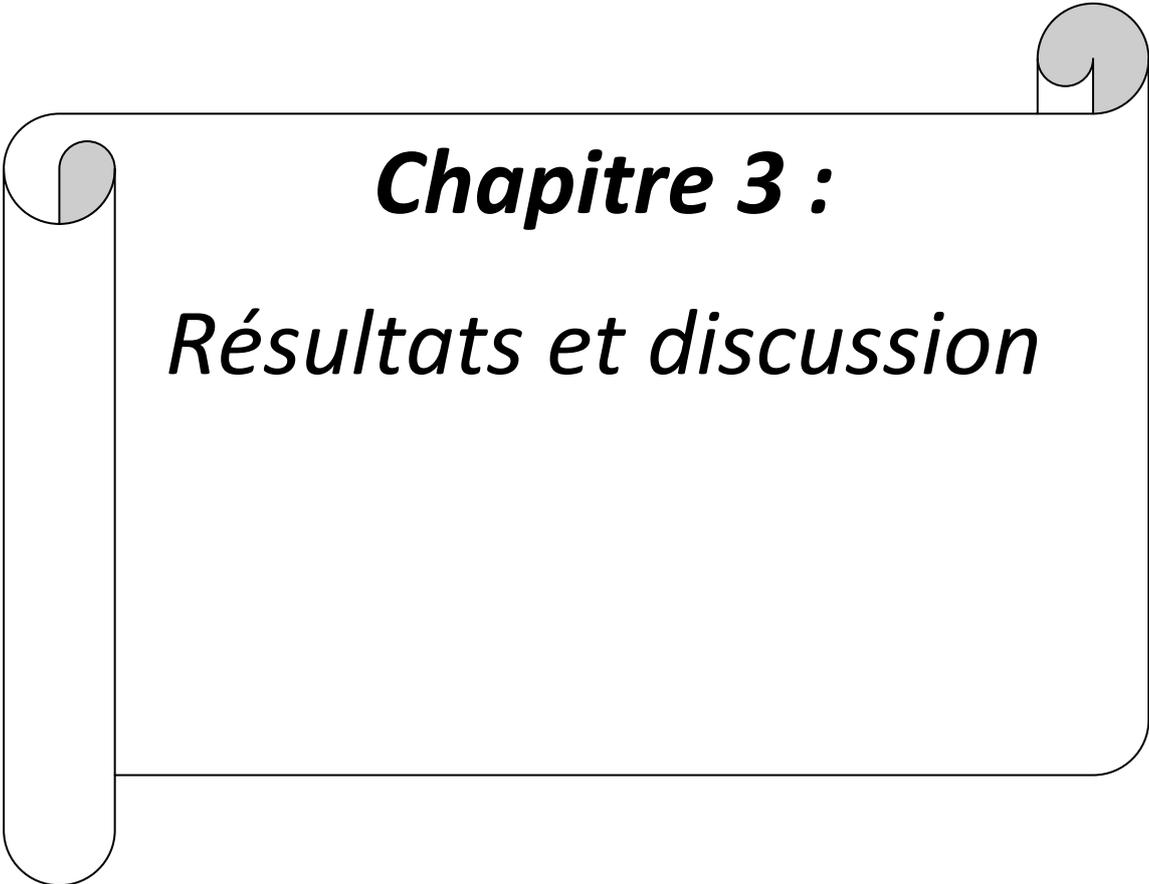
La conductivité électrique σ est obtenue à partir de la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.14)$$

Avec : $\rho = R_s \cdot d$

Conclusion

Ce chapitre donne une description des différentes méthodes expérimentales qui sont principalement utilisées pour la caractérisation et la modélisation des couches minces des TCOs comme NiO



Chapitre 3 :

Résultats et discussion

Chapitre 3 : résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail qui est basé sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) pure et dopées par le cobalt. Les couches obtenues ont été caractérisées par des méthodes : structurale, optique et électrique pour décrire l'effet du dopage par le cobalt sur les couches minces.

1 Propriétés structurales

1.1 Caractérisation par DRX

Le spectre des rayons X des couches minces d'oxyde de nickel pure et dopé cobalt à différentes pourcentage (0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%) élaborées par spray pyrolyse ont été enregistrés et illustrés dans la figure 32. D'après la figure, il est évident que les quatre pics sont indexés comme (111), (200), (220) et (222) correspondant aux angles de diffraction 2θ inclus dans le **tableau 15**, qui correspondent à la structure cubique à faces centrées de NiO qui sont conformes aux données du fichier PCPDFWIN [22].

La présence de pics indique que les films sont de nature polycristallin.

Toutes les couches minces de NiO dopées au Co ont montré une claire préférence pour la croissance suivant des plans (111).

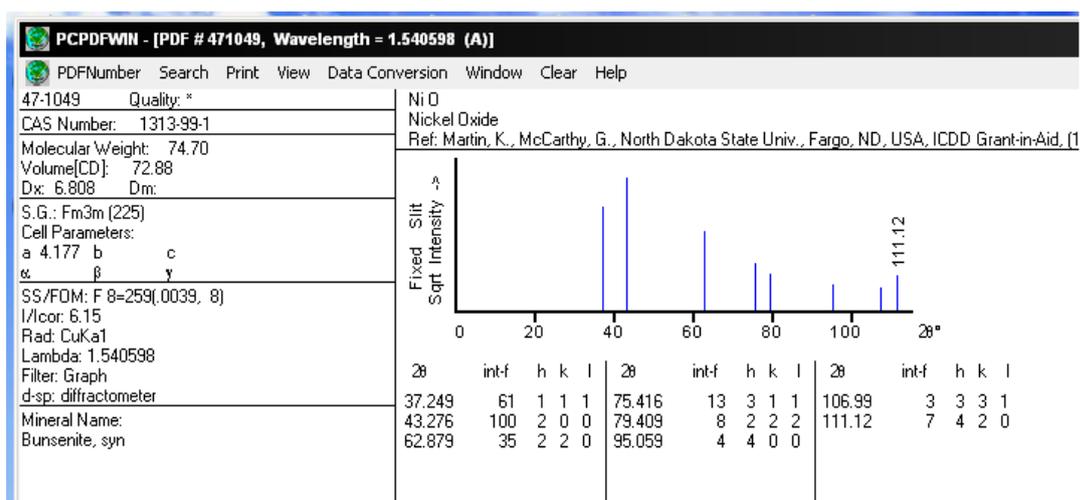


Figure 32 : Fiche PCPDFWIN relative à l'oxyde de nickel

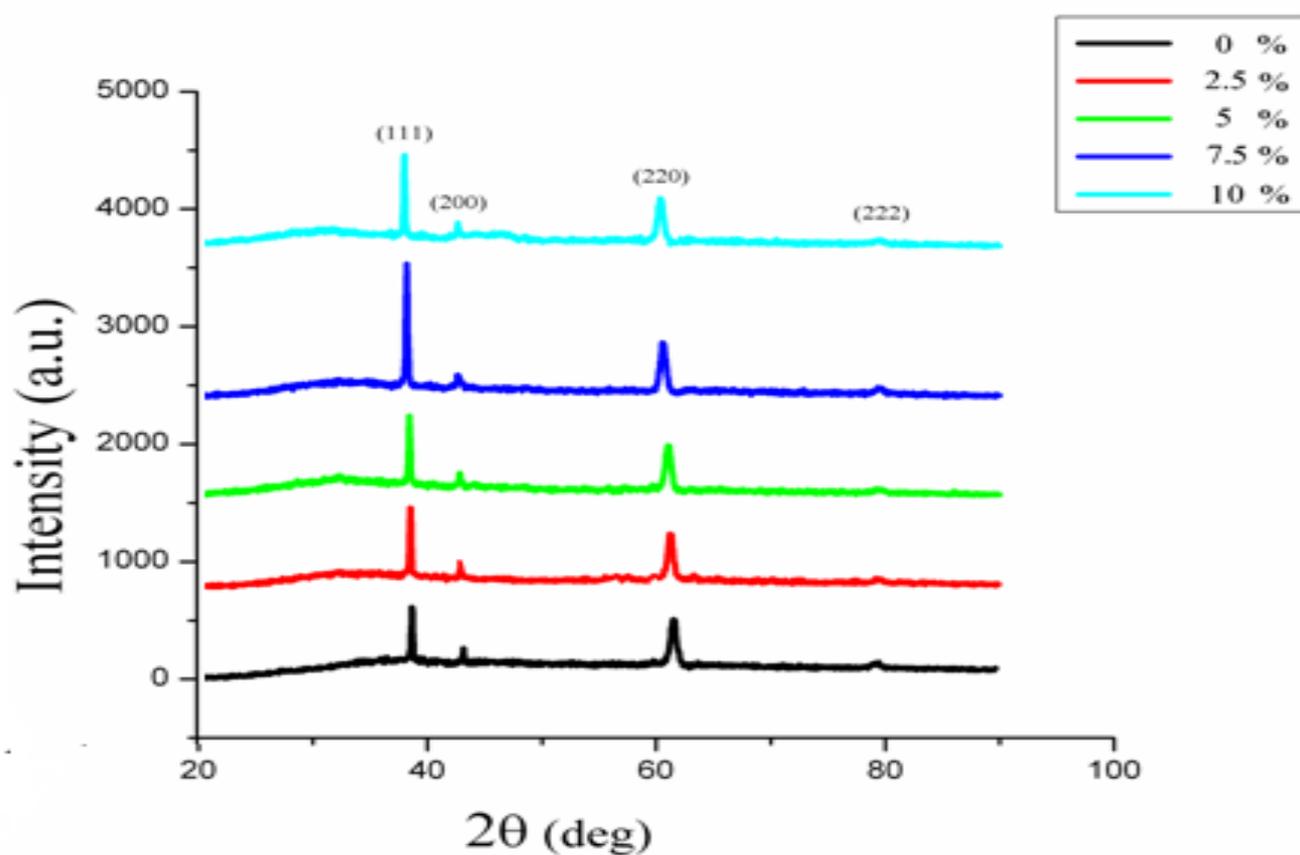


Figure 33 : Spectres de diffraction des rayons X des films minces de NiO avec différentes concentration de cobalt

Les résultats obtenus par la technique de diffraction des rayons X comme la taille moyenne des grains, la déformation et la densité de dislocation sont résumés dans **le tableau 15** suivant :

Où

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

D : la taille moyenne des cristallites (taille des grains).

ε : la déformation.

δ : La densité de dislocation en cm^{-2} .

θ : l'angle de diffraction de raie.

Chapitre 3 : résultats et discussions

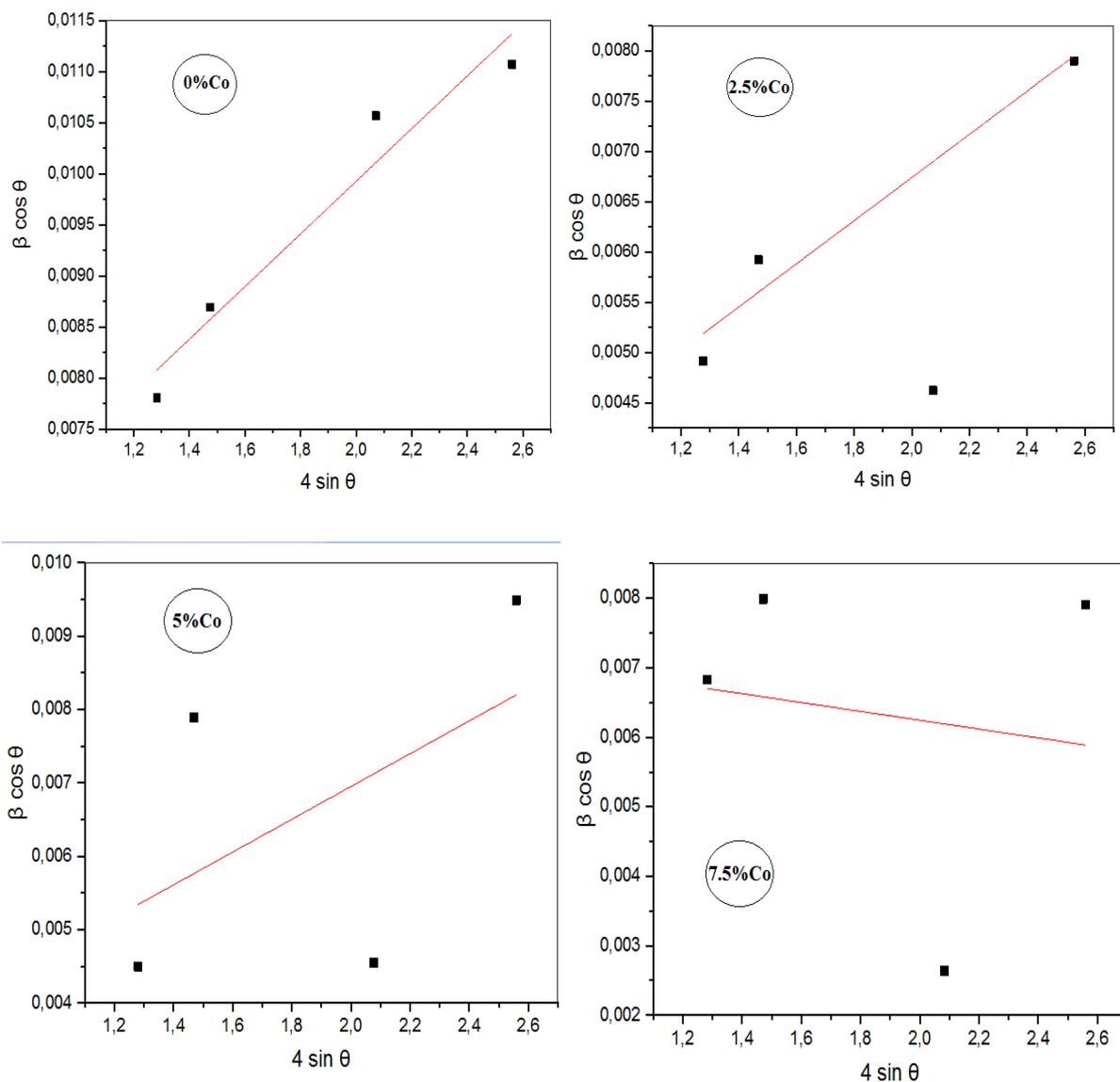
% Co	(FWHM) β	hkl	2θ	θ	$4 \sin \theta$	$\cos \theta$	$\beta \cos \theta$	D (nm)	ε (%)	δ (nm ⁻²)
0	0.00823936	111	37.41992	18,70996	1,28311058	0,94715453	0,00780395	29,09128302	0,258	0,00118161
	0.00935125	200	43.29135	21,645675	1,47546254	0,92948273	0,00869183			
	0.01235	220	62.34864	31,17432	2,07057433	0,85559635	0,01056661			
	0.01441	222	79.60828	39,80414	2,56066085	0,76823727	0,0110703			
2.5	0.00518751	111	37.22646	18,61323	1,27671259	0,94769473	0,00491618	59,30146154	0,164	0,00028436
	0,006367842	200	43.07212	21,53606	1,46834691	0,93018672	0,00592328			
	0,005406081	220	62.45872	31,22936	2,07386102	0,8550987	0,00462273			
	0.01029	222	79.66421	39,832105	2,56216039	0,76792473	0,00790195			
5.0	0.00474941	111	37.30164	18,65082	1,27919933	0,94748513	0,0045	41,67129735	0,223	0,00057587
	0,00848389	200	43.09304	21,54652	1,46902615	0,93011969	0,00789103			
	0,00532503	220	62.58523	31,292615	2,0776359	0,85452579	0,00455038			
	0.01235	222	79.55293	39,776465	2,55917625	0,76854639	0,00949155			
7.5	0.00720944	111	37.40202	18,70101	1,28251875	0,94720463	0,00682881	31,46608163	-0,0637	0,00100998
	0.00859362	200	43.16853	21,584265	1,47147679	0,92987755	0,00799101			
	0.00308976	220	62.75623	31,378115	2,08273427	0,85374974	0,00263788			
	0.01029	222	79.57255	39,786275	2,55970257	0,76843684	0,00790722			
10	0.00926928	111	37.40637	18,703185	1,28266258	0,94719245	0,00877979	18,4528484	-0.193	0,00293679
	0.00895523	200	43.28934	21,64467	1,47539732	0,9294892	0,00832379			
	0.00823936	220	62.72565	31,362825	2,08182286	0,85388866	0,0070355			
	0.00823936	222	79.59659	39,798295	2,56034735	0,76830257	0,00633032			

Tableau 15: résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons

1.2 La taille moyenne des grains :

La taille cristalline moyenne des films minces NiO dopés en Co a été déterminée à l'aide du Williamson–Hall (W-H) méthode, les résultats sont montrés dans le **Tableau 15**.

La connaissance des paramètres comme $\beta(hkl)$, λ , et $\theta(hkl)$ permet donc de calculer la taille des grains D de nos couches par la méthode de Williamson–Hall.



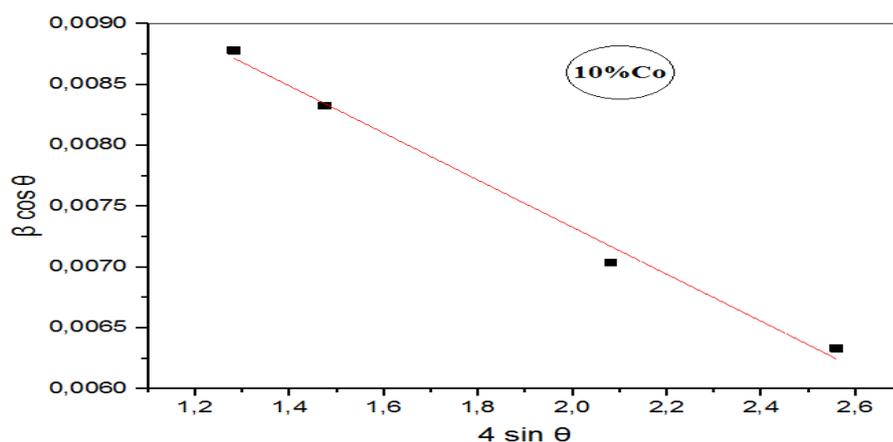


Figure 34 : La taille moyenne des grains par la méthode de Williamson–Hall

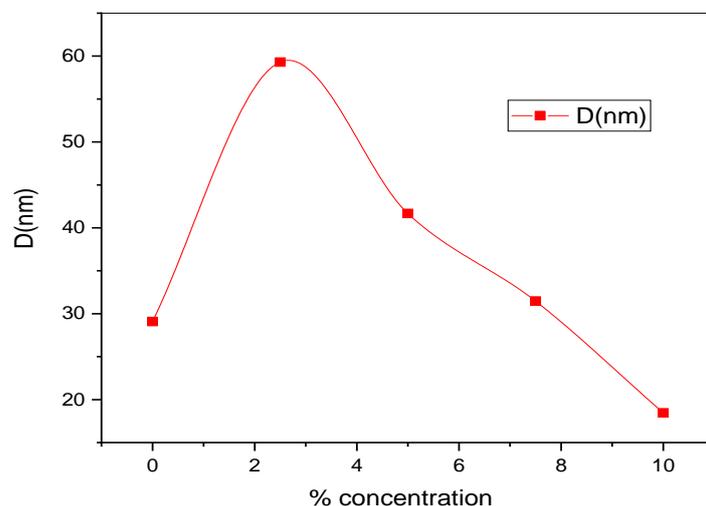


Figure 35 : Variation de taille des grains D (nm) en fonction du concentration du dopant Co %

La figure 35 représente la variation de la taille des grains des couches minces NiO non dopée et dopée au Co en fonction du pourcentage de concentration de cobalt.

A partir de cette figure, nous remarquons que la taille des grains augmente de 0% à 2.5% pour atteindre une valeur maximale de 59,30 nm, puis décroissant avec l'augmentation de la concentration de Co 10 % jusqu'à 18,45 nm.

1.3 La déformation:

La déformation ϵ est calculée à l'aide de la méthode de Williamson–Hall. Les résultats obtenus sont regroupés dans **le Tableau 15**.

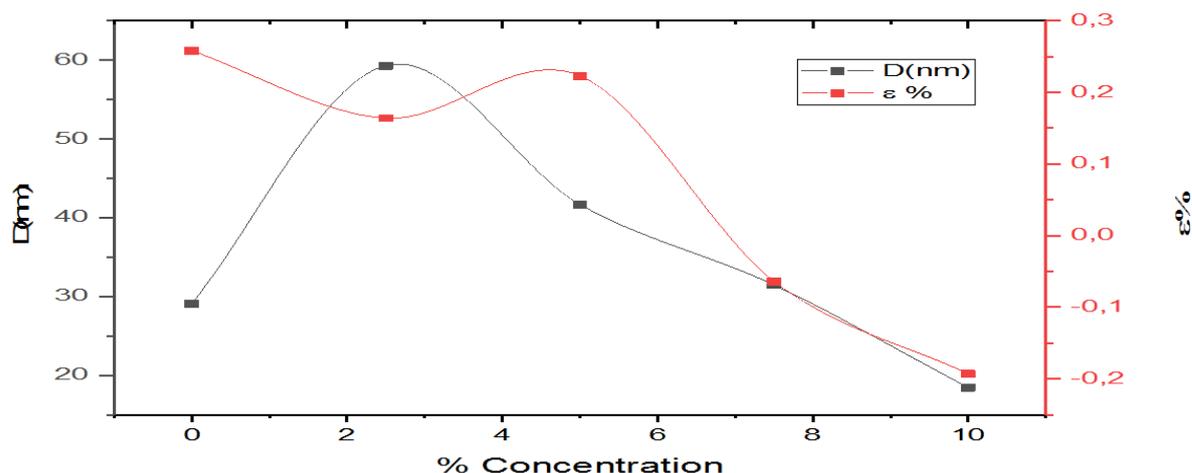


Figure 36 : Variation de la déformation $\epsilon(\%)$ en fonction de la concentration du dopant Co%..

-A partir de la **figure 36** on remarque que la déformation ϵ varie en fonction de la concentration du Co avec une relation quasi inverse avec la variation de la taille de grains **D**.

1.4 Détermination de la densité des dislocations

La dislocation δ joue un rôle important dans la variation de la résistance électrique des films. La densité de dislocation qui définit la longueur des lignes de dislocation par unité de surface (lignes / m²). La dislocation peut être calculée à partir de la relation suivante [58]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.1)$$

Avec D : taille des grains

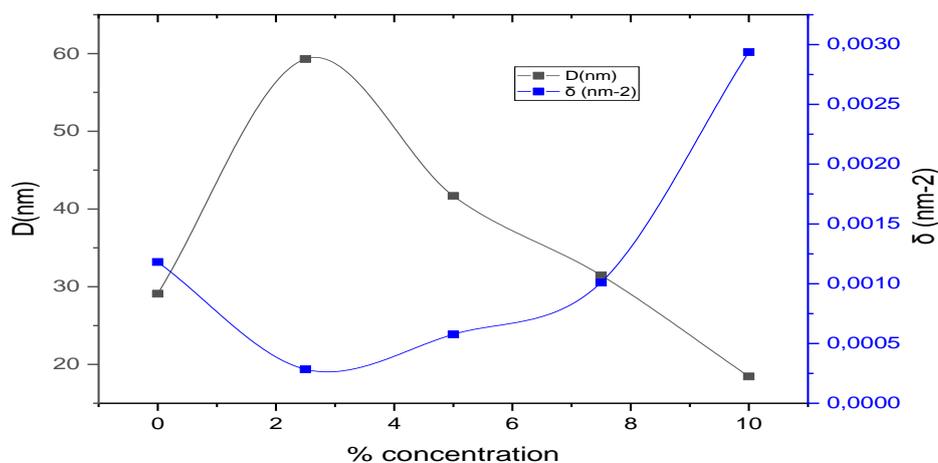


Figure 37 : Variation de la densité des dislocations δ et de taille des grains D en fonction de la concentration du dopant Co (%).

Chapitre 3 : résultats et discussions

La figure 37, représente la variation de la densité de dislocation en fonction du dopage. On remarque que la densité des dislocations δ diminue avec l'augmentation du dopage jusqu'à 2.5%, puis augment avec l'augmentation de la concentration Co.

2 Propriétés optiques

Comme on a indiqué dans le deuxième chapitre, à partir des spectres on peut déterminer region d'absorption, evolution du coefficient d'absorption, L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach

2.1 Spectres de transmittance :

Les mesures de la transmittance ont été faites dans l'intervalle de longueurs d'onde allant de 300 nm jusqu'à 1100 nm, pour tous les échantillons. La figure 38 représente le spectre de la transmittance de nos échantillons en fonction de la longueur d'onde.

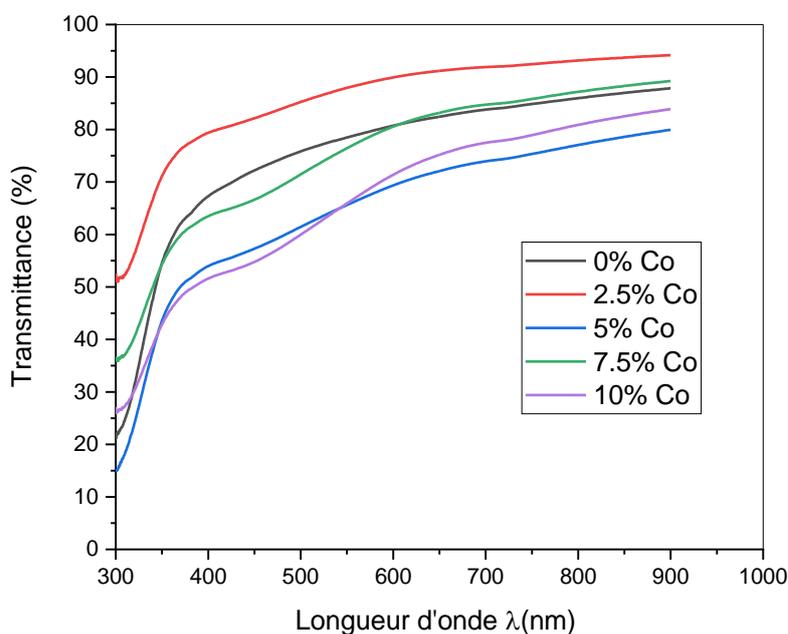


Figure 38 : Spectres de la transmittance pour les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopées cobalt en fonction de la longueur d'onde.

La figure 38 montre qu'il existe deux régions :

- Une région où il existe une forte absorption ($\lambda < 350$ nm), cette absorption est dû à la transition inter-bande ou on peut calculer l'énergie de gap.
- Une région de transmission varie de 55 à 90% ($\lambda > 350$ nm)

Chapitre 3 : résultats et discussions

D'après la **figure 38**, toutes les couches minces montrent que la transmittance est faible dans la région UV, puis elle augmente fortement dans la zone visible. On trouve aussi que la transmittance augmente dans le domaine visible pour les concentrations de cobalt 2.5 et 7.5% et elle diminue pour les concentrations de cobalt 5 et 10%.

2.2 L'absorbance:

L'absorbance (A) et le coefficient d'absorption (α) sont donnés par la relation de Bouguer-Lambert-Beer :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (3.2)$$

$$A = \text{Log} (1/T) \quad (3.3)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \quad (3.4)$$

Où :

T : la transmittance

A : Absorbance

d : Epaisseur

α : coefficient d'absorption

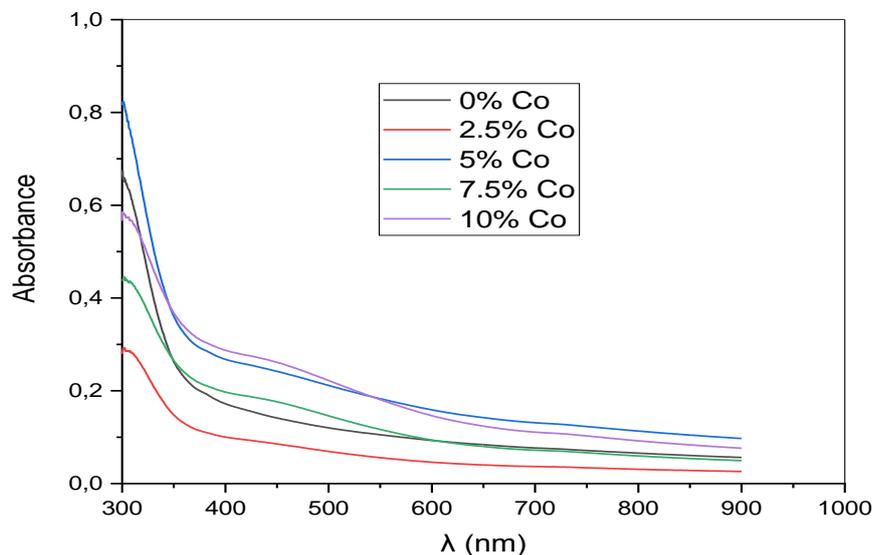


Figure 39 : Spectres d'absorption pour les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopées cobalt

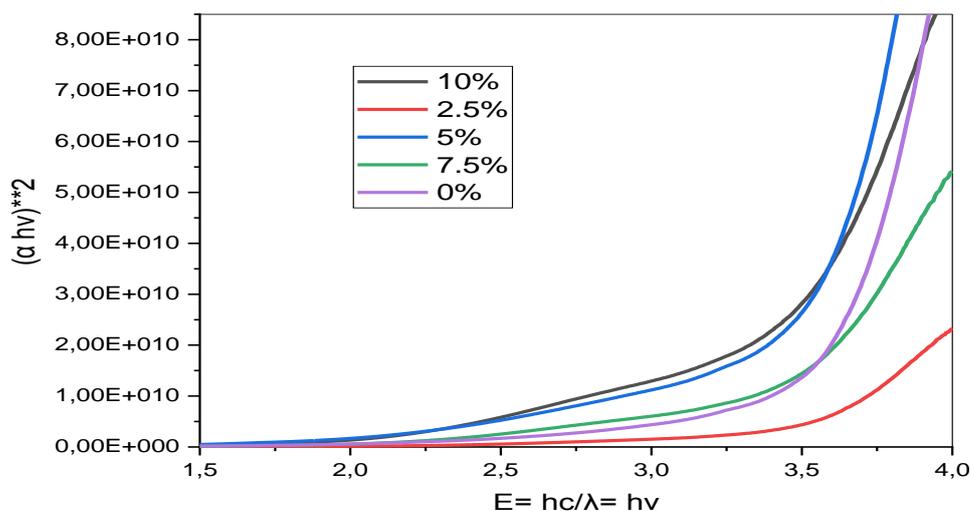


Figure 40 : Coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$)

L'absorbance est représenté sur **la figure 39** cette dernière diminue rapidement pour les faibles longueurs d'onde avec une large absorbance dans la région U-V et une faible absorbance dans la région du visible. L'absorbance augmente avec l'augmentation de la concentration de Co.

La figure 40 présente la variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie ($h\nu$), on note que ce coefficient varie avec les différents pourcentages de dopage.

2.3 Détermination du gap optique

Pareillement (α) et l'énergie photonique incidente ($h\nu$) sont liés entre eux comme ils sont donnés dans l'équation de Tauc [58]:

Coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$)

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.5)$$

Où A est un constant, E_g est l'énergie de gap et n est un exposant qui dépend du type de transition. Le gap direct a été déterminé en traçant un graphique entre $(\alpha h\nu)^2$ et $h\nu$ et extrapolation de la ligne droite vers $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne les valeurs de E_g pour le différent pourcentage de dopage des films minces NiO comme on le voit dans **la figure 41**.

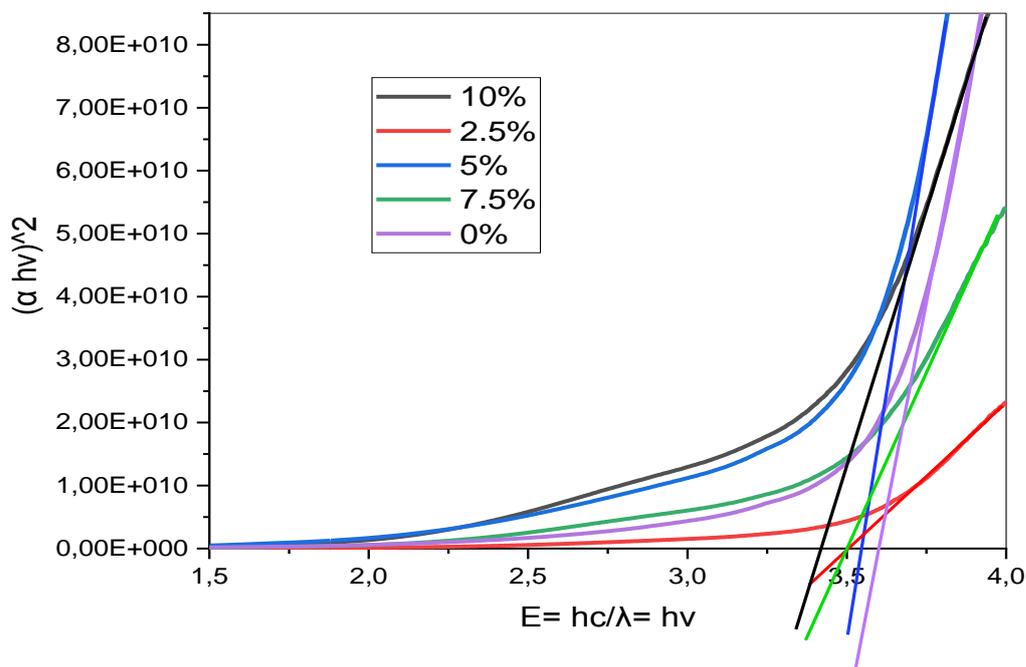


Figure 41 : Estimation de l'énergie de gap à partir de la relation de Tauc

Les valeurs de l'énergie de gap calculées sont indiquées dans le **tableau 16**. Les valeurs obtenues de l'énergie de gap concordent bien avec les résultats de [48,5].

Tableau 16 : Les valeurs de l'énergie du gap

Concentration %	0	2.5	5	7.5	10
Eg (eV)	3,58	3,43	3,53	3,46	3,39

2.4 Détermination de l'énergie d'Urbach

Le désordre du matériau appelé queue d'Urbach, qui est lié à la largeur des états localisés disponibles dans l'écart de bande optique des films minces NiO et a affecté sa structure. Les valeurs de l'énergie d'Urbach sont calculées à l'aide de la relation suivante [58] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{Eu}\right) \quad (3.6)$$

Où hv est l'énergie du photon, α_0 est constant, et Eu est l'énergie Urbach qui se réfère à la largeur du bord d'absorption exponentielle. La **figure 42** montre la variation de $\ln \alpha$ par rapport à l'énergie photonique hv pour les films de NiO.

Chapitre 3 : résultats et discussions

Les valeurs de E_u ont été calculées à partir des pentes en ligne droite, ils sont illustrés dans le **tableau 17**.

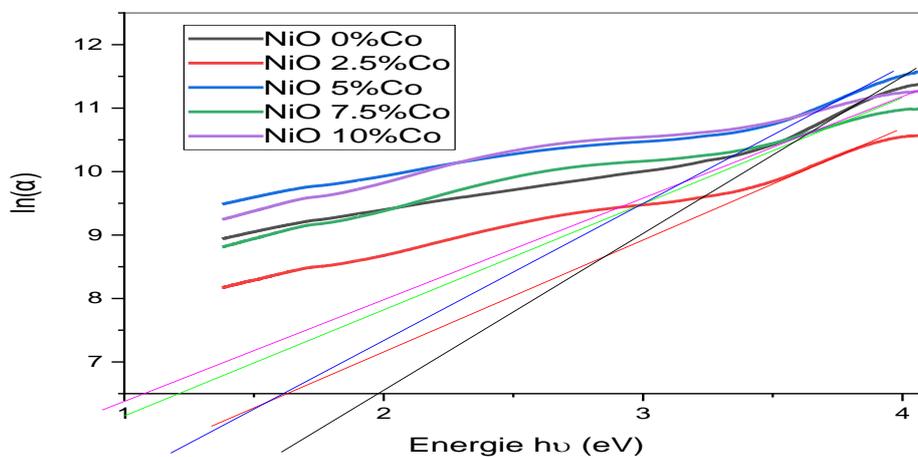


Figure 42: Variation de désordre en fonction du dopage de Co des films minces de NiO

Tableau 17 : Valeurs de l'énergie d'Urbach

Concentration %	0	2.5	5	7.5	10
Eu (meV)	501	618	594	824	936

À partir du **tableau 17**, on observe que l'énergie d'Urbach augmente avec l'augmentation de la concentration du dopage.

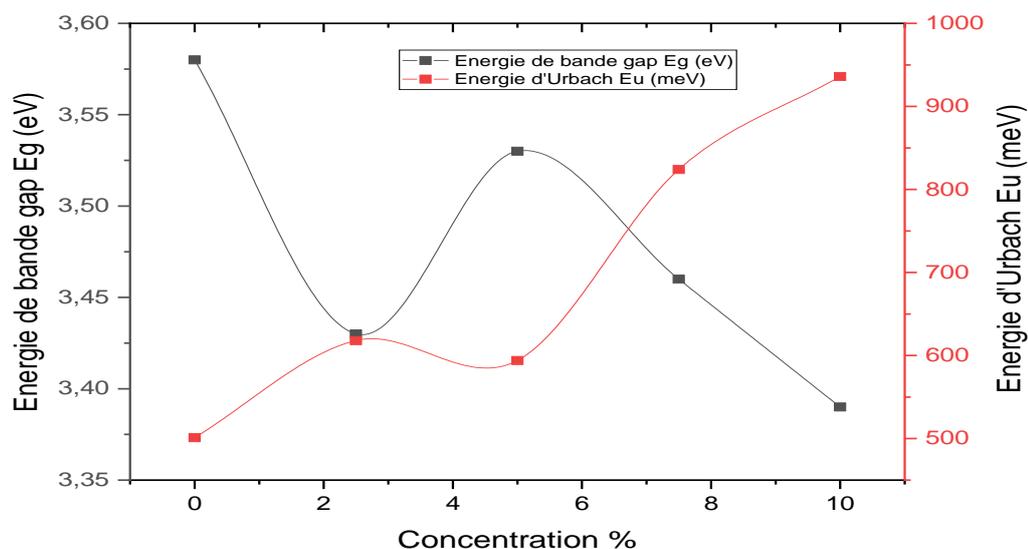


Figure 43: Variation de l'énergie du gap optique et désordre en fonction de la concentration

Comme on peut le voir d'après les tableaux 17,16 et la figure43, en général il a été démontré que l'énergie de gap de tous les échantillons est en relation d'inverse à l'énergie Urbach en fonction de la concentration.

3 Propriétés électriques

Le **tableau 18** illustre les valeurs observées de la conductivité et de la résistance des échantillons.

Tableau 18: Les valeurs de la résistance et la conductivité

Co %	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]. 10^5	R_s [Ω]. 10^5	σ [$\Omega \cdot \text{cm}$] $^{-1} \cdot 10^{-6}$
0	5.92	22.4	1.69
2,5	1.37	4.75	7.29
5	6.38	23.7	1.57
7,5	4.19	15.6	2.38
10	1.45	4.75	6.89

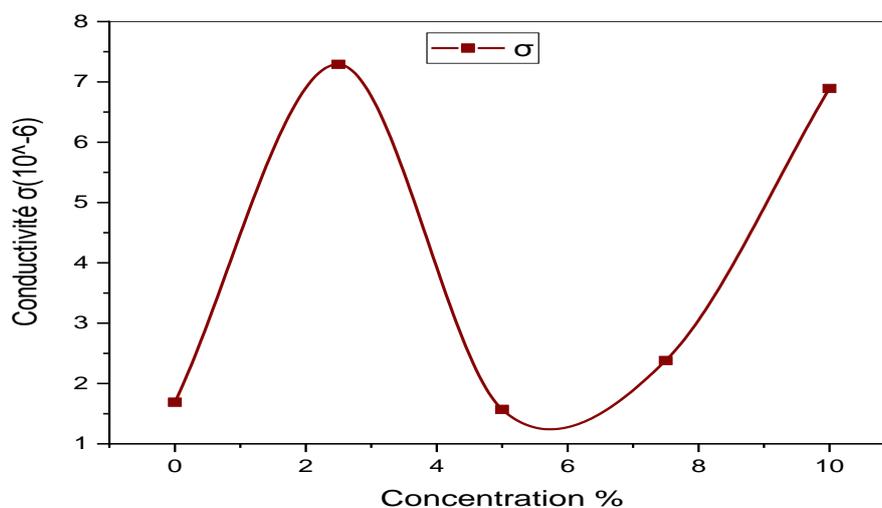


Figure 44 : Variation de conductivité en fonction de la concentration

On peut observer que la conductivité globale des couches de NiO dopées Co augmente et que la conductivité maximale ($7.29 \cdot 10^{-6}$) ($[\Omega \cdot \text{cm}]^{-1}$) est mesurée pour un échantillon de NiO substitué à 2.5% Co. **La figure 44** confirme clairement la valeur de conductivité la plus élevée pour 2,5 % et 10 %, alors qu'elle représente la valeur de conductivité la plus faible pour le NCO 5 % de cobalt.

Les valeurs de conductivité observées confirment le caractère semiconducteur des échantillons .

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) dopé au cobalt par la technique de spray pyrolyse, qui ont été dopé à différents pourcentages de cobalt (**0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%**). Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage de l'oxyde de nickel par le cobalt sur les propriétés structurales, les propriétés optiques et les propriétés électriques.

Nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation de nos couches obtenus : pour l'étude structurale c'est la diffraction des rayons X, optique la technique utiliser c'est UV-Visible et la méthode à quatre points pour la caractérisation électrique.

L'étude des couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) par diffraction de rayon X a montré que les films ont une phase cristallisée sous la structure cubique et qu'ils sont orientés préférentiellement suivant le plan cristallographique (111).

D'après l'étude optique des couches minces de NiO élaborées à des différents pourcentages de dopage de cobalt les résultats sont satisfaisants. La transmittance comprise entre **55-90%** dans le domaine visible et l'infrarouge, ça prouve que les couche de nio dopé cobalt sont des bons candidats pour les applications des TCOs comme les cellules solaires .Le gap optique varie de 3,39eV-3,58eV et l'énergie d'Urbach varie inversement à celle du gap elle est comprise entre 501-936 meV

Les mesures électriques de nos couches de NiO dopés au Co, ont montrés que les concentrations 2.5% et 10% donnent les meilleures valeurs de conductivité $7.29 \cdot 10^{-6}$ et $6.89 \cdot 10^{-6}$ respectivement

On peut dire que la conductivité électrique et la bande de gap des échantillons dépendent des défauts microstructuraux et ponctuels du NiO tels que les lacunes Ni^{2+} et les sites interstitiels.

Nous avons optimisé les conditions de dépôt des matériaux étudiés afin d'obtenir des films minces suffisamment transparents, conducteurs satisfaisantes pour être utilisés en tant qu'oxyde transparent conducteur.

Bibliographie

Bibliographies

- [1] Sadani Y ,Slimani S, Kouidi T.Exploitation and use of solar energy to Synthesis and characterization of Pure and Cobalt-doped NiO Nanoparticles by spray pyrolysis..Master Mémoire univ El-Oued 2019-2020
- [2] Benramache S, Aoun Y ,Lakel S, Benhaoua S,Torchi C. The calculate of optical gap energy and urbach energy of Ni_{1-2x}CoxO thin films. Sådhanâ (2019) 44:26
- [3] Ghougali M, Belahssen O, Chala A. Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Nanostructure Thin Film.Journal of nano- and electronic physics.Vol. 8 No 4(2) (2016), 04059(4pp)
- [4] Barir R. Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray. Mémoire doctora, univ ouragla 2018
- [5] Berrouis S, Bensefira D. Elaboration et caractérisation de couche mince NiO:Co. Mémoire master, univ biskra 2019
- [6] Benhamida S.Caractérisation Des Couches Mincees D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse. Mémoire doctorat, univ biskra 2018
- [7] Fabian_I, Chandrakant D, Rajan J.Chemically Deposited Nanocrystalline Metal Oxide Thin Films. Springer Nature Switzerland AG 2021
- [8] Benzarouk H.Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO). Mémoire magister, universite badji mokhtar annaba 2008
- [9] Slimi H. Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. Mémoire doctorat Université de Sfax 2019
- [10] Jubault M. Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD. Mémoire doctorat, l'université pierre et marie curie 2009
- [11] Herissi L. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques. Mémoire Doctorat, université Oum El Bouaghi 2016

Bibliographie

- [12] Allag A. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray. Mémoire doctorat, université Biskra
- [13] Garnier J. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Mémoire doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 2009
- [14] Donald M, Mattox . Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing . William Andrew is an imprint of Elsevier Oxford OX5 1GB, UK, Second edition 2010 page 4
- [15] Schneller T, Waser R, Kosec M , Payne D. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. Springer Wien Heidelberg. New York 2013 Page 223
- [16] Ning H. Mechanical Coating Technique for Composite Films and Composite Photocatalyst Films dans Composites and Their Applications. InTech Rijeka, Croatia 2012 page 223
- [17] Bouchouareb K. Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂. Mémoire magister, UNIVERSITE D'ORAN 2015
- [18] Netzer P, Noguera C. Oxide Thin Films and Nanostructures .Oxford University Press, Oxford, United Kingdom 2021
- [19] Harzelli M. Elaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopé par le Potassium. Mémoire master, l'université Biskra 2019
- [20] Davis J. R. Nickel, Cobalt, and Their Alloys ASM International United States of America 2000
- [21] Zhiwei Z. Oxygen reduction on lithiated nickel oxide as a catalyst and a catalyst support, Mémoire doctorat, univ case Western Reserve University 1993
- [22] Fichier PCPDFWIN [pdf #471049, wavelength =1, 540598 (Å)]
- [23] Colinge J. P, Colinge C. A. physics of semiconductor devices. kluwer academic publishers 2002 page 56
- [24] Poitevin J-M, Aide-mémoire électronique analogique et numérique, Dunod, Paris, 2008 Page 72

Bibliographie

- [25] Ghalmi Y. Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) ; application en photovoltaïques. Mémoire doctorat, université Setif 2019
- [26] Zaouche Ch. The role of Ni and Zn on diluted magnetic semiconductor Ni_{1-x}Zn_xO thin films. Mémoire doctorat, université Biskra 2020
- [27] Troly G. Les minerais de nickel dans le monde .Rev. Met. Paris, Vol. 69, N°5 (Mai 1972), pp. 331–333
- [28] Kore RM, Mane RS, Naushad M, Khan MR, Lokhande BJ. Nanomorphology-dependent pseudocapacitive properties of NiO electrodes engineered through controlled potentiodynamic electrodeposition process†, RSC Adv 6(2016) 29:24478–24483
- [29] Lewis B G., Paine D C. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. MRS Bulletin. 25 iss. 8 (2000)
- [30] Afre R A, Sharma N, Maheshwar S, Madhuri S. Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications ADVANCED MATERIALS SCIENCE. vol. 53 iss. 1 (2018)79-89
- [31] Jiung J, Yeonsu K, Danyoung C, Junyoung B, Su L. Thin-Film Optical Devices Based on Transparent Conducting Oxides_ Physical Mechanisms and Applications . Crystals vol. 9 iss. 4 (2019)
- [32] Le Pévédic S. 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). Mémoire doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI 2007
- [33] Bouzoubaa A. Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé. Mémoire doctorat l'Université Pierre et Marie 2008
- [34] Nkele AC et al. Investigating the properties of nano nest-like nickel oxide and the NiO/Perovskite for potential application as a hole transport material.10 ((2019) iss. 4(10pp)
- [35] Chen S, Kuo T, Lin Y and Lin H. Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films. Thin Solid Films 519 (2011) 4944–4947.
- [36] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernède. Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions. Applied Surface Science 254 (2008) 5814–5821

Bibliographie

- [37] Ghougali M, Belahssen O, Dogga A., Aoun Y. structural, electrical and optical properties of iron doped NiO nanostructure thin layers, Séminaire National sur le Laser Solaire et Matériaux ELOUED (5 - 6) Février 2018
- [38] Chavillon B. Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant. Thèse de doctorat, Université de Nantes (2011).
- [39] Kooti M, Matouri L. A Facile and Mild Method for Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles in the Presence of Various Surfactants. *Research and Reviews: Journal of Material Sciences*. Vol. 2(1) 2014, pp. 37-42
- [40] Jing M, Wen L, Shuyuan Z., Zhe M., Peishuai S., Fuhua Y. and Xiaodong W. A Thin Film Flexible Supercapacitor Based on Oblique Angle Deposited Ni/NiO Nanowire Arrays, *Nanomaterials*, vol. 8 (2018) (422), pp.1-10
- [41] Danjumma S G, Abubakar Y, Suleiman S. Nickel Oxide (NiO) Devices and Applications: A Review Vol. IJERT 8 Issue 04, April-2019
- [42] Ahmed A S et al. Investigation of the dielectric and electrochemical properties of Co₃O₄-NiO nanocomposites with varying NiO content, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, Volume 629 2022
- [43] Hayati A. Future MISFET gate dielectric: NiO/PVA Nanohybride composites. *Journal of Interfaces, Thin films, and Low dimensional systems*.vol. 2 (2018) 65-72
- [44] Zhou D, Xie D, Xia X, Wang X, Gu C, Tu J. All-solid-state electrochromic devices based on WO₃||NiO films: material developments and future applications, *Sci China Chem* ,Vol. 60 (2016) (3).
- [45] Lalithambika K. C, Thayumanavan A and Sriram S. Electrode and substitutional effects on electronic transport properties of NiO nano devices .*Der Pharma Chemica*, 2016, 8(2):415-421
- [46] Ming-Yao C et al. Size effect of nickel oxide for lithium ion battery anode, *Journal of Power Sources*. Volume 253, 2014, Pages 27-34

Bibliographie

- [47] Xiaoyan H et al. Transition metal oxides (NiO, SnO₂, In₂O₃) modified graphene: A promising candidate to detect and scavenge CO, C₂H₂, and CH₄ gases, *Diamond and Related Materials*, vol. 123 2022
- [48] Ghougali M. Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications. Mémoire doctorat, l'Université Biskra 2019
- [49] Pei-Jiang L et al. Enhanced Microwave Absorption Properties of Double-Layer Absorbers Based on Spherical NiO and Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.4}Fe₂O₄ Ferrite Composites. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, vol.31 (2017), pp.171–179
- [50] Kingsley O.U, Freddie L I and Andrew C E. Fabrication of Affordable and Sustainable Solar Cells Using NiO/TiO₂ P-N Heterojunction. *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2018, pp. 7
- [51] Raju P., and Murthy SR .Preparation and characterization of Ni–Zn ferrite + polymer nanocomposites using mechanical milling method. *Appl Nanosci* vol.3 (2013) pp.469–475.
- [52] Perednis D. Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells. Mémoire doctorat,swiss federal institute of technology zurich 2003
- [53] Lagneau J, Serna F, Carpentier J-M. « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques ». *CHIMIE NOUVELLE* N° 116 -2014.
- [54] Bessi A. Synthèse et caractérisations d'un composite à base de polymère.Mémoire Doctorat, Université biskra 2019
- [55] Khem R.S & N. S. Negi .Doping Effect of Cobalt on Various Properties of Nickel Oxide Prepared by Solution Combustion Method, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 34 Issue 2, 2021 p633-645
- [56] Abd-Alaziz J S, Hellal H. A comparative study of Williamson-Hall method and size-strain method through Xray diffraction pattern of cadmium oxide nanoparticle AIP Conference Proceedings vol. 2307 202
- [57] Benhamida S., Benhaoua B, Barir R., Rahal A., Benhaoua A. Effect of Sprayed Solution Volume on Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Thin Films. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9 (2017) 3

Bibliographie

[58] Barir R et al .Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. Journal of Nanomaterials vol. 2017 pp 10

[59] Mandal,S et al .Systematic beyond-DFT study of binary transition metal oxides .npj Computational Materials vol. 5 2019 iss. 1

[60] Bahi A A, Benyahia a, Bouhmidi M. Study of Nickel oxide thin films deposited by spray pyrolysis, solar cells applications. 7th African Conference on Non Destructive Testing ACNDT 2016 & the 5th International Conference on NDT and Materials Industry and Alloys (IC-WNDT-MI) 2016.

Résumé:

Des échantillons d'oxyde de nickel (NiO) pur et dopé au cobalt (Co-2.5, 5,7.5 et 10 %) ont été préparés par La méthode spray pyrolyse et recuits à 350 °C pendant 20 min sur des substrats de verre. Les propriétés cristallines et structurales ont été caractérisées par l'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX), les résultats ont montre que les couches minces préparées ont une structure cristalline cubique et les cristallites sont orientés préférentiellement dans la direction (111). Les valeurs de la transmittance dans la gamme visible et l'infrarouge varient dans l'intervalle (55-90%). Une diminution de la bande de gap optique de 3.58 vers 3.39eV. La valeur maximale de conductivité $7,29.10^{-6} [\Omega. cm]^{-1}$ est trouvée pour 2,5%Co.

Les mots clé : oxvde de nickel. cobalt. doné. couches minces. structurales.

ملخص

تم تحضير عينات من أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت (Co-2.5, 5,7.5, 10 %) بواسطة طريقة الانحلال الحراري بالرش وتلدنيها عند 350 درجة مئوية لمدة 20 دقيقة على ركائز زجاجية. الخصائص البنيوية و الهيكلية تم دراستها باستخدام انحراف الأشعة السينية, النتائج أظهرت أن الشرائح الرقيقة لديها بنية بلورية مكعبة وان البلورات متجهة بشكل تفضيلي في الاتجاه (111). نتائج قيم نفاذية المقاسة تتراوح بين [55-90 %] في المجال المرئي وتحت الحمراء. تناقص في فجوة الطاقة البصرية من 3.58 إلى 3.39eV. أعلى قيمة للنفاذية هي $7,29.10^{-6} [\Omega. cm]^{-1}$ سجلت بالنسبة للتركيز 2,5%Co.

الكلمات الدلالية : أكسيد النيكل,الكوبالت,تطعيم, الشرائح الرقيقة ,بنيوية, نفاذية ,ناقليه.