



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de physique
Physique énergétique et énergie renouvelable

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Berrouis Soumia-Bensefira Dalal

Le : samedi 22 juin 2019

Elaboration et caractérisation de couche mince NiO:Co

Jury :

Pr.	A.CHALA	Pr	Université Med Khider-biskra	Président
M.C.A	O.BELAHSEN	MCA	Université Med Khider-biskra	Rapporteur
M.C.B	N.BELHAMRA	MCB	Université Med Khider-biskra	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENTS

AVANT TOUT, NOUS REMERCIONS DIEU DE NOUS AVOIR DONNÉ LA FORCE ET LA FOI AFIN DE RÉALISER CE TRAVAIL.

MERCI BEAUCOUP, MONSIEUR *BELAHSEN OKBA*. M.C.A À L'UNIVERSITÉ DE BISKRA POUR NOUS AIDER PENDANT CE TRAVAIL ET POUR NOUS DONNER DES COMPÉTENCES SCIENTIFIQUES.

C'EST UN GRAND PLAISIR DE REMERCIER M. *A.CHALA*, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE BISKRA, A L'HONNEUR DE PRÉSIDER LE JURY DE LA MÉMOIRE.

MES REMERCIEMENTS LES PLUS ÉLOGIEUX À MADAME *N.BELHAMRA*, M.C.B À L'UNIVERSITÉ DE BISKRA, IL M'A PRINCIPALEMENT ENCOURAGÉ À TRAVERS SES ORIENTATIONS, SES CONSEILS ET D'AVOIR ACCEPTÉ DE FAIRE PARTIE DU JURY.

MES REMERCIEMENTS LES PLUS ÉLOGIEUX À MADAME *Z.BENCHAREF*, M.A.A À L'UNIVERSITÉ DE BISKRA, IL M'A PRINCIPALEMENT ENCOURAGÉ À TRAVERS SES ORIENTATIONS ET POUR L'AIDE PRÉCIEUSE DANS LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL.

JE TIENS À REMERCIER TOUS (TES) MES AMIS (ES) QUI M'ONT AIDÉ DE LOIN OU DE PRÈS DANS LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma famille est petite et grande à cause de leurs sacrifices et de leurs encouragements.

Tous les membres de ma famille de petit à grand et mes amis.

Ma Copine soumia ainsi que toute sa famille.

À toute la promotion master 2 physique.

Toute les gens qui ont participé à ce travail.

Dalçl

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

À ma mère et mon père pour leurs affections et
amours.

Tous les membres de ma famille de petit à
grand et mes amis.

Ma Copine dalél ainsi que toute sa famille.

À toute la promotion master 2 physique.

Toute les gens qui ont participé à ce travail.

soumia

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Introduction generale	01
Chapitre I : couches minces d'oxyde de NiO et techniques de depots	
I.1. Definition d'une couche mince	03
I.1.1. Etape de formation et croissance d'une couche mince	03
I.2. Méthodes d'élaborations des couches minces	04
I.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	05
I.2.1.1. Spray pyrolyse	06
a) Principe general	06
a.1) Solutions de départ (source)	07
a.2) Génération des gouttelettes (transport)	07
a.3) Réaction sur le substrat (dépôt)	08
I.2.2. Méthodes physiques de dépôt PVD	08
I.2.2.1. L'évaporation sous vide	08
I.2.2.2. Pulvérisation cathodique	10
I.2.2.3. Ablation laser	12
I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	12
I.3.1. Définition (TCO)	12
I.3.2. Classification	13
a) Basiques	14
b) Acides	14

I.3.4. Choix des oxydes transparents conducteurs	14
I.3.5.Applications des TCO	15
I.4. Dopage en semi-conducteur	16
I.4.1. Conduction dans les semi-conducteurs	16
I.4.1.1. Type de dopage	17
a) Le dopage de type « n »	17
b) Le dopage de type « p »	17
I.4.1.2. Les atomes donneurs et accepteurs	17
I.4.2. Modification de la structure en bandes d'énergie	17
I.5.Présentation des matériaux	18
I.5.1. Le nickel (Ni)	18
I.5.2. L'oxyde de nickel	18
I.5.3.Propretés générales d'oxyde de nickel	19
I.5.3.1.Propriétés cristallographiques	19
I.5.3.2.Propriétés électroniques	20
I.5.3.3Propriétés électriques	21
I.5.3.4. Propriétés optiques	21
I.5.4.Les applications de l'oxyde de nickel	21
I.6. Quelques propriétés du cobalt	22

Chapitre II : Elaboration des couches minces NiO:Co

II.1. Montage expérimentale	23
-----------------------------	----

II.2. Elaboration des couches minces de NiO dopé Co	24
II.2.1. Préparation des solutions	24
II.2.1.1. Solution de (Ni Cl ₂ , 6H ₂ O)	24
II.2.1.2. Solution de (CoCl ₂ , 6H ₂ O)	25
II.2.2. Propriétés des éléments utilisés dans le dépôt	25
II.2.2.1. Propriétés du chlorure de nickel hydraté	25
II.2.2.2. Propriété du chlorure de Cobalt di hydraté (CoCl ₂ , 2H ₂ O)	25
II.2.3. Préparation des substrats	26
II.3. Les techniques de caractérisation	27
II.3.1. Caractérisation structural	27
II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)	27
II.3.1.2. Taille des grains	28
II.3.1.3. La densité de dislocation	29
II.3.1.4. Détermination de la déformation	29
II.3.2. Caractérisation optique	30
II.3.2.1. La spectroscopie UV-Visible	30
II.3.2.1.1. Détermination du coefficient d'absorption	31
II.3.2.1.2. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	31
II.3.3. Caractérisation électrique	32
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Caractérisation structurelles	34

III.1.1.Caractérisation DRX	34
III.1.2.la taille moyenne des grains	36
III.1.3. la déformation et la dislocation	37
III.2.Caractérisation optique	38
III.2.1.Spectres de transmittance	38
III.2.2.L'absorbance	38
III.2.3. Le coefficient d'absorption	39
III.2.4. L'énergie de gap (E_g)	40
III.2.5.L'énergie d'Urbach	41
III.3.Caractérisation électrique	42
III.3.1.La résistance et la conductivité	44
Conclusion générale	44
Bibliographies	45

Liste des figures

-Chapitre I-

Figure I-1: Techniques et procédés de dépôt de couches minces.....	05
Figure I-2: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.....	09
Figure I.3: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.....	11
Figure I.4: Schéma en coupe du bâti d'ablation laser.....	12
Figure I.5 : représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.....	18
Figure I.6 : Structure cristallographique d'oxyde de nickel.....	20
Figure I.7: Représentation des niveaux d'énergie de NiO.....	20

-Chapitre II-

Figure II.1: Dispositif complet de déposition de couches minces par la méthode spray pneumatique.....	24
Figure II.2 : chlorure de nickel hydraté.....	25
Figure II.3: cobalt(II)-chlorid-6hydratée (CoCl ₂ .6H ₂ O).....	26
Figure II.4 : Le type de substrat utilisé.....	26
Figure II.5 : Schéma d'un diffractomètre.	27
Figure II.6 : Schéma de la corrélation entre la XRD et l'indexation des plans (Institut NEEL, 2012).....	28
FigureII.8: Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X).....	29
Figure II.9 : Principe d'un spectromètre UV-visible.....	30

Figure II.10 : la trace de (αhv) et de l'énergie de photon incident (hv) pour calculer le gap de bande.....31

Figure II.11: Détermination d'énergie d'Orbach de la couche.....32

Figure II.12: Schéma d'un dispositif quatre pointes.....33

-Chapitre III-

Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des films minces de NiO pur et dopé Co.....34

Figure III.2: Fiche JCPDS N ° 47-1049 relative à l'oxyde de nickel.....36

Figure III.3 : Taille des grains des couches minces d'oxyde de nickel pur et dopé cobalt.....37

Figure III.4: Les variations de la taille de grains En termes de le déformation en fonction du dopage (a), et En termes de et le dislocation en fonction du dopage (b).....37

Figure III.5: Spectres de la transmittance pour les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopées cobalt.....38

Figure III.6 : Spectres d'absorption pour les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopées cobalt.....39

Figure III.7: Evolution du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon (hv) des couches minces NiO:Co.....39

Figure III.8: Changements de courbe $(\alpha hv)^2$ en termes de (hv) de couche mince NiO:Co.....40

Figure III.9 : L'évolution de l'énergie du gap et celle d'Urbach en fonction du pourcentage de dopage.....41

Figure III.10 : La variation de la conductivité en fonction du pourcentage de dopage.....42

Liste des tableaux

-Chapitre I-

Tableau I.1: Les oxydes métalliques les plus importants.....	13
Tableau I.2: Quelques propriétés générales de NiO.....	19
Tableau I.3: Quelques propriétés électriques de NiO.....	21
Tableau I.4: les propriétés du cobalt.....	22

-Chapitre II-

Tableau II.1 : La solution du mélange pour les différents pourcentages de Co qui ont été choisis pour cette étude.....	23
---	----

-Chapitre III-

Tableau III.1 : Résumé des résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons X.....	35
Tableau III.2: Les valeurs de l'énergie du gap.....	40
Tableau III.3: Les valeurs de l'énergie d'Urbach pour les couches minces d'oxyde de nickel pures et dopées cobalt.....	41
Tableau III.4: Les résultats de mesures obtenus de R_s et σ	42

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques. [1]

Les TCO ont d'autres applications, telles que les capteurs optiques, les contacts électriques transparents dans les cellules solaires, les écrans plats, les afficheurs à cristaux liquides, les écrans tactiles [2].

L'utilisation de couches minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique. [3]

Parmi ces matériaux, les oxydes de nickel (NiO) ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur bonne stabilité électrochimique et l'activité électrocatalytique ainsi que le faible coût pour des applications étendues, avec des applications potentielles dans différentes technologies tels que les batteries Li⁺, les super condensateurs, les capteurs de gaz, les photocatalyseurs et les matériaux électrochromes. En outre il a été rapporté que NiO est un semi- conducteur intéressant pour les appareils optoélectroniques [1]

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

Ce travail s'articule sur trois chapitres :

Après une brève introduction sur ce travail, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les couches minces, les oxydes transparents conducteurs et les différentes méthodes de dépôts, ensuite les propriétés générales du NiO (cristallographiques, optique et électriques) et ses applications ainsi quelques propriétés du cobalt.

Le deuxième chapitre est une étude détaillée sur l'élaboration des couches minces de d'oxyde de nickel avec et sans dopage, déposées sur des substrats de verre. 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 de 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 I :

*Couches mince d'oxyde
de NiO et techniques de
dépôts*

Ce chapitre nous présentons quelques méthodes de dépôt des couches minces .et quelque propriétés de l'oxyde de NiO (cristallographiques, optiques,...) et les applications de l'oxyde de NiO et des généralités sur les oxydes transparents semi-conducteurs, et aussi quelques propriétés de cobalt.

I.1. Définition d'une couche mince :

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction. [4]

I.1.1. Etape de formation et croissance d'une couche mince:

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi [5] :

- ✓ Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur.

- ✓ Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).
- ✓ Dépôt et croissance de la couche sur le substrat: l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces impose de conférer une structure texturée aux couches [5]. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [5] :

- ✓ Technique de dépôt
- ✓ Accord de maille entre film et substrat.
- ✓ Qualité de substrat.
- ✓ Température de dépôt.
- ✓ Vitesse de dépôt.
- ✓ Composition chimique

I.2. Méthodes d'élaborations des couches minces :

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories [5] :

- ✓ Méthodes physiques.
- ✓ Méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme: [5]

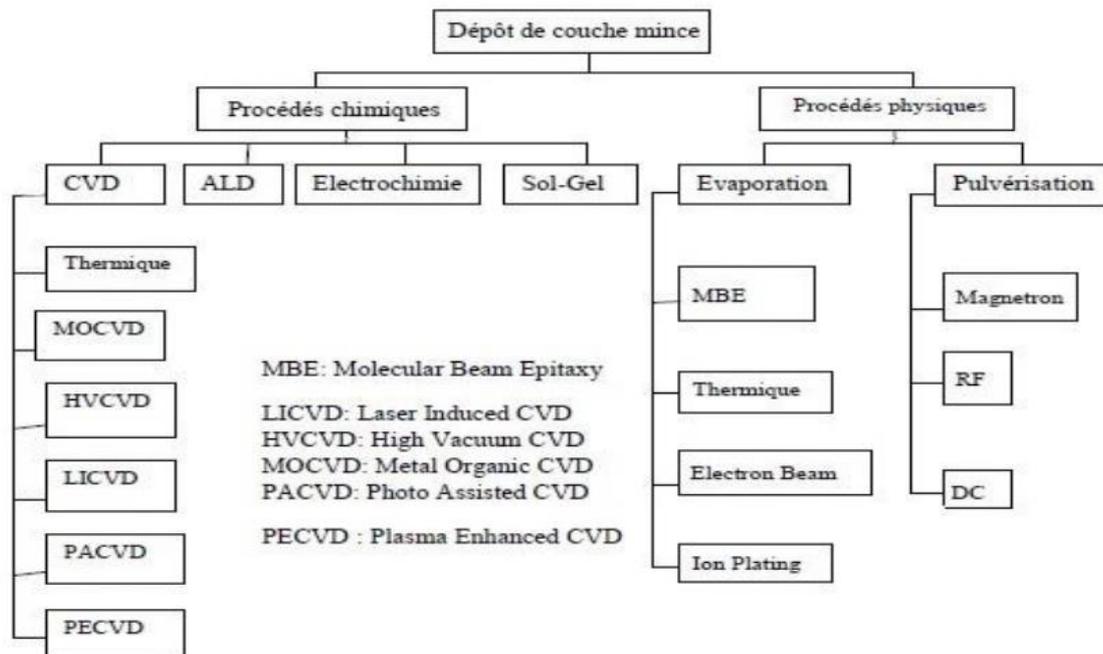


Figure I-1: Techniques et procédés de dépôt de couches minces [6].

I.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. [5]

Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser. [5]

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont [5] :

- ✓ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- ✓ Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolyses » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel, cette technique est très

employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale.

- ✓ Le dépôt par couche atomique (ALD) ou épitaxie (ALE) et la photo-ALE.
- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de TCO.

La technique CVD constitue un excellent moyen pour obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés, elle permet la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit ; le contrôle de la composition durant le dépôt, la réalisation d'un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. [5]

La technique CVD présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matériels et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux. A cela s'ajoute le choix des précurseurs qui doivent être stables en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Mais l'inconvénient majeur est lié au fait que des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés pendant le dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à ce dispositif un système d'élimination des gaz toxiques garantissant un seuil de toxicité en dessous du seuil minimal lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère. [5]

I.2.1.1. Spray pyrolyse:

Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat [7]

a) Principe général :

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition). Cette expérience peut être

effectuée sous une atmosphère normale, comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr. [7]

a.1) Solutions de départ (source):

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées. [8]

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants. [8]

a.2) Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut-être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation ...etc. [1]

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent être également employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la

composition du matériau à déposer, tel que l'oxygène pour NiO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [2].

a.3) Réaction sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200- 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche. [1]

I.2.2. Méthodes physiques de dépôt PVD :

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [9]. Dans la partie suivante nous exposerons de façon générale le principe de quelques méthodes de dépôt utilisées actuellement. [9]

I.2.2.1. L'évaporation sous vide:

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa). [5]

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent

nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. [5]

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont [5] :

- ✓ la dissociation des oxydes.
- ✓ la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- ✓ les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- ✓ la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. [5]

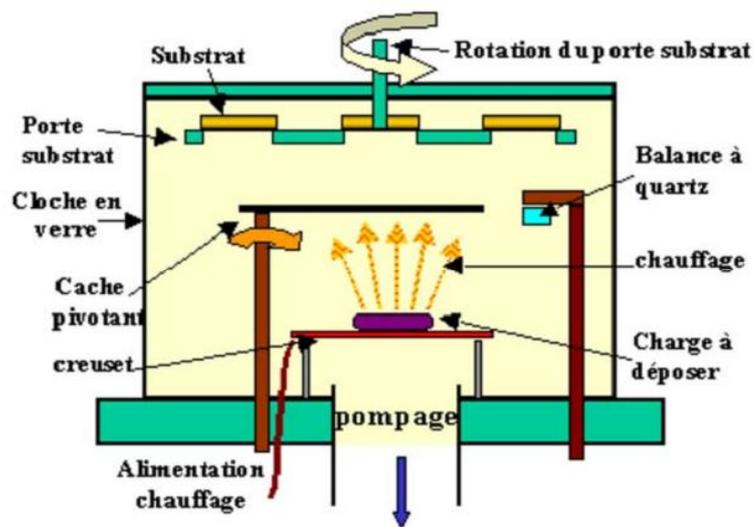


Figure I-2: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique. [4]

I.2.2.2. Pulvérisation cathodique:

La technique de pulvérisation cathodique (Sputtering) a été découverte accidentellement en 1852 par Grove et Plucker pendant l'étude de la conductivité électrique de gaz, ils ont observé des couches métalliques de même nature que la cathode déposées sur les parois du tube à décharge [9]. Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible qui est introduite dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir est présenté sur la figure I.3, le processus de pulvérisation est défini comme étant l'éjection des atomes de la surface du matériau à déposer sous l'effet d'un bombardement d'ions énergétiques d'un gaz neutre . [9]

Ce phénomène est un effet purement mécanique dû au choc des ions du gaz pulvérisant le matériau. Il est comparable au choc entre deux boules, l'une est l'ion incident et l'autre l'un des atomes éjectés du matériau [9]. Les atomes ainsi arrachés vont se déposer sur un substrat placé en regard du matériau. Le rendement de pulvérisation correspond aux nombres d'atomes éjectés par ion incident [9]. Les particules pulvérisées sont généralement les ions d'argon du plasma et électriquement neutres. En pulvérisation cathodique nous distinguons: [9]

- ✓ la pulvérisation simple dans laquelle l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma.
- ✓ la pulvérisation réactive ou pulvérisation cathodique réactive dans laquelle l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 .

Il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique, qui se distinguent par le type de tension appliquée entre les deux électrodes (substrat et cible) ou la nature de la cible (conductrice ou isolante): [9]

- ✓ Dans le procédé D.C (pulvérisation cathodique diode), la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est utilisé exclusivement pour la préparation des couches minces métalliques.

- ✓ La pulvérisation cathodique radiofréquence permet de déposer des isolants comme les céramiques ou la silice. L'idée est d'alterner la tension d'excitation du plasma. Ainsi, lors de l'alternance négative, les ions Ar^+ viennent pulvériser la cible et lors de l'alternance positive, ce sont les électrons qui se précipitent sur la cible et rétablissent ainsi l'équilibre.
- ✓ Dans la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, un double champ magnétique constant, est appliqué autour de la chambre pour créer un confinement magnétique du plasma et par là même augmenter le rendement d'ionisation des atomes, les électrons effectuent alors des trajectoires hélicoïdales.

Le plus grand avantage de la pulvérisation cathodique est la possibilité d'obtenir des dépôts de tous matériaux quelle que soit leur pression de vapeur. Elle permet de déposer les couches à de faibles températures tel que l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel pur ou dopé .mais il y a de nombreux problèmes inhérents à cette technique : [9]

- ✓ La stœchiométrie des couches est difficile à contrôler.
- ✓ Les couches présentent généralement une faible densité et de nombreux défauts.

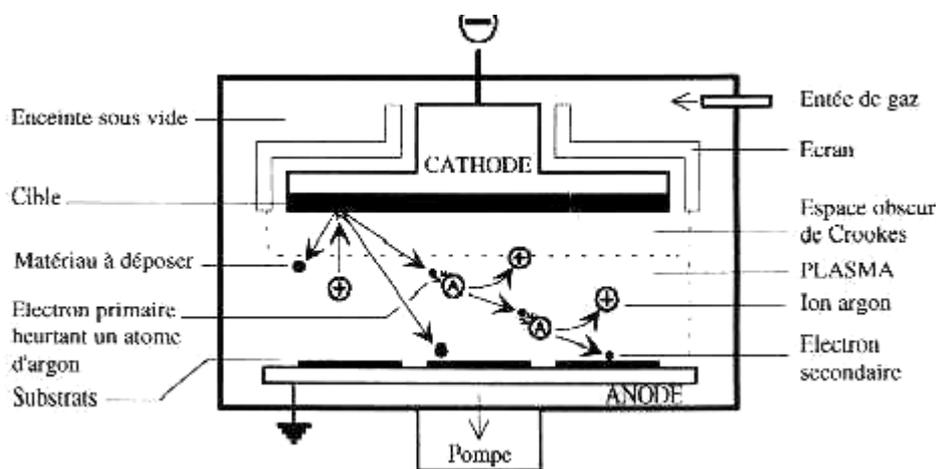


Figure I.3: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique. [10]

I.2.2.3. Ablation laser :

La cible et le substrat sur lequel le film mince va être déposé sont placés en vis-à-vis dans une enceinte sous vide. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ($500 < T < 720^{\circ} \text{C}$). Le faisceau laser de haute énergie ($2 \text{J}/\text{cm}^2$) est focalisé sur une cible en rotation du matériau massif. Le processus de dépôt par ablation laser se fait donc les étapes suivantes [10] :

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

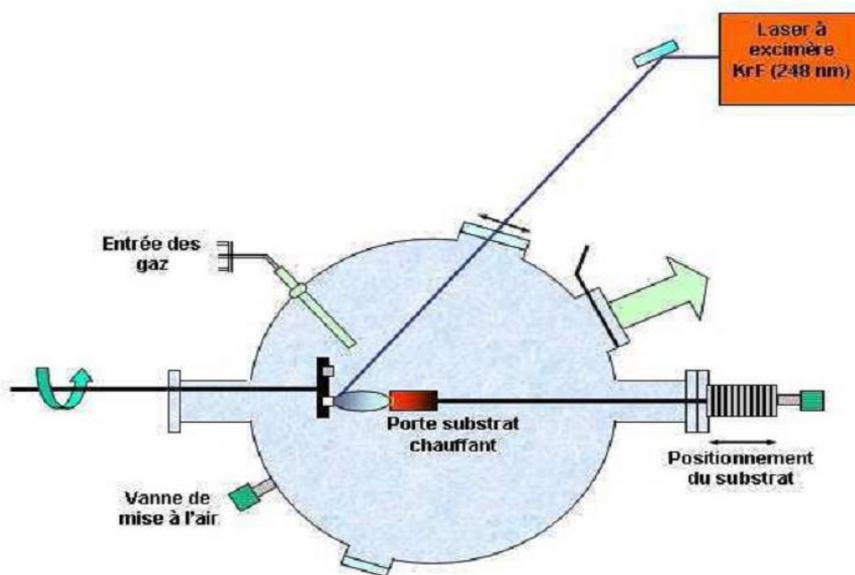


Figure I.4: Schéma en coupe du bâti d'ablation laser [10].

I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

I.3.1. Définition (TCO) :

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les

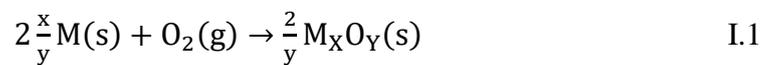
oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction. [1]

Tableau I.1: Les oxydes métalliques les plus importants [11].

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

I.3.2. Classification:

Les oxydes transparents conducteurs sont formés suivant la réaction I.1 à partir d'un corps simple [12].



- ✓ M : Métal.
- ✓ O : Oxygène.
- ✓ X : Le nombre des atomes de métal.
- ✓ Y : Le nombre des atomes d'oxygène.

En fonction de leurs comportements dans l'eau, on distingue deux catégories d'oxydes transparents conducteurs [12] :

a) **Basiques**

Les oxydes des éléments de la partie gauche de la classification périodique sont basiques.

b) **Acides**

Composés essentiellement covalents, sont des oxydes soluble de non métaux ou des oxydes de métaux de transition, les oxydes des éléments de la partie droite de la classification périodique sont acides. [12]

Au centre de la classification périodique les TCO sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme base ou comme d'anhydrides d'acides selon le milieu où ils se trouvent. [12]

I.3.4. Choix des oxydes transparents conducteurs:

De nombreux travaux sont portés actuellement sur la croissance et l'étude des propriétés d'oxydes transparents à large bande interdites ($>3\text{eV}$). Le choix des TCO dépend de quelques paramètres tel que : la stabilité thermique, chimique et mécanique, les contraintes, la toxicité, le faible coût de préparation et le facteur de qualité Q , qui est donné avec l'équation I.3, Q est un paramètre important pour le choix d'un TCO selon son utilisation. [12].

$$Q = \frac{\sigma}{A} = -[R_s \ln(T + R)]^{-1} \quad \text{I.3}$$

- 1- σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] : conductivité.
- 2- α [cm^{-1}] : coefficient d'absorption.
- 3- R_s [Ω] : résistance carrée.
- 4- T [%] : transmission totale.
- 5- R [%] : réflexion totale.

A l'aide de l'équation (1) on peut comparer plusieurs TCO, ou si l'absorption du TCO est trop élevée donc sa conductivité est trop faible. Le meilleur TCO présentera une

forte conductivité et une faible absorption dans le visible et un grand facteur de qualité Entre (0 et 7). [12]

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique ainsi qu'une bonne transparence optique. La durabilité physique, chimique et thermique, 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 sur le choix du matériau conducteur transparent pour toute application particulière. Les matériaux de TCO existants présentent des limitations d'une manière ou d'une autre. Par exemple, l'utilisation limitée de l'ITO dans l'électronique flexible est due à la fragilité des films minces d'ITO. Moins de développement de «l'électronique transparente» en raison de l'indisponibilité de matériaux de TCO efficaces de type p Une transparence élevée ($> 85\%$) associée à une conductivité électrique utile ($> 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) est obtenue en sélectionnant un oxyde à bande interdite large introduction de dopants appropriés [12].

I.3.5.Applications des TCO:

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont listées ci-dessous [13] :

- Ecrans plats.
- Cavité LASER.
- Fenêtres anti-gel.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...).
- Miroirs et fenêtres électro chromiques.
- Ecrans de contrôle tactile.
- Protection électromagnétique.
- Capteur a Gaz.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin D'entrer dans la cellule solaire.

I.4. Dopage en semi-conducteur:

I.4.1. Conduction dans les semi-conducteurs:

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué (volontairement ou non) par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres. Pour une température différente de 0K, des électrons peuvent devenir « libre » c'est-à-dire passer de la bande de valence à la bande de conduction, où leur concentration est notée n . Ces électrons laissent des trous dans la BV (avec une concentration notée p) eux-aussi libres de se déplacer avec, de plus, une égalité entre les concentrations n et p . Pour ce cas particulier, on définit une concentration intrinsèque n_i (égale aux concentrations n et p) pour laquelle on montrera plus loin qu'elle est donnée par la relation : [2]

$$n = p = n_i(T) = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_G}{2KT}\right) \quad \text{I.4}$$

où A est une constants spécifique du matériau.

La conductivité électrique est assurée simultanément par les électrons de la bande de conduction et par les trous de la bande de valence. L'expression de la conductivité s'écrit [2] :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu_n + p \cdot q \cdot \mu_p \quad \text{I.5}$$

n et p représentent les concentrations en électrons et en trous, μ_n et μ_p leurs mobilités respectives. Dans ce cas les valeurs de n et p sont fixées par la température puisque les électrons de la bande de conduction sont des électrons excités thermiquement provenant de la bande de valence. [2]

Le diagramme énergétique de l'oxyde de nickel les lacunes cationiques par des niveaux discrets dans le gap proches de la bande de valence, leur état ionisé correspond à l'excitation d'électrons de la bande de valence sur ces niveaux accepteurs. Si l'on considère que les trous d'électrons provenant de l'ionisation des lacunes représentent les porteurs majoritaires dans l'oxyde.[2]

I.4.1.1. Type de dopage:

- a) **Le dopage de type « n »** : qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés. [2]
- b) **Le dopage de type « p »** : qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés. [2]

I.4.1.2. Les atomes donneurs et accepteurs :

- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage « n ». [2]
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence, C'est un dopage « p ». [2]

I.4.2. Modification de la structure en bandes d'énergie:

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence. [14]

Lors d'un dopage N l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque. [14]

Lors d'un dopage P l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence.

L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence. [14]

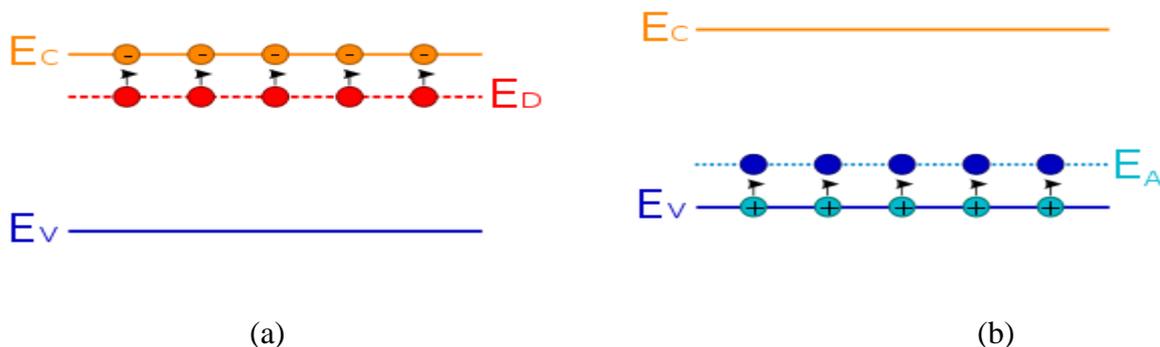


Figure I.5 : représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p. [14]

I.5. Présentation des matériaux:

I.5.1. Le nickel (Ni):

Le nickel est un élément de transition de numéro atomique 28 et de symbole Ni, il est solide cristallisé. Leur masse molaire est 58.69g/mol, et sa point d'ébullition à pression normale est 2730°C. La densité est 8.9 g/cm³, insoluble dans l'eau. [12]

I.5.2. L'oxyde de nickel:

L'oxyde de nickel est un matériau de transition et antiferromagnétique. Leur température de Néel est 523K, c'est une température qui caractérise les matériaux Antiferromagnétiques. Au-dessous de cette température les atomes de sous réseaux s'aimantent spontanément à la manière d'un réseau ferromagnétique et sa température de Curie a peu pris 2000K. [12]

L'oxyde de nickel présente un ordre antiferromagnétique qui est lié aux propriétés de symétrie du cristal (structure cubique corps centré, cubique face centré, pérovskite). Grande stabilité chimique et thermodynamique. très résistant à l'oxydation, Le tableau montre quelques propriétés générales de NiO. [12]

Tableau I.2: Quelques propriétés générales de NiO. [12]

Numéro atomique moyen	18
Masse atomique moyen (g)	27.35
Masse molaire (g/mol)	74.69
Point d'ébullition (°C)	> 2000
Solubilité dans l'eau (mg/L)	1.1 à 20 °C. insoluble
Point de fusion (°C)	1990 – 1960
Enthalpie de formation à 298k	-240 KJ/mole d'atomes
Entropie S_0 (JK ⁻¹ .mol ⁻¹)	38.00

I.5.3. Propriétés générales d'oxyde de nickel :

I.5.3.1. Propriétés cristallographiques:

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl (rocksalt) représentée dans la figure. Elle possède une maille élémentaire avec des paramètres $a = 4.117 \text{ \AA}$, séparés par un angle de 90° . Elle appartient au groupe spatial Fm3m, dans lesquels les atomes de nickel sont dans une coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène, avec une densité volumique de 6.67 g/cm^3 . [3]

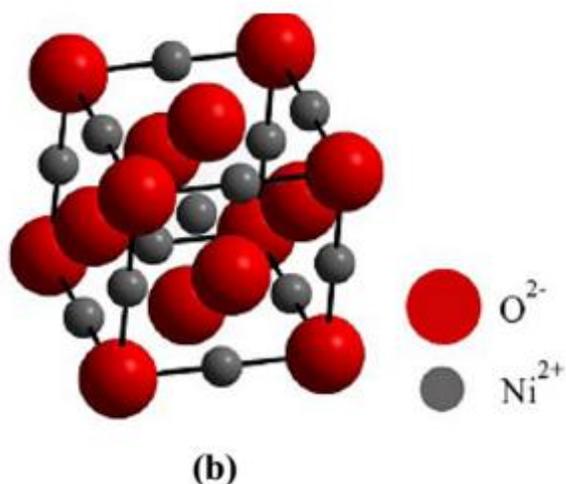


Figure I.6 : Structure cristallographique d'oxyde de nickel. [3]

I.5.3.2. Propriétés électroniques:

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bande, selon les valeurs des bandes interdites l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur. L'oxyde de nickel parmi les métaux de transition qui forme une famille importante par leur application. Leur propriété magnétique est dû à la présence d'une bande d'énergie dite «bande d». [12]

Les fonctions d'onde de type 3d sont relativement localisées au voisinage du noyau atomique. La bande d pouvant contenir n totale de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV. [12]

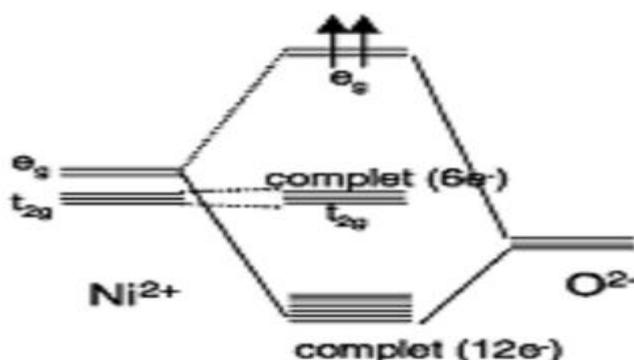


Figure I.7: Représentation des niveaux d'énergie de NiO. [12]

I.5.3.3 Propriétés électriques :

L'oxyde de nickel est un type semi-conducteur de type -P- Avec un séparateur d'énergie large ($3.6 - 4$) eV , et Les porte-charges vont de ($10^{18} - 10^{19} \text{cm}^{-3}$) Par conséquent, il peut être adapté pour améliorer ses propriétés électriques (amélioration du transport électrique). [11]

Tableau I.3: Quelques propriétés électriques de NiO. [11]

Conductivité σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	≤ 0.1
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	0.1-1
Densités électroniques N (cm^3)	$10^{18} - 10^{19}$
Energie de bande interdite E_g (eV)	3.5 – 4eV
Constante diélectrique	11.9

I.5.3.4. Propriétés optiques :

L'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductivity oxide). L'oxyde de nickel sous la forme massive a un indice de réfraction égal à 2.33 et une transmittance de 40 % - 80 %. [3]

I.5.4. Les applications de l'oxyde de nickel:

Des couches minces d'oxyde de nickel sont utilisées en tant que [2] :

- ✓ Un matériau antiferromagnétique.
- ✓ De type « p » des films conducteurs transparents.
- ✓ Electro catalyse.
- ✓ Electrode positive dans les batteries.
- ✓ Pile à combustible.
- ✓ Un matériau pour les dispositifs d'affichage électro chromes.

- ✓ Une partie de couches de capteurs fonctionnels dans des capteurs chimiques.
- ✓ Absorbeur solaire thermique.
- ✓ Photo électrolyse.
- ✓ Prometteur matériau de stockage d'ions en termes de stabilité cyclique.
- ✓ Mémoires résistives.
- ✓ Les dispositifs électro chromes.
- ✓ Magnéto résistifs structures de vanne de spin géantes

I.6. Quelques propriétés du cobalt:

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : l'eau, la terre et les roches. Il présente certains bienfaits pour l'homme, cependant, à des concentrations trop importantes il peut être nocif. [6]

Le cobalt est un élément chimique, métal de transition, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse molaire 59 g/mol. Le cobalt a deux oxydes courants : CoO et Co₃O₄. En solution aqueuse, la forme stable du cobalt est l'ion Co²⁺. [15]

Tableau I.4:les propriétés du cobalt. [6]

ρ (g.cm ⁻³) à 20 °C	8.83
T fusion (°C)	1459
T évap (0C) à 10 ⁻⁴ Torr	1530
Structure	cfc
a (Å)	3,55
Formule chimique	Co

Chapitre II :

*Elaboration des couches
minces NiO*

Dans ce chapitre, premièrement nous avons déposée des couches minces au niveau de notre laboratoire par la méthode de spray pneumatique sur des substrats de verre .et nous donne une définition et le mécanisme de formation de la couche mince. aussi quelques méthodes de caractérisation de la couche mince comme (diffraction de rayon x, spectroscopie UV-Visible et caractérisation électrique)

II.1. Montage expérimentale:

Des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) incrusté de cobalt (Co) sont déposées sur des substrats de verre à l'aide de la méthode d'atomisation pneumatique. Nous utilisons du chlorure de nickel, qui est une poudre verte comme source de nickel et de chlore de cobalt sous forme de poudre comme source de cobalt, où Cette méthode dépend de plusieurs conditions notamment:

- ❖ Types de matières premières.
- ❖ type de substrat de verre.
- ❖ température pour chauffer le substrat.
- ❖ pression.
- ❖ la distance entre le substrat et le dispositif d'arrosage.

Cette méthode de formation de couches minces sur des substrats en verres se fait par l'union des ions de nickel avec les ions d'oxygène se trouvant dans l'air du four dans le cas du non dopage, les ions de nickel et ceux de cobalt sont associés avec les ions d'oxygène à la température de 350 °C.

Cette solution est préparée avec des différents pourcentages de Co, comme indiqués dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : La solution du mélange pour les différents pourcentages de Co qui ont été choisis pour cette étude.

Volume du (NiCl ₂ , 6H ₂ O) ml	05	4.85	4.7	4.55	4.4
Le pourcentage du Co (%.vol)	0	3	6	9	12
Volume du dopant (CoCl ₂ , 2H ₂ O) ml	0	0.15	0.30	0.45	0.60

La Figure II.1 illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail:



Figure II.1: Dispositif complet de dépôt de couches minces par la méthode spray pneumatique.

❖ **Conditions expérimentales :**

- ✓ le temps de dépôt : 20 mn.
- ✓ la quantité de la solution : 5ml.
- ✓ la température de substrat : 350 °C.
- ✓ Distance Bec-substrat : 18 cm.
- ✓ Pression: 1 bar.

II.2. Elaboration des couches minces de NiO dopé Co:

II.2.1. Préparation des solutions:

II.2.1.1. Solution de (Ni Cl₂, 6H₂O) :

Le chlorure de nickel (Cl₂Ni, 6H₂O) est la première source de matières, avec 3.3142 g dissous dans 100 ml d'eau distillée à 60 °C à une concentration de 0,2 mol/L.

II.2.1.2. Solution de (CoCl₂, 6H₂O) :

La solution a été préparée en dissolvant le chlorure de cobalt (CoCl₂, 6H₂O) 2.5986 g dans 100 ml d'eau distillée à 60 °C à une concentration de 0,2 mol/L.

II.2.2. Propriétés des éléments utilisés dans le dépôt :

II.2.2.1. Propriétés du chlorure de nickel hydraté :

La formule moléculaire : (Ni Cl₂, 6H₂O)

La masse molaire : 237.71 g/mol

Etat physique : solide.



Figure II.2 : chlorure de nickel hydraté.

II.2.2.2. Propriété du chlorure de Cobalt di hydraté (CoCl₂, 2H₂O) :

La formule moléculaire : (CoCl₂, 6H₂O)

La masse molaire : 237.93 g/mol.

Etat physique : solide.



Figure II.3: cobalt(II)-chlorid-6hydratée ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

II.2.3. Préparation des substrats:

Nous avons utilisé des substrats en verre d'un type (CITOPLUS-REF-0302-0004).

Ces substrats ont été nettoyés pour assurer l'adhérence de la couche. Ce nettoyage se fait en plusieurs étapes:

- Nettoyage à l'acide pendant 5 min.
- un bain d'eau distillée.
- un bain d'alcool (acétone) pendant 5min.
- un bain d'eau distillée.
- le séchage.



Figure II.4 : Le type de substrat utilisé.

II.3. Les techniques de caractérisation:

Les techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces réalisées sont:

- ✓ La diffraction de rayon X (DRX) : pour l'étude des propriétés structurales.
- ✓ Le spectrophotomètre UV-Visible : pour l'étude des propriétés optiques.
- ✓ La technique à quatre pointes : pour l'étude des propriétés électriques.

II.3.1. Caractérisation structural :

II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX) :

La diffraction de rayons X est une technique primordiale et très puissante pour étudier la qualité structurale de couches minces. La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale très utilisée dans la science des matériaux. Cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure cristalline des matériaux, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer certains paramètres, tels que le degré de cristallisation, l'orientation préférentielle des grains composant l'échantillon [13].

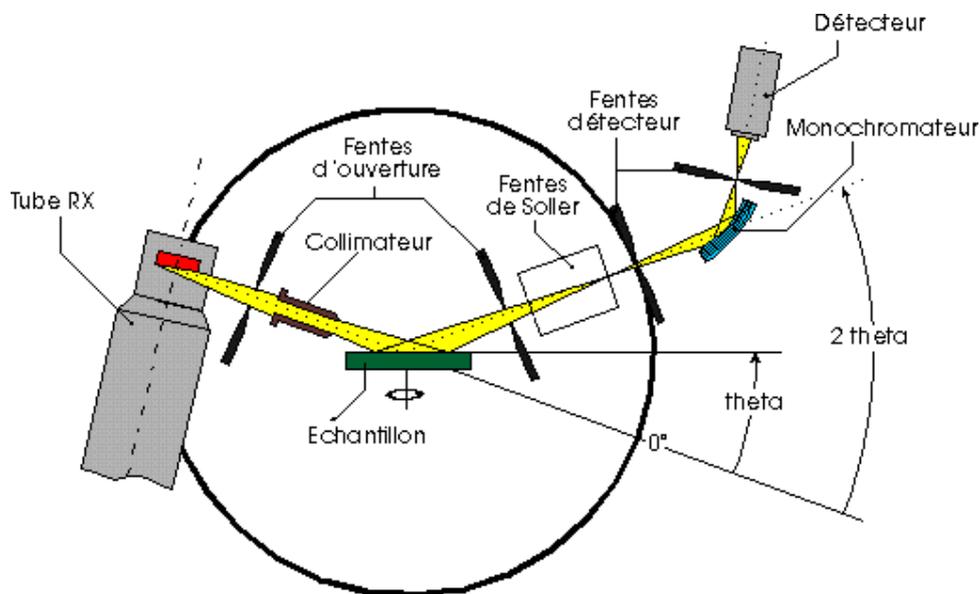


Figure II.5 : Schéma d'un diffractomètre. [16]

Le principe du fonctionnement du diffractomètre est basé sur la loi de Bragg [13] :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{II.1}$$

Avec **n**: Ordre de réflexion, **λ** : Longueur d'onde du rayonnement incident, **d**: Distance inter-réticulaire et **θ** : Angle d'incidence. [13].

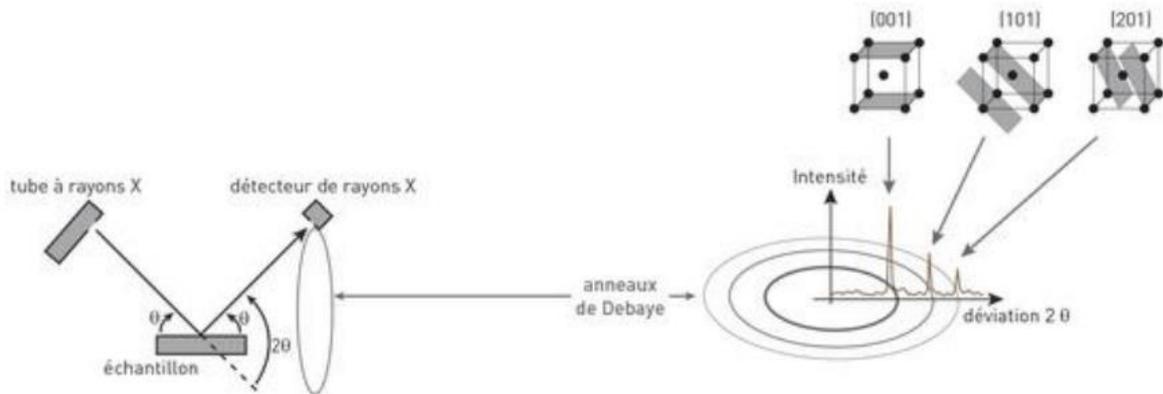


Figure II.6 : Schéma de la corrélation entre la XRD et l'indexation des plans (Institut NEEL, 2012) [2].

II.3.1.2. Taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres des diffractions. Nous avons calculé la taille de grains en utilisant la relation de Scherrer [17] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad \text{II.2}$$

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

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

θ : l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde de la raie.

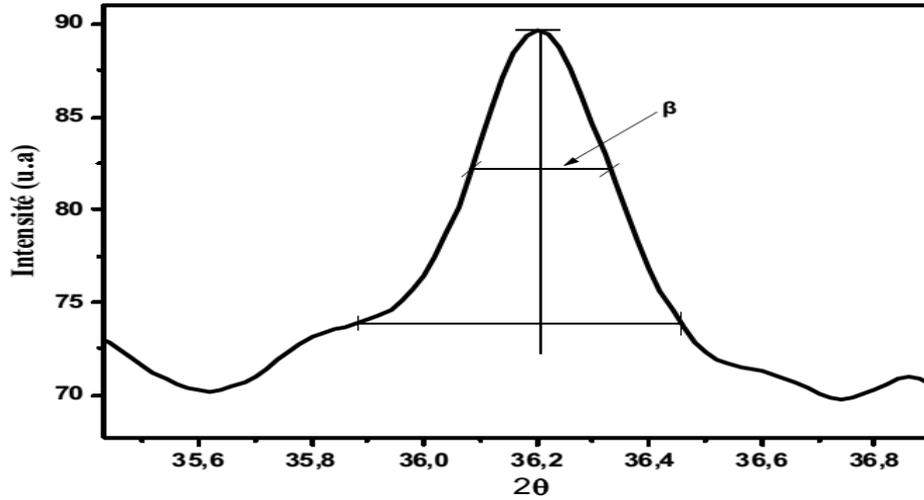


Figure II.8: Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X). [17]

II.3.1.3. La densité de dislocation :

La densité de dislocation peut être calculée par la formule [17] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{II.3}$$

δ : la densité de dislocation en cm^{-2} , D : la taille des grains en cm.

II.3.1.4. Détermination de la déformation :

La déformation (ε) est calculée par la formule de Stoks – Wilson [2] :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad \text{II.4}$$

Où :

β : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

θ : l'angle de diffraction.

II.3.2. Caractérisation optique :

II.3.2.1. La spectroscopie UV-Visible:

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. La figure II.9 représente le principe de fonctionnement de spectrophotométrie. Le fonctionnement de cet instrument est relativement franc. Un faisceau de lumière d'une source de lumière UV visible et/ou (rouge coloré) est séparé dans ses longueurs d'onde composantes par un réseau de prisme ou de diffraction. Chaque faisceau monochromatique (de longueur d'onde simple) alternativement est coupé en deux faisceaux égaux d'intensité par un dispositif moitié reflété. Un faisceau, le faisceau témoin (magenta coloré), passages par un petit récipient transparent (cuvette) contenant une solution du composé étant étudié dans un dissolvant transparent. L'autre faisceau, la référence (bleu coloré), passages par une cuvette identique contenant seulement le dissolvant. Les intensités de ces faisceaux lumineux sont alors mesurées par les détecteurs électroniques et comparées. L'intensité du faisceau de référence, qui devrait avoir souffert peu ou pas d'absorption de la lumière, est définie en tant qu' I_0 . L'intensité du faisceau témoin est définie en tant qu' I . Sur une période courte, le spectromètre balaye automatiquement toutes les longueurs d'onde composantes de la façon décrite. La région (UV) ultraviolette balayée est normalement de 200 à 400 nm, et la partie évidente est de 400 à 1500 nm. Si le composé témoin n'absorbe pas la lumière de d'une longueur d'onde donnée, $I = I_0$. Cependant, si le composé témoin absorbe la lumière puis I est moins qu' I_0 et cette différence peut être tracée sur un graphique contre la longueur d'onde. L'absorption peut être présentée comme transmittance ($T = I / I_0$) [7].

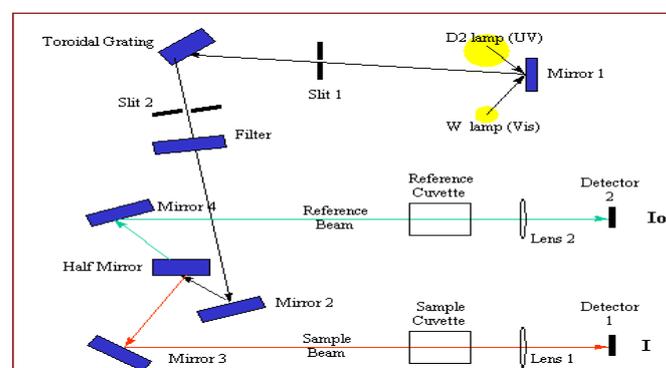


Figure II.9 : Principe d'un spectromètre UV-visible [16].

II.3.2.1.1. Détermination du coefficient d'absorption:

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant les deux relations suivantes [16] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{II.5}$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{II.6}$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée en (%).

II.3.2.1.2. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach:

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [18]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{II.7}$$

A : constante, E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (eV) et on prolongeant la partie linéaire de α jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de E_g [18].

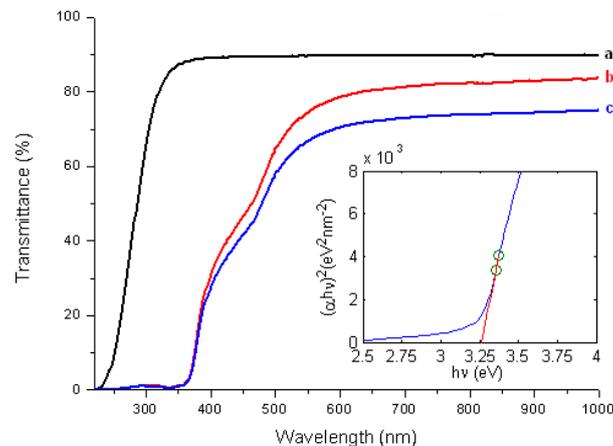


Figure II.10 : la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon incident ($h\nu$) pour calculer le gap de bande. [13]

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [16]

$$(\alpha) = \alpha_0 e^{-hv/E_U} \quad \text{II.8}$$

En traçant $(\ln \alpha)$ en fonction de (hv) , on peut accéder la valeur de (E_U) . [16]

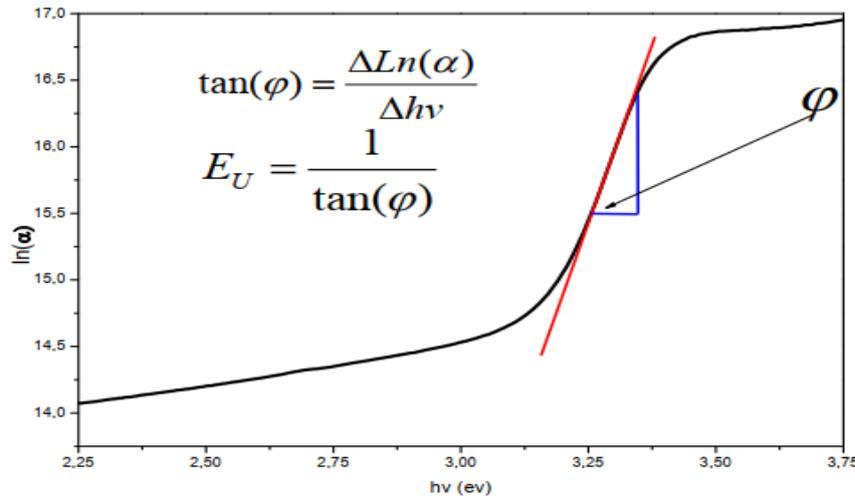


Figure II.11: Détermination d'énergie d'Urbach de la couche [2].

II.3.3. Caractérisation électrique :

La méthode des quatre points est utilisée pour réaliser des mesures de résistivité. 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. Cette technique est basée sur l'application de quatre points métalliques alignés sur la surface de l'échantillon à analyser. Les deux pointes externes servent à conduire le courant et les deux autres pointes servent de prise de potentiel (figure II.12). Le rapport (V/I) est ainsi déterminé où I et V sont le courant injecté et la tension mesurée respectivement. Ce rapport est relié à la résistivité du matériau, constituant la couche mince. Si la taille de l'échantillon analysé est très supérieure à l'espacement entre les pointes, on a la relation suivante [17]:

$$\rho = 4,417 \cdot t \cdot \frac{V}{I} \quad \text{II.9}$$

ρ est la résistivité en [$\Omega \cdot \text{cm}$]. t est l'épaisseur de la couche mince en [cm].

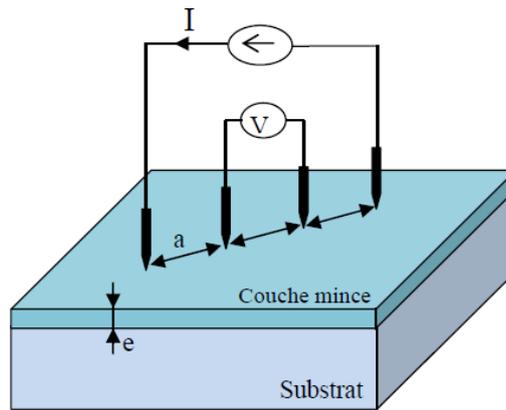


Figure II.12: Schéma d'un dispositif quatre pointes [13].

Chapitre III :

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous avons exposées les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, optiques, électriques) sur les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopé cobalt et la discussion.

III.1. Caractérisation structurelles :

III.1.1. Caractérisation DRX :

Le spectre des rayons X des couches minces d'oxyde de nickel pure et dopé cobalt à différents pourcentage (03% .06%. 09%.12%), élaborées à une température de 350 °C pour une concentration du précurseur de 0,2 mol/L.

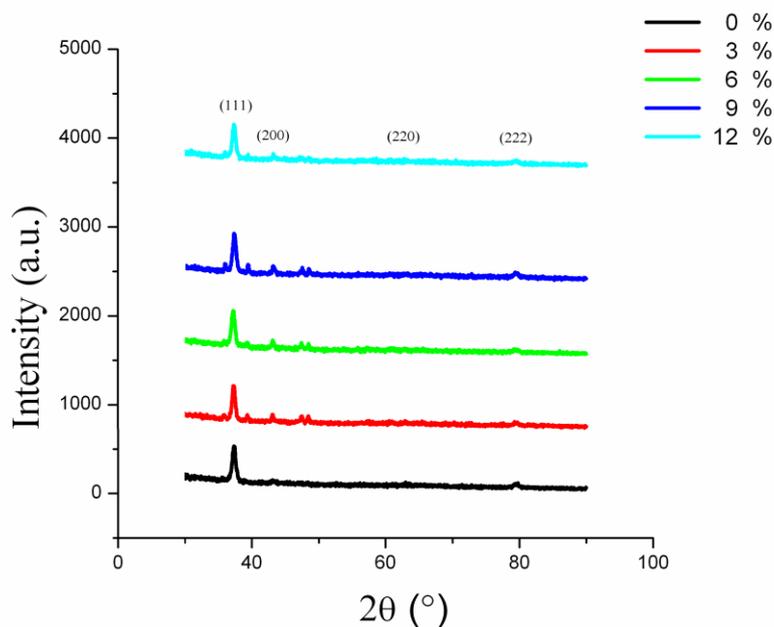


Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des films minces de NiO pur et dopé Co.

Nous avons observé trois pics de diffraction à $2\theta = 37,35120^\circ$, $43,18280^\circ$ et $79,59890^\circ$ pour les orientations (111), (200) et (222) respectivement. Nous notons également que la tendance dominante de la croissance est (111) les pics (200) et (222) semblent très faibles et cela est cohérent avec les résultats de la référence. [19]

La présence de pics indique que les films sont de nature polycristallin avec une structure cristalline cubique, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Nabeel A. Bakr et al. [20]

Les résultats obtenus par la technique de diffraction des rayons X sont résumés dans le tableau III.1:

Tableau III.1 : Résumé des résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons X.

Co(%vol)	2θ	H k l	β	D (nm)	ε	δ
00	37.41992	111	0.00823936	14.75479	0.606	0.00459
	43.29135	200	0.01235			
	79.60828	222	0.01441			
03	37.22646	111	0.00360472	26.04116	0.1865	0.00147
	43.07212	200	0.00411968			
	79.66421	222	0.01029			
06	37.30164	111	0.00411968	30.04690	0.3865	0.00110
	43.09304	200	0.00411968			
	79.5529	222	0.01235			
09	37.40202	111	0.00720944	31.86193	0.30806	0.00098
	43.16853	200	0.00308976			
	79.57255	222	0.01029			
12	37.40637	111	0.00926928	19.2553757	0.533	0.00269
	43.2893	200	0.00823936			
	79.59659	222	0.00823936			

Où :

- ✓ β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.
- ✓ θ : l'angle de diffraction de raie.
- ✓ **D** : la taille moyenne des cristallites (taille des grains).
- ✓ δ : La densité de dislocation en cm^{-2} .
- ✓ ε : la déformation.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la fiche JCPDS N ° 47-1049 (figure III.2.)

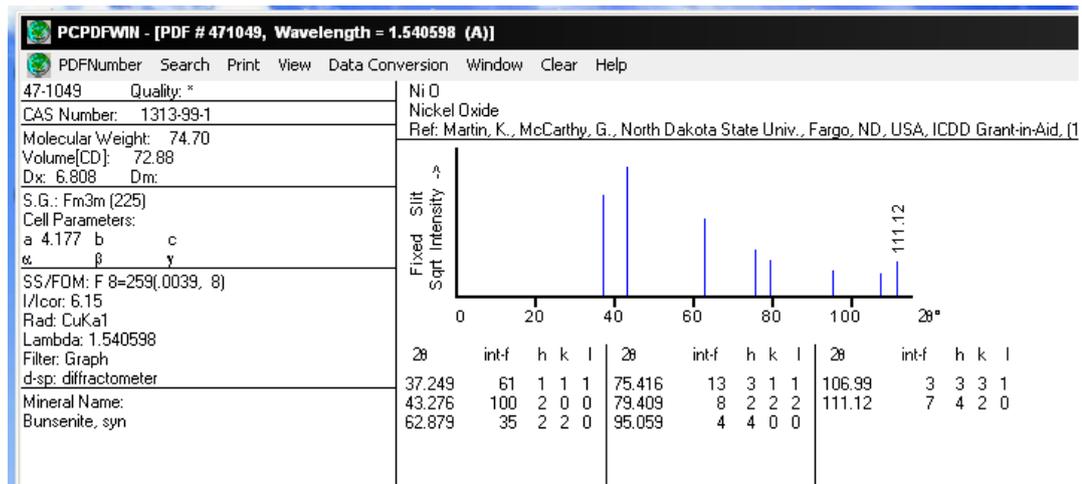


Figure III.2: Fiche JCPDS N ° 47-1049 relative à l'oxyde de nickel.

III.1.2.la taille moyenne des grains :

La taille des grains d'un matériau cristallin jouent un rôle important dans la détermination des propriétés du matériau .La taille de grain moyenne pour toutes les couches minces a été calculée à partir de la relation de Scherrer les résultats sont montrés dans le tableau III.1.

Il a été observé, dans la figure III.3 que la taille de cristallite pour les films d'oxyde de nickel dopés cobalt augmente avec l'augmentation du pourcentage de cobalt de 0 – 9% pour atteindre une valeur maximale de 31.86 nm, puis elle diminue jusqu'à 19.26 nm pour le pourcentage de cobalt de 12 % ce qui est en accord avec les résultats trouvés par M. Ghougali et al. [21].

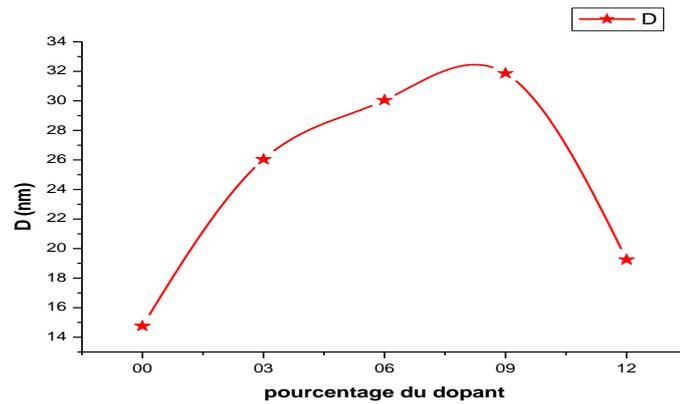


Figure III.3 : Taille des grains des couches minces d'oxyde de nickel pur et dopé cobalt.

III.1.3. la déformation et la dislocation:

Comme notons dans la figure III.4.a et III.4.b que les variables de déformation et la dislocation sont proportionnellement inverses avec la taille de grains **D**.

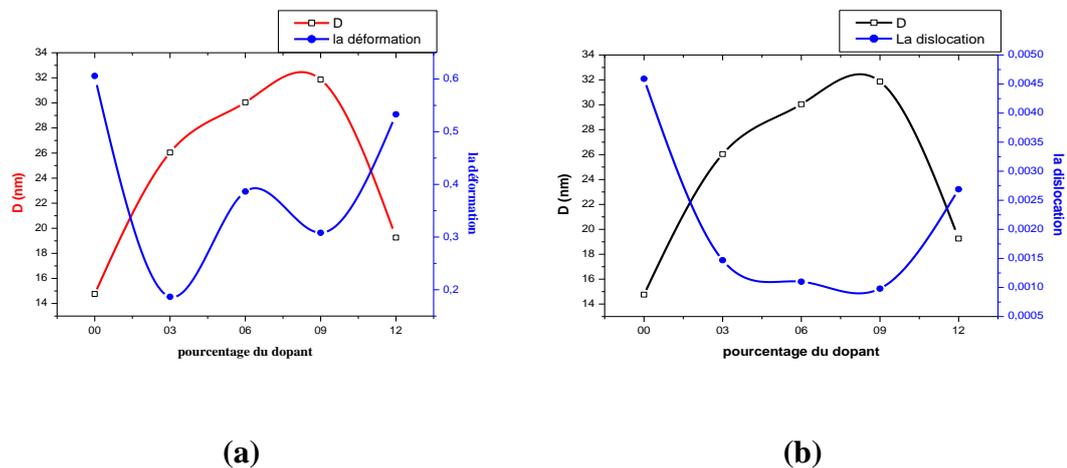


Figure III.4. Les variations de la taille de grains En termes de le déformation en fonction du dopage (a), et En termes de et le dislocation en fonction du dopage (b).

III.2.Caractérisation optique :

III.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 III.5 représente le spectre de la transmittance en fonction de la longueur d'onde.

Il été observé que la transmittance augmente avec la longueur d'onde le spectre montre une faible transmittance dans le domaine de l'ultraviolet, une transmittance de 20% -50% dans le domaine visible et elle augment jusqu'au maximum qui est de 60% dans le domaine de l'infrarouge, pour le pourcentage de cobalt de 06 %.

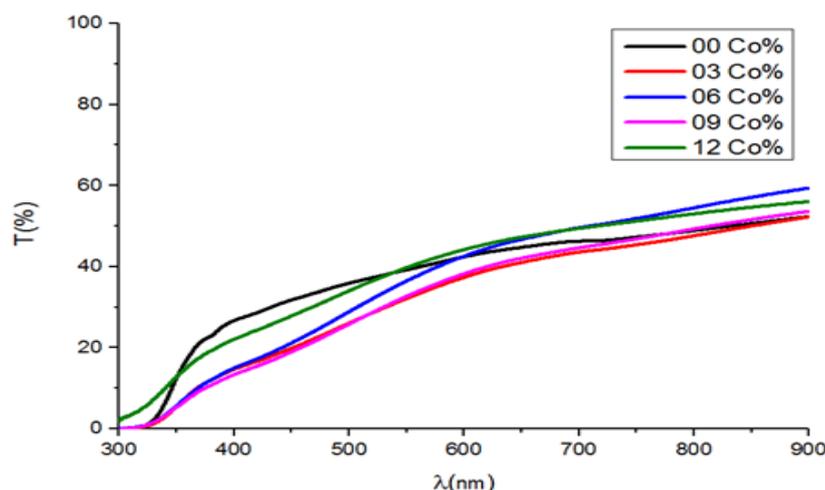


Figure III.5. Spectres de la transmittance pour les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopées cobalt.

III.2.2.L'absorbance:

L'absorbance est représentée sur la figure III.6, il a été observé que cette dernière diminue rapidement pour les faibles longueurs d'onde. On note que l'absorbance augmente avec l'augmentation du pourcentage de cobalt, cette augmentation est due à une diminution du nombre de porteur de charge avec l'augmentation de dopage.

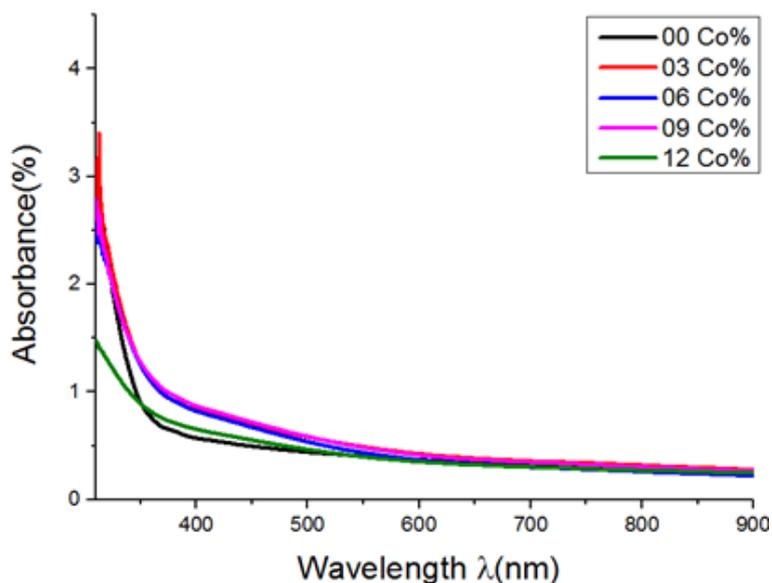


Figure III.6 : Spectres d'absorption pour les couches minces d'oxyde de nickel pur et dopées cobalt.

III.2.3. Le coefficient d'absorption:

Le coefficient d'absorption varie en fonction de l'énergie des photons comme le montre la Figure III.7. On observe que ce coefficient augmente avec le pourcentage de cobalt.

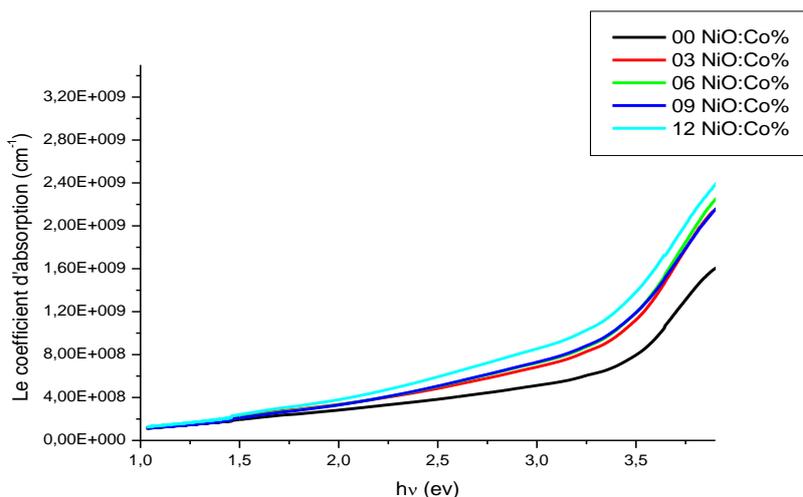


Figure III.7: Evolution du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) des couches minces NiO:Co.

III.2.4. L'énergie de gap (E_g):

L'énergie de gap a été tirée à partir la relation de Tauc en traçant la représentation graphique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (Figure III.8).

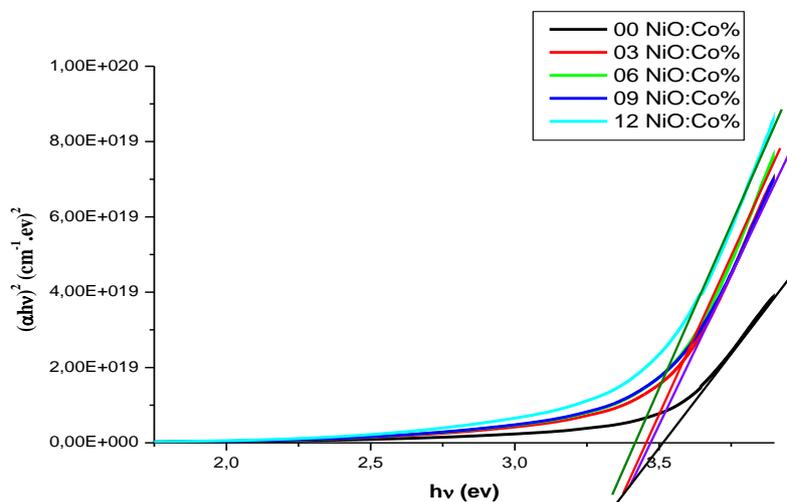


Figure III.8: Changements de courbe $(\alpha h\nu)^2$ en termes de $(h\nu)$ de couche mince NiO:Co.

Tableau III.2: Les valeurs de l'énergie du gap.

Co %	00 %	03 %	06 %	09 %	12 %
E_g (eV)	3.50	3.47	3.47	3.45	3.43

Le tableau III.2 montre que les valeurs de l'énergie du gap obtenues ont diminué de manière significative de 3.50 eV à 3.43 eV en augmentant le pourcentage de dopage.

Cette diminution explique que le dopage entraîne de nouveaux niveaux d'énergie en dessous de la bande de conduction, ces niveaux sont prêts à recevoir des électrons et à générer des queues dans le gap d'énergie qui contribuent à la réduction de ce gap.

On remarque que les valeurs du gap diminuent en augmentant le pourcentage du dopant et on affirme que les meilleures couches minces sont celles qui sont dopées à 12 % ($E_g = 3.43$ eV), car elles ont la valeur la plus faible du gap énergétique.

III.2.5.L'énergie d'Urbach:

Les valeurs énergétiques d'Urbach ont été calculées pour toutes les couches minces d'oxyde de nickel pures et dopées cobalt, elles sont représentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Les valeurs de l'énergie d'Urbach pour les couches minces d'oxyde de nickel pures et dopées cobalt.

Co %	00 %	03 %	06 %	09 %	12 %
E_u (meV)	461.9	540.5	560.7	638.6	710.0

Nous notons, à partir du tableau III.3 que cette énergie augmente à mesure que le taux de dopage augmente. Cela s'explique par l'augmentation de la largeur des niveaux énergétiques des impuretés en augmentant le dopage, de sorte que l'énergie d'Urbach est inversement proportionnelle à l'énergie de gap.

La figure III.9 illustre la relation entre l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction des pourcentages d'impureté et comment l'énergie du gap diminue lorsque l'énergie d'Urbach augmente et vis-versa.

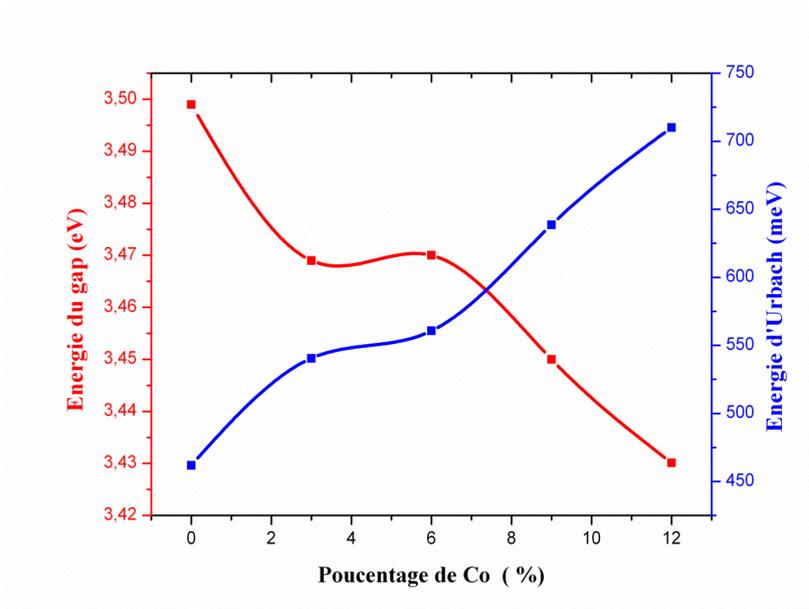


Figure III.9 : L'évolution de l'énergie du gap et celle d'Urbach en fonction du pourcentage de dopage.

III.3.Caractérisation électrique :

III.3.1.La résistance et la conductivité :

La résistance (R_s) a été mesurée en utilisant la technique à quatre pointes, à partir des valeurs de la tension (V) et l'intensité de courant (I) trouvés expérimentalement.

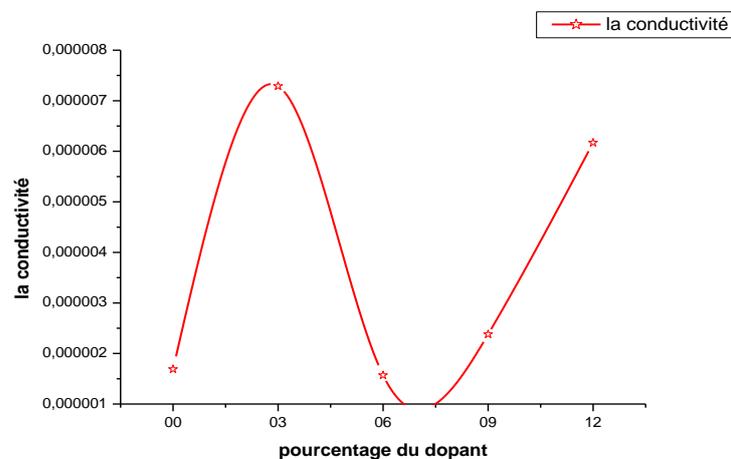
La conductivité est considérée comme étant une des caractéristiques électriques les plus importantes. On peut la calculer à partir des valeurs de la résistance (R_s) et l'épaisseur (d) en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = 1/R_s.d \quad \text{III.1}$$

Le tableau III.4 représente les valeurs de la résistance et la conductivité.

Tableau III.4: Les résultats de mesures obtenus de R_s et σ .

Co (%)	$R_s \cdot 10^5$ [Ω]	$\sigma \cdot 10^{-6}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$] ⁻¹
00	22.4	1.69
03	4.75	7.29
06	23.7	1.57
09	15.6	2.38
12	4.75	6.17



La figure III.10 : La variation de la conductivité en fonction du pourcentage de dopage.

En remarque que la conductivité varie en fonction du pourcentage du dopant et elle atteint des valeurs maximales $7.29 \cdot 10^{-6} [\Omega \cdot \text{cm}]^{-1}$ et $6.17 \cdot 10^{-6} [\Omega \cdot \text{cm}]^{-1}$ pour les pourcentages de cobalt de 3% et 12% respectivement.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparés et caractérisés des échantillons des couches minces d'oxyde de nickel, qui ont été dopé à différents pourcentages de cobalt (0%, 3%, 6%, 9%, 12%), où nous avons déposées ces couches sur des feuilles de verre par la technique spray pneumatique. 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.

Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique et la méthode à quatre points pour la caractérisation électrique.

Les spectres obtenus par diffraction des rayons X ont montré que la structure des couches minces d'oxyde de nickel dopé cobalt que nous avons élaborés est une structure cristallisée, les pics apparaissent à $2\theta \approx 37^\circ$ avec une orientation préférentielle selon le plan (111) ce qui indique que ces couches cristallisent dans la structure cubique.

Les résultats obtenus par l'analyse par spectroscopie UV-Visible nous ont permis de déterminer quelques propriétés optiques telles que, la transmittance comprise entre 50 et 60 % dans le domaine visible et l'infrarouge, ce qui prouve que la couche transmet de la lumière dans ces domaines. Les valeurs d'énergie du gap optique varient entre 3.43 eV et 3.50 eV et la plus petite valeur qui est 3.43 eV, a été trouvée pour le dopage à 12 %. L'énergie d'Urbach varie inversement à celle du gap, elle est comprise entre 461.9 meV et 710.0 meV.

Concernant les propriétés électriques, les résultats obtenus par méthode à quatre points nous révèlent que la meilleure conductivité est celle qui a été obtenue pour la couche d'oxyde de nickel dopé à 3 % cobalt, elle est de l'ordre de $7.29 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, les autres valeurs de la conductivité, pour les autres pourcentages de cobalt, sont comprises entre 1.5710^{-6} et $7.29 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, et la meilleure conductivité a été obtenue pour la couche d'oxyde de nickel dopé à 3 % cobalt.

Bibliographies

- [1] Y. Benkhetta, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Master, Biskra, 2012.
- [2] R. NOUI, Caractérisation des couches minces de NiO:Cu élaborées par la technique spray pneumatique, Mémoire de Master, Biskra, 2018.
- [3] L. Smaoun, C. Bellagh, Électrodéposition des Couches Minces de l'oxyde de Nickel et étude de leur activité électro catalytique vis-à-vis de l'oxydation du Méthanol et du Propanol, Mémoire de Master, Université A. MIRA, Bejaïa, 2015.
- [4] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, université mentouri, Constantine.
- [5] E. Ben Yahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Mémoire de Magister , université mentouri, Constantine.
- [6] N. BENBELKACEM, Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, mémoire de magister, université mouloud mammeri, Tizi-ouzou, 2012.
- [7] S. Boulmelh, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Mémoire de magister, Université de Frères Mentouri, Constantine, 2015.
- [8] F. Mahcène, Contribution à l'étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde de Zinc ZnO, Mémoire de magister, université mentouri, Constantine, 2012.
- [9] L. Herissii, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Mémoire de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2016.

- [10] A. Derbali, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche mince d'oxyde de Zinc (ZNO), Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider , Biskra, 2011.
- [11] ط. مصباحي, ع. دقة, تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe), مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة الشهيد حمه لخضر, الوادي, 2017.
- [12] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de magister, université badji mokhtar, Annaba.
- [13] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, mémoire de magister, université Mohamed khider, Biskra, 2013.
- [14] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Mémoire de Doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2012.
- [15] A. Mahroug, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant, Mémoire de doctorat, université frères mentouri, Constantine, 2015.
- [16] F. Bouaichi, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed khider , Biskra, 2010.
- [17] R. Irguedi, S. Saadi, Influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales et optiques de couches minces ZnO, mémoire de master, Université Larbi Tébessi, Tébessa, 2017.
- [18] L. Baghriche, élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, université frères mentouri, 2015.
- [19] S. Arwaa Fadil, Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM), Vol. 2, (2013).
- [20] A. nabeel. Bakr, A. sabah. Salman, m. Ahmed. Shano, Effect of Co Doping on Structural and Optical Properties of NiO Thin Films Prepared By Chemical Spray

Pyrolysis Method, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 41, 2014, pp 15-30.

[21] M. Ghougali, O. Belahssen, A. Chala, Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Nanostructure Thin Film, Journal of nano- and electronic physics, Vol. 8, (2016), 04059(4pp).

Résumé:

Ce travail s'intéresse à l'étude des caractéristiques structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) purs, et dopée cobalt (Co) pour les pourcentages (03-06-09-12) %, où le dépôt des couches minces d'oxyde de nickel a été réalisé sur des substrats de verre sous la température (350 °C) par la technique de spray pneumatique, Les résultats de diffraction des rayons X ont montré que les couches minces préparées ont une structure cristalline cubique, Les pics caractéristiques principaux sont attribués aux plans (111), (200) et (222). La transmittance des couches minces augmente rapidement lorsque la longueur d'onde augmente dans l'intervalle de (300 - 350) nm, La bande interdite diminue à mesure que la concentration en Co augmente et que les valeurs de la bande interdite se situent entre 3.50 eV et 3.43 eV. L'énergie d'Urbach augmente avec la concentration en Co et la meilleure conductivité a été obtenue pour la couche d'oxyde de nickel dopé à 3 % cobalt.

Abstract:

this work is concern the study of the structural, optical and electrical characteristics of thin layers of pure nickel oxide (NiO), and doped cobalt (Co) using (03-06-09-12) % concentrations, where the deposition of thin layers is realized on glass substrates under temperature (350 °C) by pneumatic spray technique, X- ray diffraction results have shown that the thin films prepared have a cubic crystalline structure. The main characteristic peaks are assigned to the (111), (200) and (222) planes. The transmittance of Co doped nickel oxide thin films increases rapidly as the wavelength increases in the range of (300 - 350) nm. The band gap values decreases when the Co concentration increases and these values are between 3.50 eV and 3.43 eV. Urbach's energy increases with the concentration of Co, and the perfect film doped conductivity is obtained for the percentages 3%.