



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 des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Bouabdallah djouhaina Bounoua Fatima zohra
Le : 6-2021

Elaboration et caractérisation de couche mince NiO:Cu

Jury :

Nadjoua Bensalah	MCB	Université de biskra	Président
Okba Belahssen	PF	Université de biskra	Encadreur
Louiza Arab	MCA	Université de biskra	examineur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu qui nous a donné le courage et la force pour réaliser ce modeste travail. Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de recherche Monsieur **BELEHSEN OKBA** pour ses conseils judicieux, ses orientations et ses encouragements incessants qui m'ont permis de mener à bout ce travail. Je le remercie profondément pour sa compréhension, sa patience et sa politesse incomparable .

J'adresse mes remerciements aux membres des laboratoires scientifiques et leurs superviseurs . Je tiens aussi à exprimer ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté de lire et juger mon travail. Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation de licence et de master, sans exception. Leurs savoirs nous ont permis de gravir les marches de la recherche.

A tous ceux qui m'ont aidée, d'une manière ou d'une autre, de près ou de loin.

Merci à tous.

Dédicace

Je dédie ce travail :

Mes chers parents...

..Ma mère et mon père. Grâce à eux que je suis là, et grâce à eux que je serai loin. Vous restez toujours dans mon coeur.

.....A mes sœurs kamilya, Hhakima, Chahinez, Amira .

.....A toute ma famille. Mon encadreur Okba Belahssen .

...Tous mes chers amis et mes camarades.

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

Djouhaina

Dédicace

A mes parents

Qui m'ont élevé et soutenu tout au long de ma vie: **Ramdhan**; mon père paix à son âme, **Souad** ma mère que Dieu la protège que Dieu Les protège.

A mes chères frères et sœurs

(**Amine** , **Nadjet**, **Rachida**, **Fouad** et mon petit frère **Said**)

A mes amies, particulièrement

(**Nadjet**, **Fatma**, **Oumaima**, **Abir**, **Waffa**, **Nour Alhouda**, **Lamise**, **Sara**, **Chahla** et **Bouthaina**)

A toute mes amies, sans exceptions.

A tous ceux qu'on aime...

A tous qui nous aime....

Fatima

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Introduction générale	1
Chapitre Etude bibliographique sur les couches minces	
I.1. Introduction	3
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	3
I.2.1. Définition (TCO)	3
I.2.2. Les caractéristiques les plus importantes des TCO	4
I.2.3. les propriétés des TCO	5
I.2.3.1. Les propriétés électriques	5
I.2.3.2. Propriétés optiques	6
I.2.3.3. Corrélations des propriétés optiques et électriques	8
I.2.4. Classification	8
a) Basiques	8
b) Acides	9
I.2.5. Critères de choix d'un TCO	9
I.2.6. Les applications de TCO	9
I.3. Dopage en semi-conducteur	10
I.3.1. Conduction dans les semi-conducteurs	10
I.3.1.1. Type de dopage	11
a) Le dopage de type « n »	11
b) Le dopage de type « p »	11
I.3.1.2. Les atomes donneurs et accepteurs	11
I.4. Présentation des matériaux	11
I.4.1. Le nickel Ni	11
I.4.2. L'oxyde de nickel NiO	11
I.4.3. Etat naturel de NiO	13
I.4.4. Propriétés générales d'oxyde de nickel	13
I.4.4.1. propriété cristallographique	13
I.4.4.2. Propriétés électroniques de NiO	14
I.4.4.3. Propriétés électriques de NiO	15

<i>I.4.4.4. Propriétés Optiques de NiO</i>	15
<i>I.4.4.5. Les propriétés mécaniques</i>	16
<i>I.4.5. les applications d'oxyde de nickel NiO</i>	16
<i>I.4.6. L'utilisation de NiO à partir de leurs propriétés</i>	16
<i>I.4.6.1. Propriétés magnétiques</i>	16
<i>I.4.6.2. Propriétés optiques</i>	16
<i>I.4.6.3. Propriétés électriques</i>	16
<i>I.4.6.4. Propriétés chimiques</i>	17
<i>I.4.7. les défauts de NiO</i>	17
<i>I.5. Propriétés physiques et chimiques du cuivre et de l'oxyde de cuivre</i>	17
<i>I.6. Définition d'une couche mince</i>	19
<i>I.6.1. Etape de formation et croissance d'une couche mince</i>	19
<i>I.7. méthodes d'élaboration des couches minces</i>	20
<i>I.7.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)</i>	21
<i>I.7.1.1. L'ablation laser</i>	21
<i>I.7.1.2. L'évaporation sous vide</i>	22
<i>I.7.1.3. La pulvérisation cathodique</i>	22
<i>I.7.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i>	23
<i>I.7.2.1. Le spray pyrolyse</i>	23
<i>a) Principe général du procédé spray</i>	24
<i>a.1) Solutions de départ (source)</i>	25
<i>a.2) Génération des gouttelettes (transport)</i>	26
<i>a.3) Réaction sur le substrat (dépôt)</i>	26
<i>I.8. Les avantages et les inconvénients</i>	27

Chapitre II : Matériaux et expérimentation

<i>II.1. Introduction</i>	29
<i>II.2. Description du dispositif de la technique utilisée</i>	29
<i>II.2.1. Les éléments du montage</i>	30
<i>II.3. Procédure expérimentale</i>	30
<i>II.3.1. Préparation des solutions</i>	30
<i>II.3.1.1. Solution de (NiCl₂, 6H₂O)</i>	30
<i>II.3.1.2. Solution de (CuCl₂, 6H₂O)</i>	31
<i>II.3.2. Propriétés des éléments utilisés dans le dépôt</i>	31

<i>II.3.2.1. Propriétés du chlorure de nickel hydraté</i>	31
<i>II.3.2.2. Propriété du chlorure de Cuivre hydratée (CuCl₂, 2H₂O)</i>	31
<i>II.3.3. Choix des substrats</i>	32
<i>II.3.4. Nettoyage des substrats</i>	32
<i>II.3.5. Dépôt en couches</i>	33
<i>II.4. Techniques d'analyse des couches mince</i>	34
<i>II.4.1. Caractérisation structural</i>	34
<i>II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	34
<i>II.4.1.1.1. Principe d'analyse</i>	35
<i>II.4.1.2. Information cristallines</i>	36
<i>II.4.1.2.1. La distance interréticulaire d_{hkl}</i>	36
<i>II.4.1.2.2. Taille des grains D</i>	37
<i>II.4.1.2.3. Paramètres de maille</i>	38
<i>II.4.1.2.4. Détermination de la déformation</i>	38
<i>II.4.1.2.5. La densité de dislocation</i>	38
<i>II.4.2. caractérisation optique</i>	38
<i>II.4.2.1. Spectroscopie UV-Visible</i>	39
<i>II.4.2.1.1. définition</i>	39
<i>II.4.2.1.2. Principe du fonctionnement</i>	39
<i>II.4.2.1.3. Détermination de l'indice de réfraction</i>	40
<i>II.4.2.1.3. Détermination du coefficient d'absorption</i>	41
<i>II.4.2.1.4. Détermination de la largeur de la bande interdit et l'énergie d'Urbach</i>	41
<i>II.4.3. Caractérisation électrique</i>	43

Chapitre III: Résultats et Discussion

<i>II.1. Introduction</i>	47
<i>III.2. Caractérisation structurelles</i>	47
<i>III.2.1. Caractérisation DRX</i>	47
<i>III.2.2. la taille moyenne des grains</i>	49
<i>III.2.3. La déformation et la dislocation</i>	49
<i>III.3. Propriétés Optiques</i>	51
<i>III.3.1. La transmittance</i>	51
<i>III.3.2. L'absorbance A</i>	51

<i>III.3.3.La réflexion R</i>	52
<i>III.3.4.Détermination de l'énergie de gap E_g</i>	53
<i>III.2.5.Détermination de l'énergie d'Urbach E_u</i>	55
<i>III.3.Caractérisation électrique:</i>	56
<i>III.3.1.La résistance et la conductivité:</i>	56
<i>Conclusion Générale</i>	59
<i>Références</i>	61

Liste des figures

-Chapitre I-

Figure I.1: La conception de gap de bande pour les conducteurs transparents	4
Figure I.2. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F	7
Figure I.3 : Défauts à l'intérieur d'un cristal	13
Figure I.4 : Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel	14
Figure I.5: Représentation des niveaux d'énergie de NiO	14
Figure I.6. Techniques et procédés de dépôt de couches minces	20
Figure I.7. Schéma en coupe du bâti d'ablation laser	21
Figure I.8. Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	22
Figure I.9. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode	23
Figure I.10. Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY »	24
Figure I.11. Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique	25
Figure I.12. Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique	25

-Chapitre II-

Figure II.1. Montage expérimentale du système spraypyrolyse	29
Figure II.2. Les étapes de préparation la solution du chlorure de nickel	30
Figure II.3. Les étapes de préparation la solution du chlorure de cuivre	31
Figure II.4. Chlorure de nickel hydraté	31
Figure II.5. Chlorure de cuivre hydraté	32
Figure II.6. Le type de substrat utilisé	33
Figure II.7. Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices	35
Figure II.8. Appareille de DRX	36

Figure II.9. Principe de Bragg	36
Figure II.10. Illustration montrant la définition de β a partir de la courbe de Diffraction des rayons X	37
Figure II.11. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	39
Figure II.12. Spectrophotomètre à UV-visible d'université de Biskra	40
Figure II.13. Détermination du gap d'énergie de une couche mince de NiO	42
Figure II.14. Détermination d'énergie d'Urbach de la couche	43
Figure II.15. Technique de quatre pointes	44
Figure II.16. Dispositif à quatre pointes	44

-Chapitre III-

Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de NiO pur et dopé Cu	47
Figure III.2. Fiche JCPDSN ° 47-1049 relative à l'oxyde de nickel	48
Figure III.3. Taille des grains des couches minces d'oxyde de nickel pur et dopé cuivre	49
Figure III.4. Les variations de la taille de grains et de la densité de dislocation en fonction du pourcentage du dopant.	50
Figure III.5. Les spectres de transmission de nos échantillons de NiO dopée Cu	50
Figure III.6. Les spectres de transmission de nos échantillons de NiO dopée Cu	51
Figure III.7. Les spectres d'absorption de NiO dopé de Cu.	52
Figure III.8. Spectre de réflexion optique des couches NiO en fonction du longueur d'onde	53
Figure III.9. Changements de courbe $(\alpha hv)^2$ en termes de (hv) de couche mince NiO:Cu	54
Figure III.10. Comparaison entre les valeurs des gaps optiques et celles d'énergie d'Urbach des couches minces (NiO) en fonction de pourcentages du dopant.	55
Figure III.11. La variation de la conductivité en fonction du pourcentage de dopage.	57
Figure III.12. La variation de la conductivité et l'épaisseur en fonction du pourcentage de dopage.	57

Liste des tableaux

-Chapitre I-

Tableau I.1. Oxydes simples et composés	4
Tableau I.2. Les propriétés générales de l'oxyde de nickel	12
Tableau I.3. Quelques propriétés électriques de NiO	15
Tableau I.4. Quelque propriété optique de NiO	15
Tableau I.5. Propriétés physiques et chimiques du cuivre	18
Tableau I.6. Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de cuivre	18

-Chapitre II-

Tableau II.1. Les conditions opératoires de dépôt de NiO	33
---	----

-Chapitre III-

Tableau III.1. Résumé des résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons X.	48
Tableau III.2. Les valeurs de l'énergie du gap.	54
Tableau III.3. Les valeurs de l'énergie d'Urbach pour les couches minces d'oxyde de nickel pures et dopées cuivre.	55
Tableau III.4. Les valeurs de résistance et l'épaisseur et conductivité pour NiO	56

Introduction générale

L'électronique transparente apparaît comme l'une des technologies les plus avantageuses pour les futurs produits électroniques, loin de la technologie traditionnelle du silicium. Le fait que les circuits fondés sur des semi-conducteurs classiques tels que le silicium et des conducteurs sur le cuivre puissent être rendus transparents en utilisant différents matériaux, appelés oxydes semi-conducteurs et conducteurs transparents (TSO et TCO, respectivement), revêt une grande importance et permet de définir champs d'application à haute valeur ajoutée. La viabilité de cette technologie dépend dans une large mesure des performances, de la fiabilité et du coût de l'électronique transparente [1].

Beaucoup d'attentions ont été accordées aux oxydes transparents et conducteurs (OTC) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Ces OTC ont été intégrés dans plusieurs domaines optoélectroniques [2].

Ces des dernières années, les films minces d'un semi-conducteur de type p ont suscité un vif intérêt en raison de leurs importantes applications dans les dispositifs optoélectroniques tels que les miroirs à réflectance variable et les éléments pour obturateur de lumière à affichage d'informations [3].

L'oxyde de nickel NiO est un importante semi-conducteur de type p, matériau binaire avec un large intervalle de bande [3,6 – 4,0 eV] [4-5], c'est un matériau très connu pour leur propriété diélectrique et prometteur sur le plan des applications optoélectroniques [6]. NiO a un coût faible et une bonne stabilité chimique par rapport aux matériaux ZnO et GaN de type p de haute qualité, difficiles à réaliser en raison de la résistance élevée et de la moindre stabilité de ce matériau [7].

De nombreuses techniques ont été utilisées pour la préparation de couches minces de NiO en mettant l'accent sur la fiabilité et le coût. Ces méthodes peuvent être classées comme processus physiques et chimiques. Les films de NiO peuvent être produits avec la méthode de PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur) et la méthode spray (pneumatique et ultrasonique) et les méthodes sol-gel .

Introduction générale

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration de couche minces d'oxyde de Nickel dopées au cuivre à l'aide de méthode spray pyrolyse, puis nous avons passé à la caractérisation de nos couches afin d'étudier l'effet du dopage au cuivre Cu sur les propriétés structurales, optiques, et électriques de nos couches.

Le mémoire est composé de trois chapitres, organisés comme suit, en commençant par l'introduction générale, trois chapitres et conclusion générale.

Dans le premier chapitre, On expose les contextes des oxydes conducteurs transparents (TCO), importance, propriétés de base et domaines d'application des TCO. Ce chapitre décrit également l'état de la technique des films minces en oxyde de nickel (NiO), ses différentes propriétés chimiques et physiques et les applications. En outre, ce chapitre traite tous les méthodes d'élaborations pour déposer les couches minces.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la procédure expérimentale et la description des différentes étapes d'élaboration des couches minces de NiO dopé Cu, ainsi que les méthodes de caractérisation structurales, optiques et électriques.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux. Finalement, on termine par une conclusion générale qui rassemble tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

*Etude bibliographique sur
les couches minces*

1.1. Introduction

L'élaboration des couches minces par la technique dite «*Spray pyrolyse* » qui est une méthode très compétitive, motivée par la simplicité du procédé par son faible cout et par ses nombreux paramètres modulables. Dans ce premier chapitre, nous donnons un rappel sur les oxydes transparents conducteurs TCO_s, une description de matériau étudié l'oxyde de nickel NiO dans son aspect fondamental, à savoir les propriétés cristallographiques, optiques et électriques. Puis nous présentons, les applications d'oxyde de nickel sous forme des couches mince et les techniques de fabrication, plus particulièrement la technique dite *Spray pyrolyse*.

1.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

1.2.1. Définition (TCO)

L'Oxyde Transparent Conducteur (Transparent Conductive Oxides : TCO) est un matériau défini par une forte conductivité électrique d'environ $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, combiné avec une forte transparence optique dans le visible et proche infrarouge. La recherche a montré que, ses deux caractéristiques sont fortement liées à l'épaisseur et la surface de la couche déposée [8].

L'oxyde de cadmium (CdO) était le premier TCO utilisé dans les cellules solaires au début des années 1900. Dans les années 1940, l'oxyde d'étain SnO_2 a été déposé sur le verre par la technique du jet par pyrolyse et la technique CVD (Dépôt chimique en phase vapeur) afin de l'utiliser dans les panneaux électroluminescents. Depuis la fin des années 1970, les TCO ont subis une évolution très importante à cause du développement des procédés de dépôt. Ces techniques ont permis de déposer des couches minces TCO sur différents types de substrat (verres, métaux, plastiques rigides et souples,...) [9].

Les TCO sont des matériaux avec un large gap ($\geq 3,1 \text{ eV}$). Le comportant transparent et semi-conducteur simultanément est basé soit sur un niveau donneur proche du la bande de conduction soit sur un niveau accepteur proche du haut de la bande de valence. Dans cette situation, un photon visible n'a pas d'énergie pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande conduction. Par contre, il a l'énergie suffisante pour exciter les électrons du niveau donneur vers la bande de conduction dans le cas de TCO de type n ou

pour exciter les électrons de la bande de valence vers niveau accepteur en cas de TCO de type p. Cette situation théorique est présentée dans la figure I.1. et le tableau I.1 montre certains de ces oxydes.

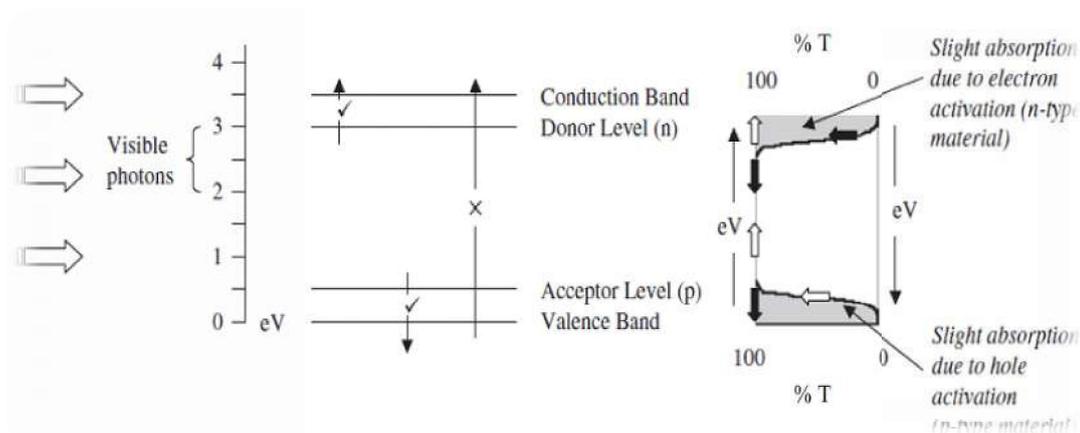


Figure I.1. La conception de gap de bande pour les conducteurs transparents [10].

Tableau I.1. Oxydes simples et composés [11].

Oxydes simples	ZnO	CuO	NiO
Oxydes composés	Cd_2SnO_4	$BaTiO_3$	$CdIn_2O_4$

I.2.2. Les caractéristiques les plus importantes des TCO

- Sa conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température, et cette caractéristique est considérée comme l'une des caractéristiques qui le distingue des autres matériaux conducteurs et à basses températures, il devient un semi-conducteur [12].
- Un semi-conducteur a une sensibilité sévère qui peut conduire à une augmentation de sa conductivité lorsqu'il contient des impuretés ou des défauts et il peut également se traduire par un type de porteur de charge, ce qui signifie une diminution ou une disparition de l'autre type [12].
- Une transparence élevée aux longueurs d'onde visibles (400-800) nm et une bonne conductivité électrique.

1.2.3.les propriétés des TCO

Oxydes Les transparents conducteurs présentent un ensemble de propriétés qui permettent leurs utilisations dans certain nombre d'applications. Les TCO possèdent un gap élevé (3~4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, haute mobilité et une faible masse effective, basse résistivité Ωcm , concentration de porteurs de charges $10^{20} \Omega cm$, forte conductivité électrique et faible absorption dans le visible [13].

1.2.3.1.Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs [14].

- ***Conductivité***

La conductivité électrique $\sigma (\Omega cm)^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charge $n cm^{-3}$, de la mobilité $\mu cm.v^{-1}.s^{-1}$. De ces porteurs et de la charge électrique élémentaire de l'électron e [15]. La résistivité $\rho \Omega cm$ est définie comme étant l'inverse de la conductivité [16].

$$\sigma = q.n.\mu = 1/\rho \quad (I.1)$$

- ***La résistance de surfacique***

La résistivité ρ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en Ωcm . Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance par carré $R_s \Omega$ définie comme le rapport entre la résistivité et l'épaisseur de la couche suivant la relation [17]:

$$R_s = \rho/d \quad (I.2)$$

- ***La mobilité***

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des

porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité [18].

Comme mentionné précédemment, la mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCO [18]. La mobilité peut également être définie selon la formule:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* V_f} \quad (I.3)$$

Où :

- ✓ τ : le temps de relaxation entre deux collisions.
- ✓ l : le libre parcours moyen.
- ✓ V_f : La vitesse de l'électron.
- ✓ m^* : Masse effective des électrons [19].

1.2.3.2. Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $SnO_2:F$, est représenté à la figure I.2 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan [20]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au déjà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [18].

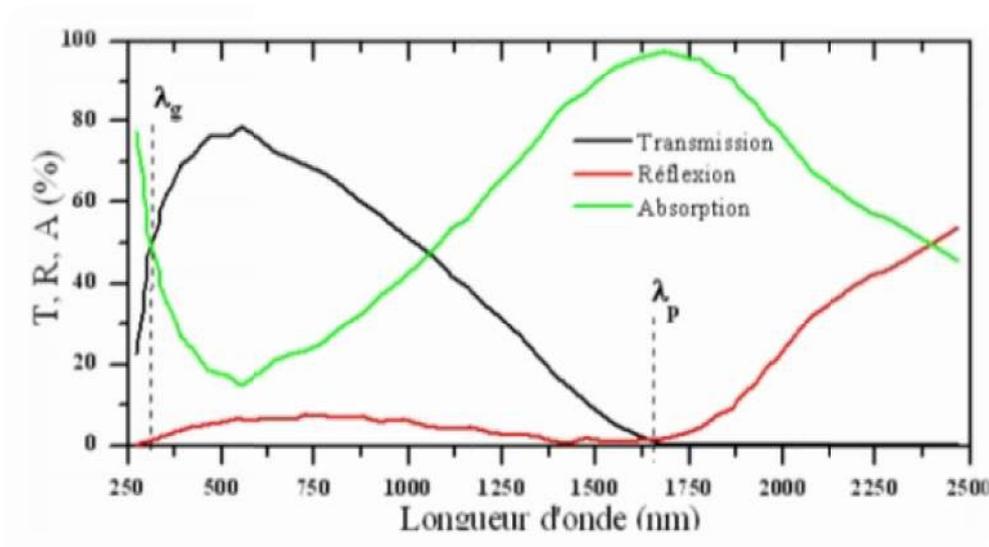


Figure I.2. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$ [18].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma.

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (\text{I.4})$$

Où :

c : la célérité de la lumière.

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [21].

1.2.3.3. Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau [19].

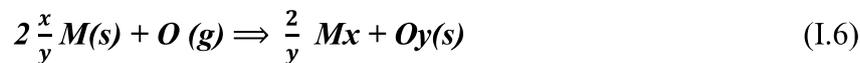
En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs [18]. Elle est définie suivant la relation :

$$W_P = \sqrt{\frac{n_v q^n}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (I.5)$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application [19].

1.2.4. Classification

Les oxydes transparents conducteurs sont formés suivant la réaction (I.6) à partir un corps simple [13].



Ou:

- ✓ ***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 :

a) Basiques

Les oxydes des éléments de la partie gauche de la classification périodique sont basiques [22].

b) Acides

Composés essentiellement covalents, sont des oxydes solubles de non métaux ou des oxydes de métaux de transition, les oxydes des éléments de la partie droite de la classification périodique sont acides. Au centre de la classification périodique (ZnO,...), 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 [22].

1.2.5. Critères de choix d'un TCO

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, ainsi que celui qui présente un bon facteur de mérite.

G. Haackesuggérât en 1976, un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO [23].

$$Q = \frac{\sigma}{A} [r \ln(T + R)]^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad (1.8)$$

- ✓ σ [$\Omega^{-1} \cdot Cm^{-1}$] : Conductivité électrique.
- ✓ A [Cm^{-1}] : Coefficient d'absorption.
- ✓ r [Ω] : Résistance carré.
- ✓ T [%] : Transmission totale dans le visible.
- ✓ R [%] : Réflectivité totale dans le visible.
- ✓ d [cm] : épaisseur du film [24].

1.2.6. Les applications de 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 :

- ❖ 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 [25].

1.3.Dopage en semi-conducteur

1.3.1.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 0 K, 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:

$$n = p = n_i(T) = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_G}{2KT}\right) \quad (I.9)$$

où:

- ✓ A : est une constants spécifique du matériau [26].

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 :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu_n + p \cdot q \cdot \mu_p \quad (I.10)$$

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 [27].

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 [27].

1.3.1.1. Type de dopage

a) Le dopage de type « n » qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés.

b) Le dopage de type « p » qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés [28].

1.3.1.2. 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 ».

➤ 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 » [28].

1.4. Présentation des matériaux

1.4.1. 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 $58,69 \text{ g/mol}$, et sa point d'ébullition à pression normale est 2730°C . La densité est $8,9 \text{ g/cm}^3$, insoluble dans l'eau. [13]

1.4.2. L'oxyde de nickel NiO

L'oxyde de nickel NiO est un semi-conducteur de type p avec un large intervalle de bande de $3,6\text{-}4,0 \text{ eV}$ [29].

L'oxyde de nickel est un matériau de transition et antiferromagnétique. Sa température de Néel est 523 K , 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 est, à peu près, 2000 K.

L'oxyde de nickel présente un ordre antiferromagnétique qui est lié aux propriétés de symétrie du cristal (structure cubique centré, cubique à face centré, pérovskite). Sa stabilité chimique et thermodynamique lui donne une grande résistance à l'oxydation, Le tableau I.2 montre quelques propriétés générales de NiO.

Tableau I.2. Les propriétés générales de l'oxyde de nickel [13].

Symbole, Numéro atomique moyen	NiO ,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
Bande de gap E_g	(3,6-4)

En plus de la formation de lacunes, des défauts, tels que des impuretés, sont habituellement présents dans les échantillons NiO.

NiO est un matériau prometteur pour des applications différentes, telles que l'énergie solaire thermique absorbeurs, les piles à combustible, dispositifs d'affichage électrochromes et capteurs de gaz [29].

Des solides cristallins représentent un atome périodique dans une structure cristalline. Une parfaite stœchiométrie d'oxyde métallique donne lieu à un isolant, la présence des différents défauts à l'intérieur du cristal, provoquent un changement des

propriétés électriques, optiques et mécaniques. Les atomes Interstitielle, substitutionnel et les lacunes sont des exemples courants de défauts ponctuels dans une structure cristalline. La Figure I.3 montre les différents défauts ponctuels dans une structure cristalline [29].

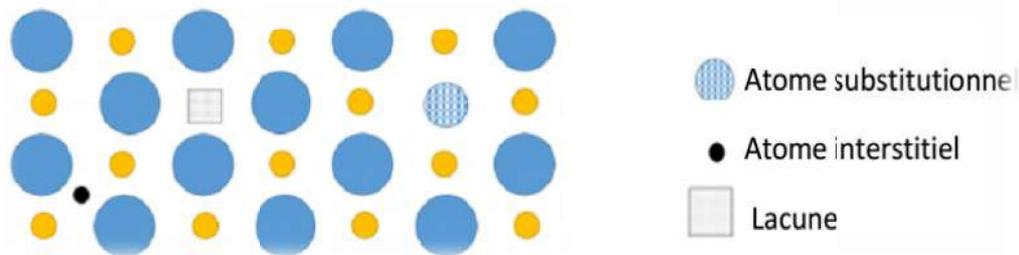


Figure I.3. Défauts à l'intérieur d'un cristal.

1.4.3. Etat naturel de NiO

L'oxyde de nickel connu sous le nom de (bunsénite) est un oxyde basique [25]. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus ou moins noire [13]. Les oxydes de nickel impurs sont les sinters de nickel et l'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert) [30]. Appeler aussi protoxyde de nickel [19].

1.4.4. Propriétés générales d'oxyde de nickel

1.4.4.1. propriété cristallographique

La structure cristallographique d'oxyde de nickel est représentée dans la figure I.4. Ce composé se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl [32], les ions Ni^{2+} et O^{2-} occupant des sites octaédriques. Le groupe spatial de NaCl structuré de NiO est Fm-3m avec un paramètre de maille $a = 4,1769 \text{ \AA}$. L'oxyde de nickel a une masse volumique de $6,67 \text{ g/cm}^3$ [29]. 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 [31]. La face (111) est une face polaire donc non stable par contre la face (100) est une face non polaire stable. Les ions Ni^{2+} et O^{2-} s'alternent le long de la direction [111], la magnétisation est liée au plan (111). L'oxyde de nickel a une anisotropie magnéto cristalline faible. Les rayons ioniques : $R(\text{Ni}^{2+}) = 72.0 \text{ Pm}$ et $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ Pm}$ [13].

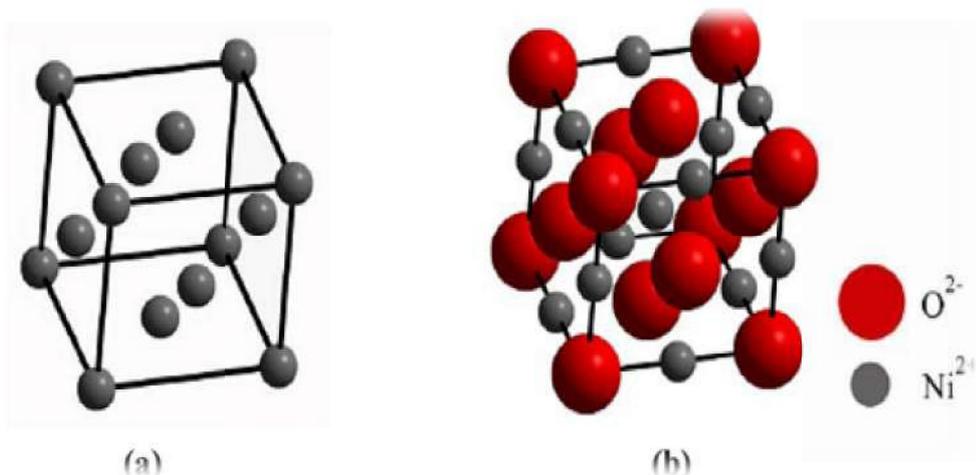


Figure I.4. Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel [29].

1.4.4.2. Propriétés électroniques de NiO

L'oxyde de nickel étant un arrangement d'ions Ni²⁺ et d'ions O²⁻ dans une structure de type NaCl, on trouvera dans le diagramme énergétique les bandes suivantes : une bande pleine 2p provenant des ions oxygène O²⁻, ne participe pas à la conduction électrique, par contre, les bandes 3d et 4s provenant des ions Ni²⁺ participent à la conduction électrique. Dans l'oxyde, ces bandes sont séparées, la bande 4s est vide et la bande 3d à 10 niveaux ne contient que 8N électrons. Si l'on tient compte des résultats précédents, un tel diagramme est représentatif d'une conduction métallique [28].

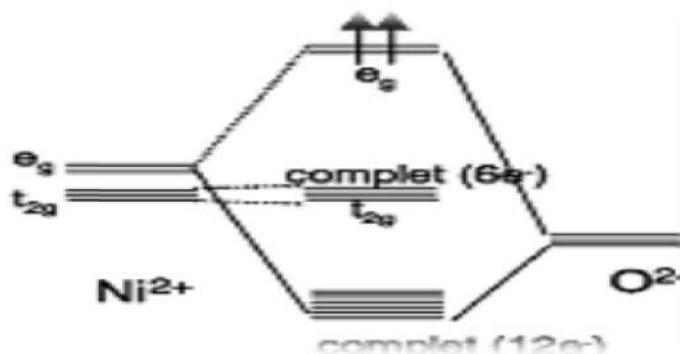


Figure I.5. Représentation des niveaux d'énergie de NiO [13].

Dans l'oxyde de nickel chaque ion Ni²⁺ est entouré par six ions O²⁻ formant un octaèdre. Chaque ion O²⁻ lié à l'ion métallique Ni²⁺ constitue un ligand. Les six ligands créent un champ électrostatique susceptible d'influencer les orbitales 3d. Etant donné la non équivalence de ces orbitales, on observe un dédoublement des orbitales t_{2g} et e_g.

L'énergie séparant dans le solide les bandes correspondantes t_{2g} et E_g figure (I.5) peut être assimilée à un gap. La bande t_{2g} représentative des états les plus stables aurait tous ses niveaux occupés alors que la bande e_g serait vide, on aurait un diagramme correspondant à un semi-conducteur. Mais cette hypothèse impose six électrons d et ne peut donc convenir à l'oxyde de nickel qui a huit électrons $3d$ [28].

1.4.4.3. Propriétés électriques de NiO

L'oxyde de nickel non dopé est stœchiométrique c'est un isolant [29]. La conductivité variée entre $10^{-2} \Omega.cm$ à $500 K$ et $10^{-1} \Omega.cm$ à $30 K$ [20]. Le tableau I.3 représente quelques propriétés électriques de cet oxyde [29].

Tableau I.3. Quelques propriétés électriques de NiO [28].

Élément	Unité	Game
Conductivité σ	$(\Omega.cm)^{-1}$	0,1-1
Mobilité μ	$(Cm^2/V.S)$	0,1-1
Densité électronique Nv	(Cm^3)	1018-1019
Energie de bande interdite E_g	(eV)	3,5 – 4

1.4.4.4. Propriétés Optiques de NiO

Le NiO est un matériau transparent dans le visible (40 - 80 %) dont l'indice de réfraction est égal à 2,33 avec un grand gap direct (3,5 - 4 eV) dans la gamme de l'ultraviolet le Tableau I. 4 monter quelque propriété optique de NiO [32].

Tableau.I.4. Quelque propriété optique de NiO

Solution précurseur	T(%) visible	t (nm)	E_g (eV)	Eu (meV)	Réf.
C(NiCl ₂ .6H ₂ O)	30-60	--	3,7-3,84	281-337	(33)
C (Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	57-88%	180-200	3,86-3,56	300-450	(34)
C(C ₂ H ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	80-90	800-900	3,61	--	(35)

1.4.4.5. Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques dans les semi-conducteurs et très importantes tel que : la Dureté, constantes piézoélectriques, les constantes élastiques (les contraintes) [36].

1.4.5. les applications d'oxyde de nickel NiO

Des couches minces d'oxyde de nickel ont été utilisés en tant que:

- ❖ Un matériau antiferromagnétique.
- ❖ De type «p» des films conducteurs transparents
- ❖ Electro catalyse
- ❖ Electrode positive dans les batteries.
- ❖ Pile combustible.
- ❖ Absorbeur solaire thermique
- ❖ Photo électrolyse.
- ❖ Une partie de couches de capteurs fonctionnels dans des capteurs chimiques.
- ❖ Prometteur matériau de stockage d'ions en termes de stabilité cyclique.
- ❖ Magnéto résistifs structures de vanne de spin géantes [37].
- ❖ Mémoires résistives [38].

1.4.6. L'utilisation de NiO à partir de leurs propriétés

L'oxyde de nickel possède un ensemble des propriétés (magnétiques, optiques, électriques et chimiques) qui permettent d'utiliser dans divers application tels que:

1.4.6.1. Propriétés magnétiques

Film pour les dispositifs électrochromique, catalyseur dans les enregistrements magnétiques à haute densité [19]. Magnétorésistances (GMR) [19].

1.4.6.2. Propriétés optiques

Diode organique pour émettre lumière (OLED) [13].

1.4.6.3. Propriétés électriques

Cathode à pile, électrodes positives de piles alcalines et dans les composants hélectroniques et les céramiques, les amortisseurs thermiques [19].

1.4.6.4. Propriétés chimiques

L'oxyde de nickel sert en émaillerie, en vénérie comme colorant, en synthèse organique comme catalyseur, sonde chimique, sonde à gaz [13].

1.4.7. les défauts de NiO

Dans les solides cristallins il existe toujours des défauts (non parfaits). Ces défauts influent fortement sur les propriétés optiques et électriques des couches minces est à il noter que l'existence des défauts dépend de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration du matériau.

D'autres parts, la concentration d'un type de défauts dans un cristal dépend de son énergie de formation. On peut trouver les différents types de défauts suivants:

défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers)

défauts linéaires (dislocations,...).

Défauts plans (joints de grains,...) [39].

1.5. Propriétés physiques et chimiques du cuivre et de l'oxyde de cuivre

- ***Cuivre métallique Cu***

Le cuivre est l'un des éléments chimiquement de transition importants dans la nature, et il existe souvent dans la nature sous forme de cuivre bivalent Cu^{2+} ainsi que de cuivre trivalent Cu^{3+} il cristallise dans une structure cubique à faces centrées [40.41].

Tableau I.5. Propriétés physiques et chimiques du cuivre [40].

Formule chimique	Cu
Numéro atomique	29
Masse molaire	63,54g/mol
Le degré d'évaporation	1273°C
Le degré d'ébullition	2855°C
Masse volumétrique	8,93g/cm ³
La dimension cristalline	a=0,2866nm
Le degré de fusion	1083°C
Distribution électronique	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
Capacité calorifique	0,385

- ***Oxyde de cuivre CuO***

Tableau I.6. Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de cuivre [41].

Formule moléculaire	CuO
La couleur	Brun rougeâtre
Masse molaire	79,545 g/mol
Le degré de fusion	1201°C
Le degré d'ébullition	2000°C
Densité	6,32 g/cm ³
La moitié du diamètre ionique	0,69 A
Structure cristalline	a=4,6837A/b=3,4226A/c=5,1288A
Type de semi-conducteur	Type P

1.6. Définition d'une couche mince

Historiquement, les premières couches minces ont été élaborées par voie humide grâce à une réaction chimique menant à la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat. Actuellement, les techniques de dépôt ont trop évoluées suivant la croissance de la demande industrielle dans différentes disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical..., exigeant sans cesse l'utilisation de nouveaux matériaux de toutes sortes : isolants, semi-conducteurs, conducteurs, supraconducteurs..., ainsi que de nouvelles structures allant du mono jusqu'aux multicouches. Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro- ou nanostructures, on peut citer la PVD (Physical Vapor Déposition) et la CVD (Chemical Vapor Déposition) [9].

Avant de citer quelques généralités sur les oxydes métalliques sous forme des couches minces. Nous rappelons d'abord en premier lieu, qu'une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat », où la distance entre les deux surfaces limites (épaisseur) est très réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "*nm*" à quelques micromètres "*μm*". Ceci est dû à une bi dimensionnalité qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques en général et notamment les phénomènes de transport. Il est assez évident que plus la couche sera plus fine l'effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, au-delà d'un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient non négligeable et le matériau retrouve ses propriétés du matériau massif [8].

1.6.1. 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 [42] :

- ✓ 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.
- ✓ 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 [42]. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [42] :

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

1.7.méthodes d'élaboration des couches minces

Plusieurs techniques ont été utilisées expérimentalement pour préparer des couches minces, mais généralement on peut les classer en deux groupes qui sont les méthodes de dépôts par voie physique et celles de dépôts par voie chimique. La figure I.6 montre la classification de ces méthodes [31].

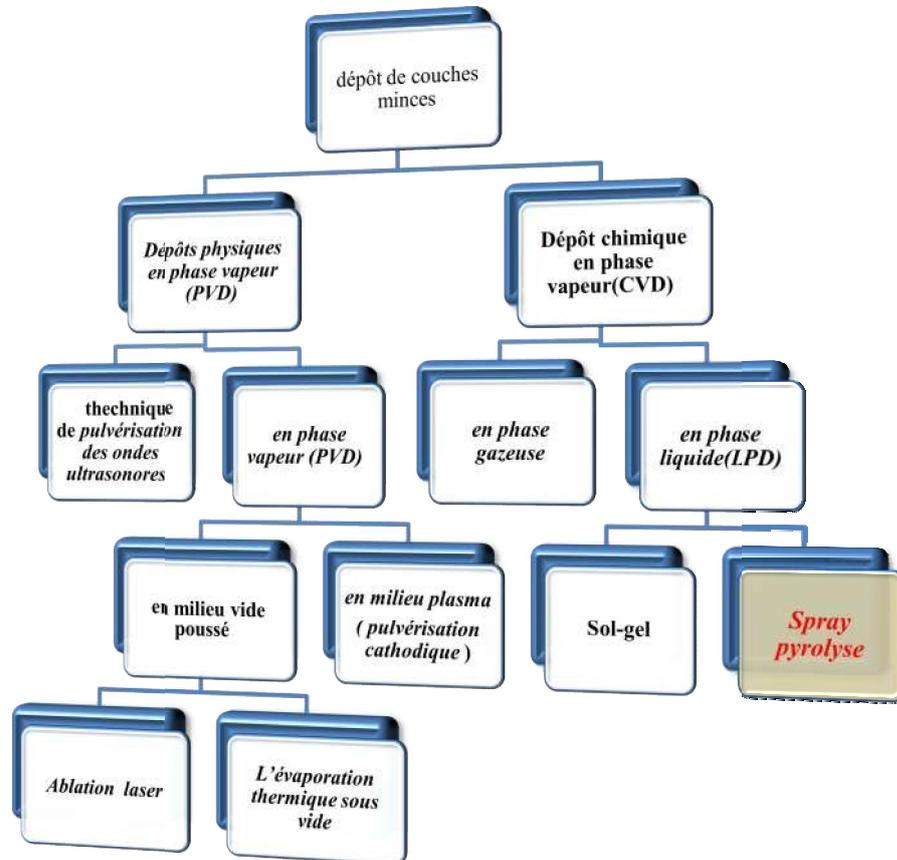


Figure I.6. Techniques et procédés de dépôt de couches

1.7.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales [43] :

- ✓ la vaporisation des espèces à déposer.
- ✓ le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat.
- ✓ la condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance du film.

1.7.1.1. L'ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts) [44]. Le processus de dépôt par ablation laser se fait donc les étapes suivantes :

- ✓ 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 [45].

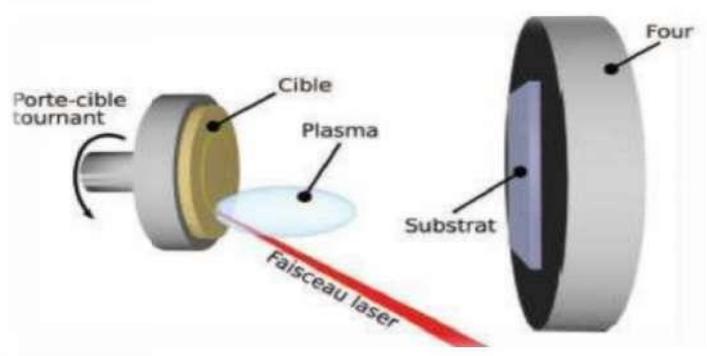


Figure I.7. Schéma en coupe du bâti d'ablation laser [45].

1.7.1.2.L'évaporation sous vide

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser. Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression n'est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes.

Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre. Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée en optique (filtres, paraboles de phares,...), en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,...) [46].

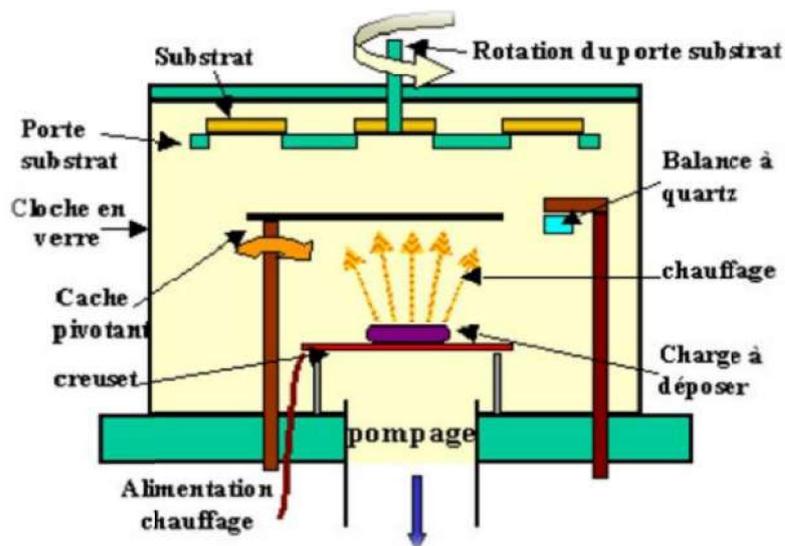


Figure I.8. Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [31].

1.7.1.3.La pulvérisation cathodique

Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge lumineuse. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus

purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés [46].

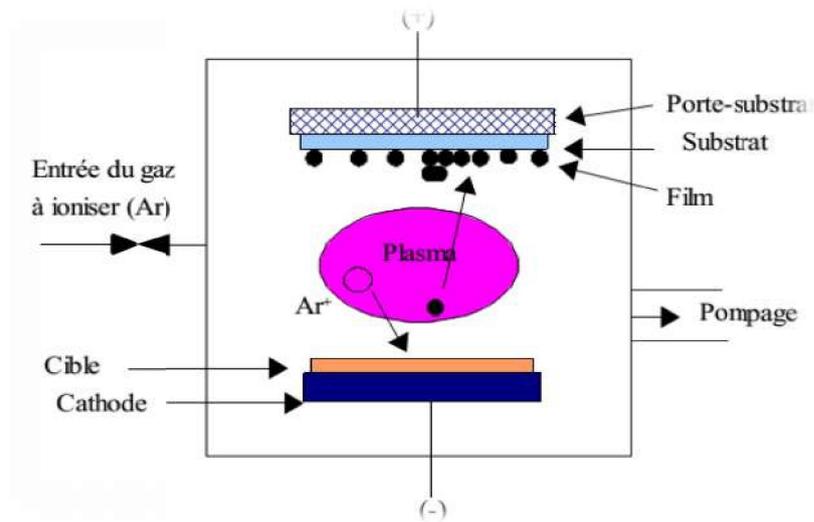


Figure I.9. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [43].

1.7.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

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 [45]. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- ✓ 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 de zinc ; 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 « nano fils » [47].

1.7.2.1. Le spray pyrolyse

Le terme " **spray pyrolyse** " est composé à deux mots : "**Spray**" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fine gouttelettes par pulvérisation. "**Pyrolyse**" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [8].

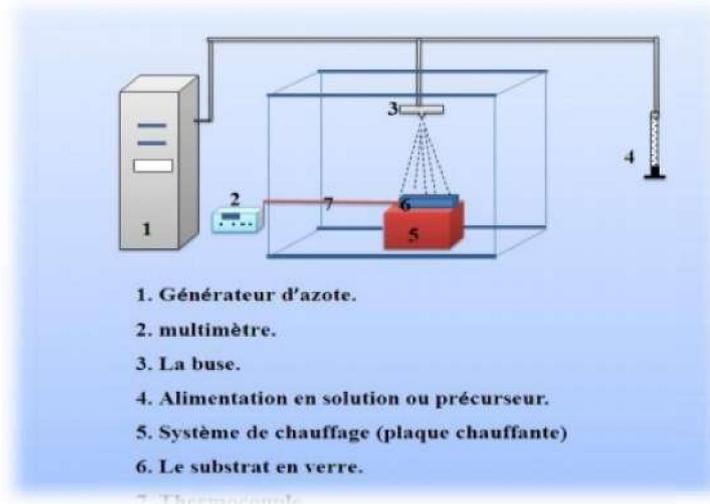


Figure I.10. Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY » [48].

a) Principe général du procédé spray

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure I.11 et I.12) [49]

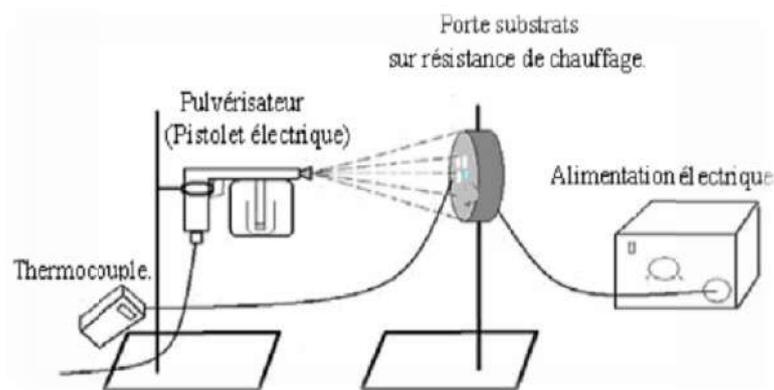


Figure I.11. Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique [49].

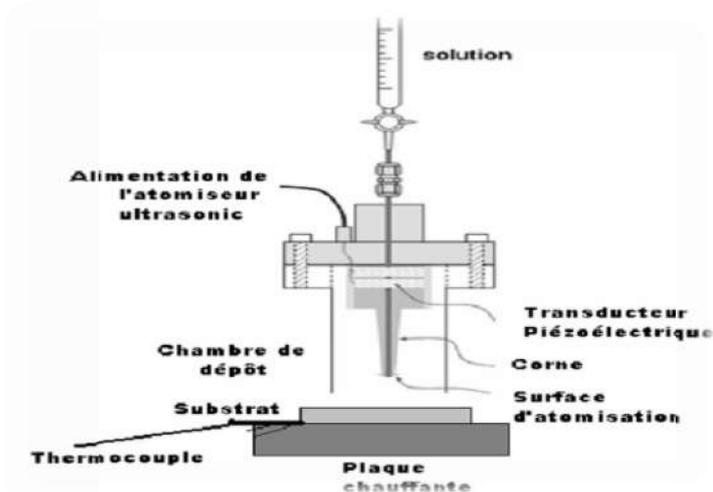


Figure I.12. Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique [49].

a.1) Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des 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/L*.

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées. 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 [25].

a.2) Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement 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 produites par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur (bec), dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation,... etc [46].

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 conduit 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 [46], tel que l'oxygène pour NiO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ 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 N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [25].

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 [46].

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 donnent la croissance de la couche [25].

1.8. Les avantages et les inconvénients

❖ Les avantages

Elle permet de contrôler la composition chimique de la solution. Pour améliorer l'homogénéité des films On peut utiliser plusieurs produits à la fois (cas de dopage), cette opération de dopage n'est pas évidente dans les autres méthodes [13].

❖ Les inconvénients

Diverses impuretés peuvent introduire dans la solution, ou bien se déposer à la surface du substrat ce qui par la suite faussera les mesures optiques et électriques des échantillons. Cette méthode n'est adaptée au dépôt de couche mince d'épaisseur inférieure à 100 nm. Les couches sont poreuses [13].

Chapitre *II*

*Matériaux et
expérimentation*

II.1. Introduction

Dans Ce chapitre nous avons déposée des couches minces de NiO avec différentes concentration du Cu utilisé comme dopent, par la méthode spray pyrolyse, et caractérisé nos couches par différentes méthode tel que la diffraction des rayons X (DRX) pour les caractérisation structurales, la spectrophotométrie UV-Visible pour les caractérisations optique et la technique quatre point pour les caractérisations électrique, pour étudier l'influence du dopage sur les propriétés générales d'oxyde de nickel.

II.2. Description du dispositif de la technique utilisée

Le dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse, que nous avons utilisé pour obtenir nos couches mince de NiO, la figure II.1 présente le montage expérimental du système spray.

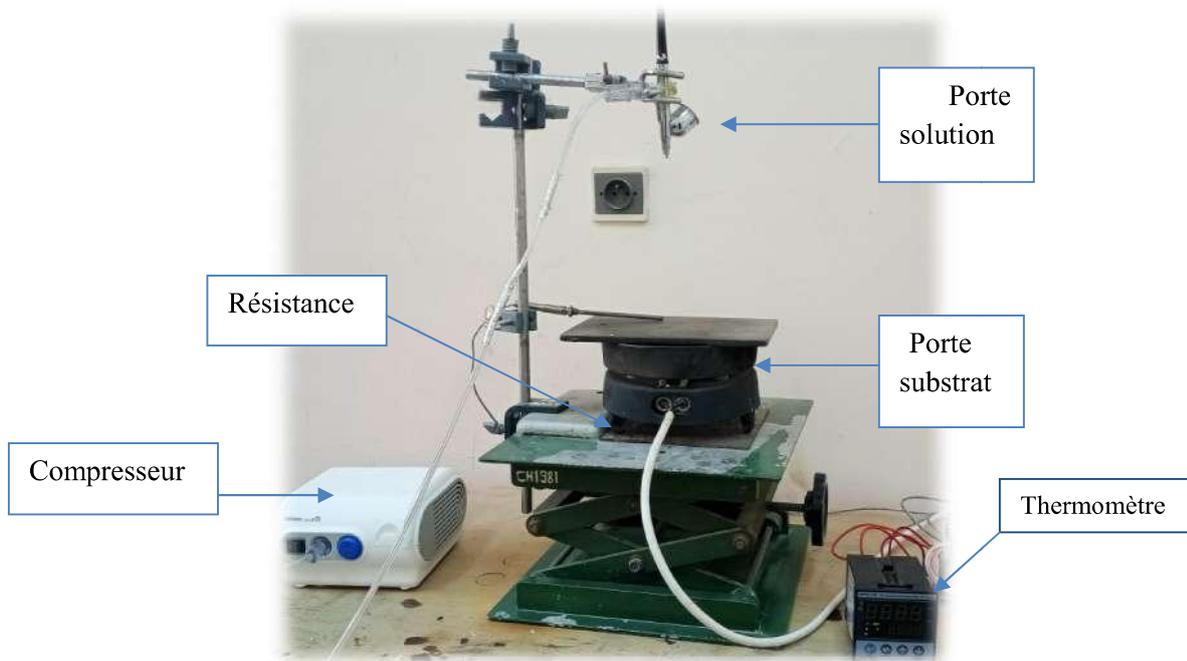


Figure II.1. Montage expérimentale du système spray pyrolyse.

II.2.1. Les éléments du montage

- ❖ **un compresseur** : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ❖ **Un porte substrat** : c'est une plaque chauffée par effet joule dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple.
- ❖ **Un atomiseur** : qui sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en gouttelettes très fines.
- ❖ **Une porte solution** : Elle est formée d'un cylindre avec de trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- ❖ **Un chronomètre** : ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Préparation des solutions

II.3.1.1. Solution de $(NiCl_2, 6H_2O)$

Le chlorure de nickel ($NiCl_2, 6H_2O$) est la première source de matière, avec 3,3142 g dissous dans 100 ml d'eau distillée à 60 °C à une concentration de 0,2 mol/L. Les étapes de préparation des deux solutions sont illustrées à la figure II.2

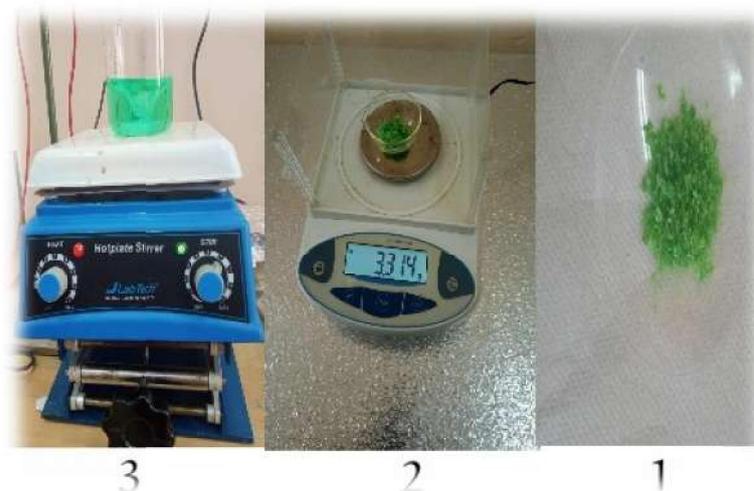


Figure II.2. Les étapes de préparation de la solution de chlorure de nickel

II.3.1.2. Solution de ($\text{CuCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$)

La solution a été préparée en dissolvant le chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) 3,410 g dans 100 ml d'eau distillée à 60 °C à une concentration de 0,2 mol/L.

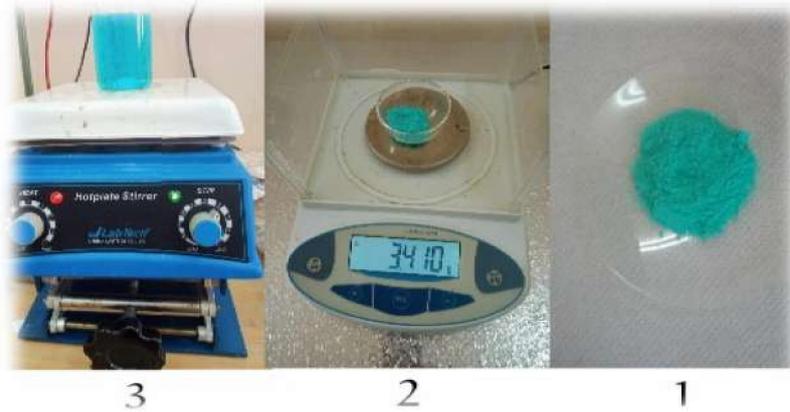


Figure II.3. Les étapes de préparation de la solution de chlorure de cuivre.

II.3.2. Propriétés des éléments utilisés dans le dépôt

II.3.2.1. Propriétés du chlorure de nickel hydraté

La formule moléculaire : ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$)

La masse molaire : 237,71 g/mol

Etat physique : solide



Figure II.4. Chlorure de nickel hydraté.

II.3.2.2. Propriété du chlorure de Cuivre hydraté ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$)

La formule moléculaire : ($\text{CuCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$)

La masse molaire : 170,48 g/mol

Etat physique : solide



Figure II.5. Chlorure de cuivre hydraté.

II.3.3. Choix des substrats

Les couches d'oxyde de nickel dopé cuivre étudiées sont déposées sur des substrats en verre. Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/solution à déposer. La nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Pour le premier couple, il faut bien entendu que la solution doit adhérer au substrat. L'adhérence est influencée par la consolidation mécanique lors de la gélification. Ainsi la fonction d'une couche sur un substrat quelconque est régie par l'affinité entre le substrat et la solution [24].

II.3.4. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés sont des lames de verre clair pré-nettoyé de surface allongé (25,4×76.2) mm² et d'épaisseur (1mm~1.2mm) figure II.6. Pour assurer le succès de l'adhésion de la couche mince sur le substrat, il faut éliminer les impuretés et les graisses existantes, en nettoyant bien le substrat à travers certaines étapes.



Figure II.6. Le type de substrat utilisé.

Les étapes de nettoyage des substrats sont comme suit:

1. Nettoyage à éthanolique pendant 5 *min*.
2. Rinçage à l'eau distillé.
3. Nettoyage à acétone pendant 5 *min*.
4. Rinçage à l'eau distillé.
5. Séchage au papier.

- *Conditions expérimentales sont*

Tableau II.1. Les conditions opératoires de dépôt de NiO.

Température de substrat ($^{\circ}C$)	380
La molarité (<i>mol/L</i>)	0,2
Le volume de solution (<i>ml</i>)	5
Distance bec-substrat (<i>cm</i>)	13,5
Tempe de dépôt (<i>min</i>)	26
Le pourcentage du dopant Cu (%)	0 2,5 5 7,5 10

II.3.5. Dépôt en couches

Après avoir préparé le substrat, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse en passant par un ensemble d'étapes, qui sont:

- ❖ le substrat est placé sur un support et chauffé progressivement de la température ambiante à la température requise est de $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, et ceci afin d'éviter que le substrat ne soit affecté par un changement brusque de température.
- ❖ après chauffage, en utilisant le dispositif de pulvérisation pour pulvériser de très fines gouttelettes de la solution sur le substrat chaud et cela permet d'activer la réaction chimique entre les composants de la solution. sous l'effet de la température élevée il se forme une couche d'oxyde de nickel sur la surface du substrat.
- ❖ La pulvérisation ne se fait pas sur le substrat d'un seul coup pour éviter sa froideur, mais on laisse à chaque fois un laps de temps jusqu'à ce que la lame de verre retrouve son température requise, afin d'éviter de la casser et de permettre aux couches préparées de terminer le processus de réaction et de croissance cristalline pour obtenir une membrane avec moins de défauts cristallins.
- ❖ Et enfin après avoir terminé la période de sédimentation requise, arrêter le processus de chauffage et laisser le substrat sur le porte-substrat jusqu'à ce qu'il atteigne Température ambiante pour éviter les chocs thermiques qui pourraient casser ou fissurer le verre.

II.4. Techniques d'analyse des couches mince

Afin d'obtenir des films parfaits et précis, la technologie appropriée doit être choisie pour leur préparation, et les techniques de prévisualisation et de description des couches sont un facteur clé qui permet de connaître les caractéristiques de la structure cristalline, électrique et optique des films préparés. Parmi ces techniques, nous mentionnons une machine à rayons X et deux appareils de spectroscopie UV et infrarouge Alhambra, ainsi que le dispositif des quatre sondes.

II.4.1. Caractérisation structural

II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par wilhem Röntgen en 1895. Ce rayon ! de caractérisation est souvent utilisé a fin de connaître de degré de cristallinité d'un matériau, et pouvoir montrer la direction cristallographique préférentielle des grains constituant le matériau [50].

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de réaction $\text{Cu K}(\alpha)$, ayant une longueur d'onde de $1,5418\text{ \AA}$, avec tension d'accélération de 30KV et un courant de 40 mA . Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les

fiches JCPDS (joint committee on powder diffraction card). Rappelons que l'intensité du pic diffracté est proportionnelle au nombre des plans diffractant

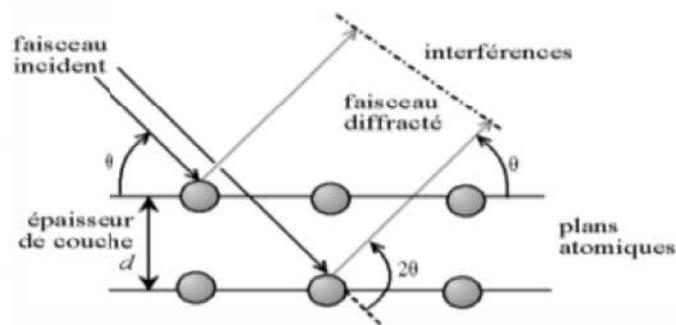


Figure II.7. Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [9].

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques. Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives [51].

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type:

- ❖ Mini Flex 600, les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK, ayant une longueur d'onde de $1,541838 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA.

II.4.1.1.1.Principe d'analyse

L'analyse structurale des films a été réalisée essentiellement par diffraction des rayons. Le principe de la diffraction des rayons par un réseau cristallin est basé sur la loi de Bragg $2d \sin \theta = n \lambda$. Plusieurs géométries de diffraction ont été utilisées selon les besoins d'analyse qui sont résumés ci-dessous:

Taille des grains D , Paramètres de maille, Détermination de la déformation, La densité de dislocation.

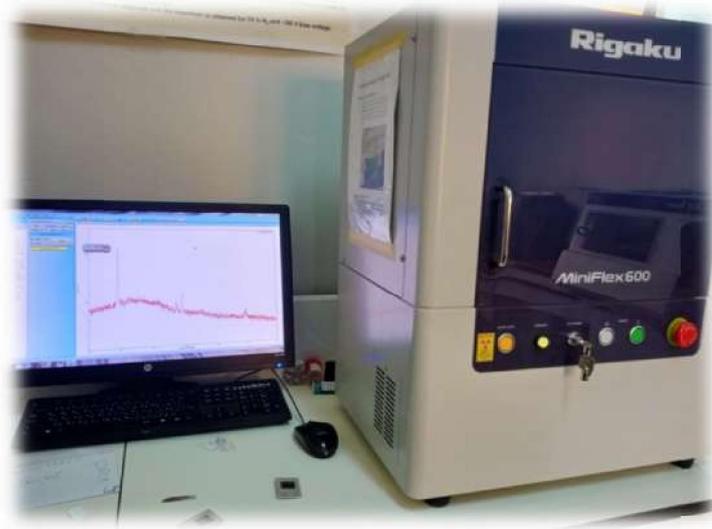


Figure II.8. Appareille de DRX d'université de Biskra.

II.4.1.2. Information cristallines

II.4.1.2.1. La distance interréticulaire d_{hkl}

On calcule la distance interréticulaire d_{hkl} à partir de la forme de Bragg [50]:

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

- ✓ θ : la moitié de déviation (angle de Bragg) c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente et une famille de plan hkl .
- ✓ d_{hkl} : distance réticulaires.
- ✓ λ : la longueur d'onde de rayon X.
- ✓ n : nombre entier appelé ordre de diffraction [44].

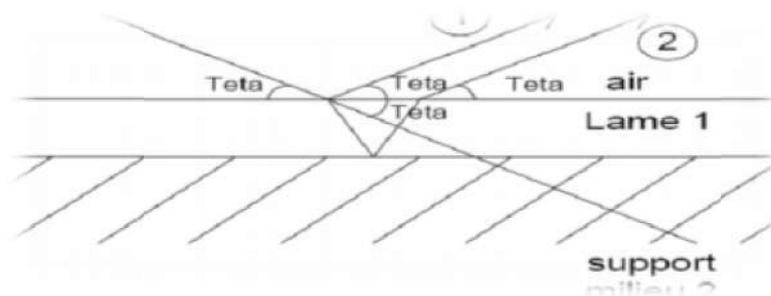


Figure II.9. Principe de Bragg [52].

II.4.1.2.2. Taille des grains D

En ce qui concerne l'estimation de la taille des grains de différents échantillons à partir des spectres des diffractions, nous avons utilisé la formule de Scherrer [53]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où:

- ✓ K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la forme des cristallites est cubique).
- ✓ D : la taille des cristallites.
- ✓ λ : Longueur d'onde du rayonnement en \AA .
- ✓ β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.
- ✓ θ : l'angle de diffraction.

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés [54].

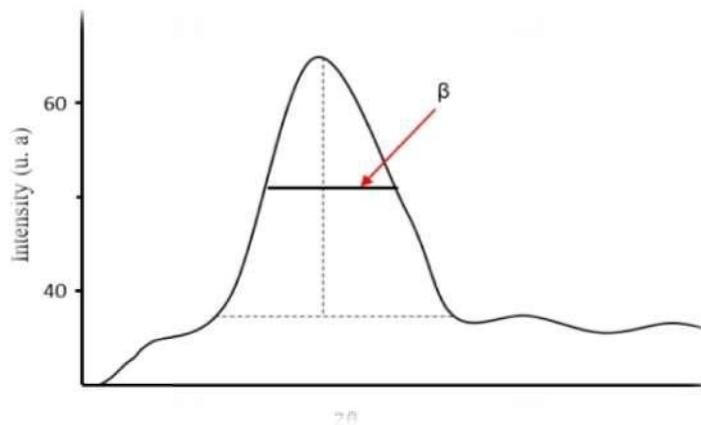


Figure II.10. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de Diffraction des rayons X [55].

II.4.1.2.3. Paramètres de maille

Pour calculer le paramètre de maille $\ll a \gg$ des couches minces de NiO on a utilisé la relation reliant la distance inter réticulaire des plans (hkl) au paramètre cristallographique [13] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{II.3})$$

II.4.1.2.4. Détermination de la déformation

La déformation (ε) est calculée par la formule de Stoks – Wilson [56]:

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

Où:

- ✓ β : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.
- ✓ θ : l'angle de diffraction.

II.4.1.2.5. La densité de dislocation

La densité de dislocation peut être calculée par la formule [55]:

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

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

D : la taille des grains en cm .

II.4.2. caractérisation optique

Les principales propriétés obtenues par une caractérisation optique d'une couche mince transparente conductrice (TCO) sont : La transmittance, l'énergie de gap, l'énergie d'Ubach, et le coefficient d'absorption [8].

II.4.2.1. Spectroscopie UV-Visible

II.4.2.1.1. définition

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II.8, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200 – 800 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [52].

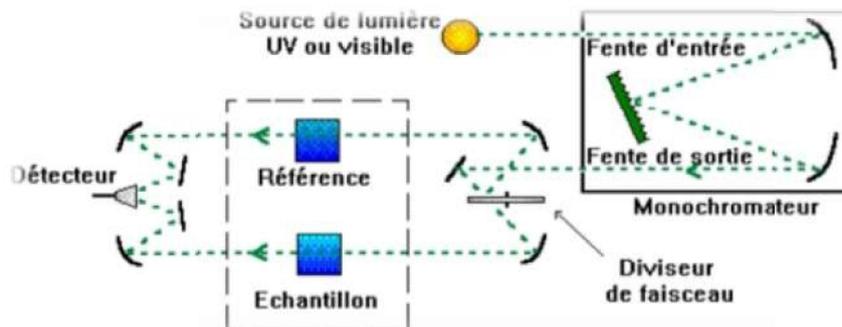


Figure II.11. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [52].

II.4.2.1.2. Principe du fonctionnement

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence.

Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur figure II.12.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm) [2].

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. Le coefficient $\alpha(E)$ est défini de la manière suivante:

$$I(X) = I_0 \exp(-\alpha(E)x) \quad (\text{II.6})$$

Avec $I(X)$ est l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction x et I_0 l'intensité lumineuse incidente. [53].



Figure II.12. Spectrophotomètre à UV-visible d'université de Biskra.

II.4.2.1.3. Détermination de l'indice de réfraction

Il existe d'autres constantes optiques que l'on peut extraire à partir de ces mesures expérimentales telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction. La réflexion R est reliée aux indices optiques n et k du matériau par la formule suivante [54]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{II.7})$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir l'indice de réfraction n [61]:

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2} \quad (\text{II.8})$$

II.4.2.1.3. Détermination du coefficient d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption α , nous avons utilisé la relation de Bouguer Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [55] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.9})$$

- ✓ T : est la transmission ou la transmittance.
- ✓ α : est le coefficient d'absorption du film.
- ✓ d : est l'épaisseur de film.

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par [55]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (\text{II.10})$$

L'absorbance $A(\lambda)$ d'un faisceau lumineux monochromateur d'intensité I_0 , par la loi de Beer-Lambert [55] :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad (\text{II.11})$$

II.4.2.1.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach

- **Énergie de la Bande interdite E_g**

L'énergie du gap optique est l'une des caractéristiques fondamentales des matériaux optiques. La mesure de l'énergie du gap dépend non seulement du matériau, mais également de ses caractéristiques et stœchiométrie. L'énergie limitée au maximum le plus haut de la bande de valence et le minimum le plus bas de la bande de conduction est appelé énergie de bande interdite E_g . Par détermination des valeurs du coefficient d'absorption, la valeur E_g peut être évaluée par le test de Tauc formule [7].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.12})$$

Où A est une constante qui ne correspond pas à l'énergie des photons, α est le Coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie des photons et n est un indice qui indique l'optique mécanisme d'absorption et il est équivalent à 3, 2, 3/2 et 1/2 lorsque la transition est indirecte interdit, indirect autorisé, direct interdit et direct autorisé, respectivement. La bande interdite directe a été évaluée en extrapolant la partie droite $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ à l'axe de l'énergie au coefficient d'absorption nul ($\alpha = 0$) figure II.13 [7].

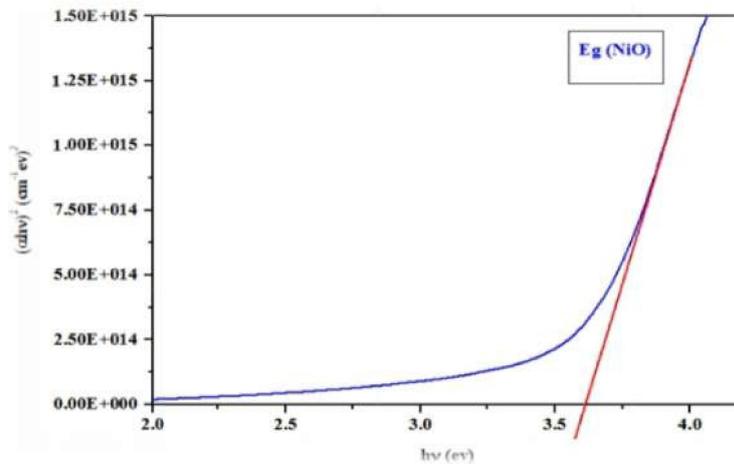


Figure II.13. Détermination du gap d'énergie de une couche mince de NiO [56].

- **Énergie de d'Urbach (E_U)**

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

$$(\alpha h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U) \quad (\text{II.13})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_U [43] :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + h\nu/E_U \quad (\text{II.14})$$

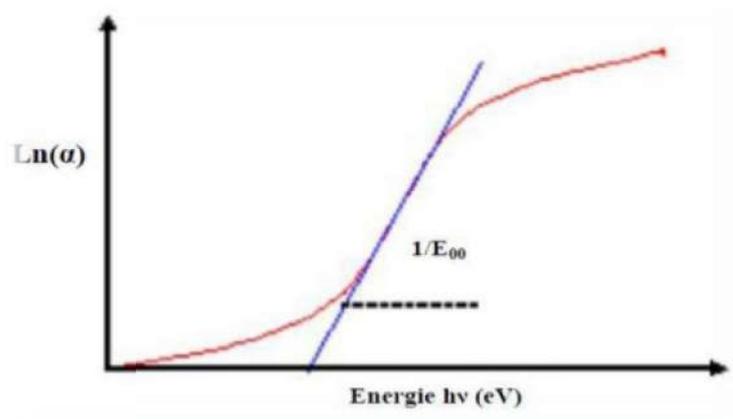


Figure II.14. Détermination d'énergie d'Urbach de la couche [43].

II.4.3. Caractérisation électrique

Nous allons mesurer la résistivité électrique qui représente l'inverse de la conductivité, par des mesures ohmique. La résistance surfacique R_s est mesuré en appliquant la méthode quatre points La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donné par:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.15})$$

Où:

ρ : La résistivité de la couche et d l'épaisseur.

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

D'après la relation II.14, nous avons la formule II.15 pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [58]:

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \quad (\text{II.16})$$

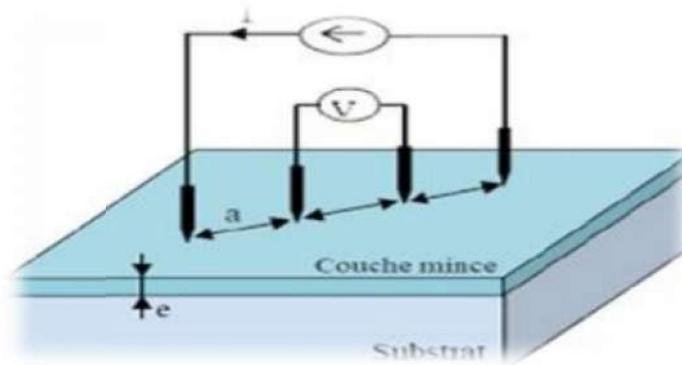


Figure II.15. Méthode de quatre pointes [58].



Figure II.16. Dispositif à quatre pointes d'université de Biskra.

Chapitre III

Résultats et Discussion

II.1. Introduction

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 cuivre et la discussion.

III.2. Caractérisation structurelles

III.2.1. Caractérisation DRX

Les diffractogrammes des rayons X des couches minces d'oxyde de nickel pure et dopé cuivre à différents pourcentage (0% .2, 5%. 5%.7, 5%.10%), élaborées à une température de 380 °C pour une concentration du précurseur de 0,2 mol/L sont illustrés dans la figure III.1.

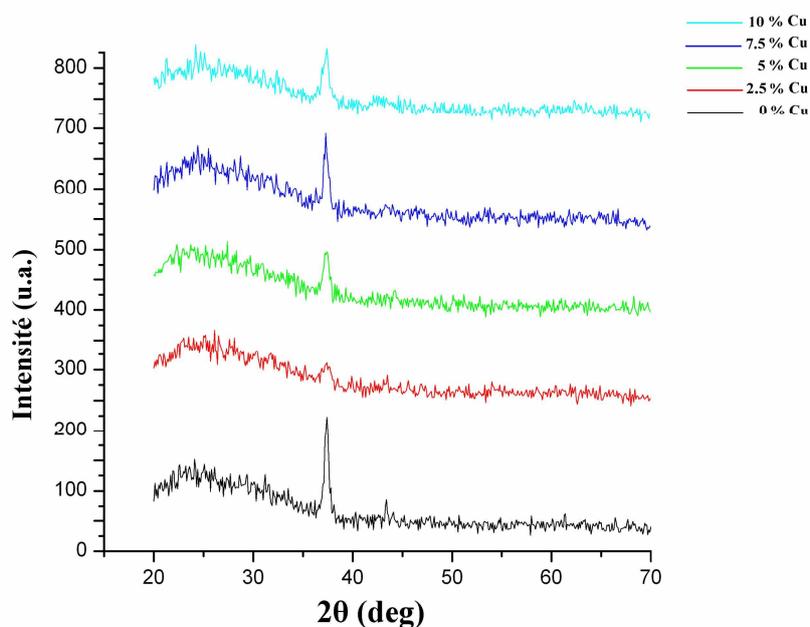


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X des couches minces de NiO pur et dopé Cu.

Les diffractogrammes obtenus présentent un pic de diffraction à $2\theta = 37,4030^\circ$ pour l'orientation (111). La présence de pic indique que les couches sont de nature cristalline avec une structure cristalline cubique. ce qui est en accord avec les résultats trouvés par R.Noui et al. [56] Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de la carte (*JCPDS N° 47-1049*), figure III.2

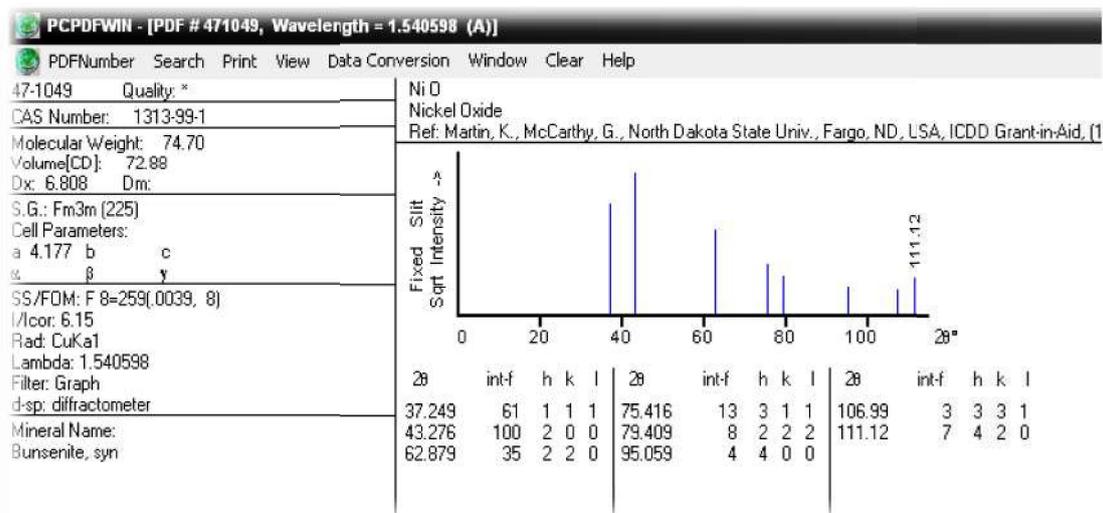


Figure III.2. Fiche JCPDSN ° 47-1049 relative à l'oxyde de nickel.

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.

Cu %	$2\theta(^{\circ})$	Hkl	β	D (nm)	ε	δ (nm ⁻¹)
0	37.4030	111	0.007213	19.2230	0.3165	0.0027
2.5	37.3504	111	0.005026	27.5877	0.2209	0.0013
5	37.4907	111	0.015079	9.1953	0.6603	0.01182
7.5	37.2502	111	0.012566	11.0342	0.5538	0.00821
10	37.5983	111	0.010053	13.8582	0.4388	0.00520

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 nm⁻¹.
- ✓ ε : La déformation.

III.2.2. la taille moyenne des grains

Il a été observé, dans la figure III.3 que la taille de cristallite pour les couches augmente avec l'augmentation du pourcentage de cuivre de 0 – 2,5 % pour atteindre une valeur maximale de 28,42 nm, puis elle diminue jusqu'à 7,49 nm pour le pourcentage de cuivre de 5 %, puis elle augmente vers 13,27 nm pour le pourcentage 10 %.

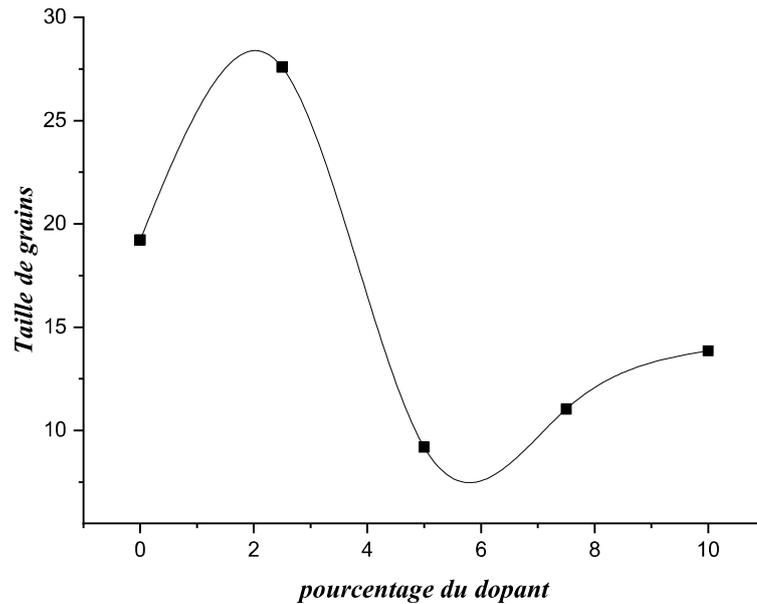


Figure III.3. Taille des grains des couches minces d'oxyde de nickel pur et dopé cuivre.

III.2.3. La déformation et la dislocation

Comme le montre les figures III.4. et III.5. les variations de la déformation et de la densité de dislocation sont inversement proportionnelle à la taille de grains.

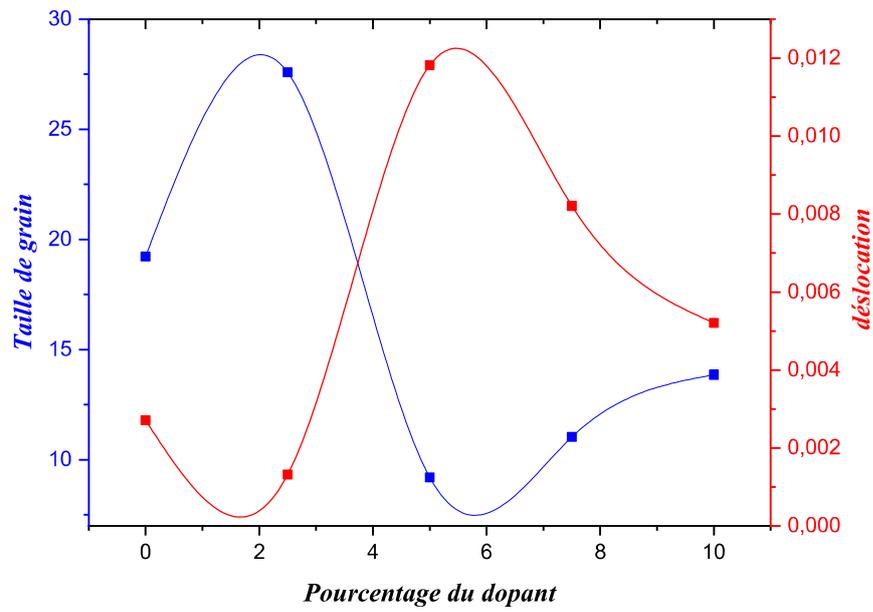


Figure III.4. Les variations de la taille de grains et de la densité de dislocation en fonction du pourcentage du dopant.

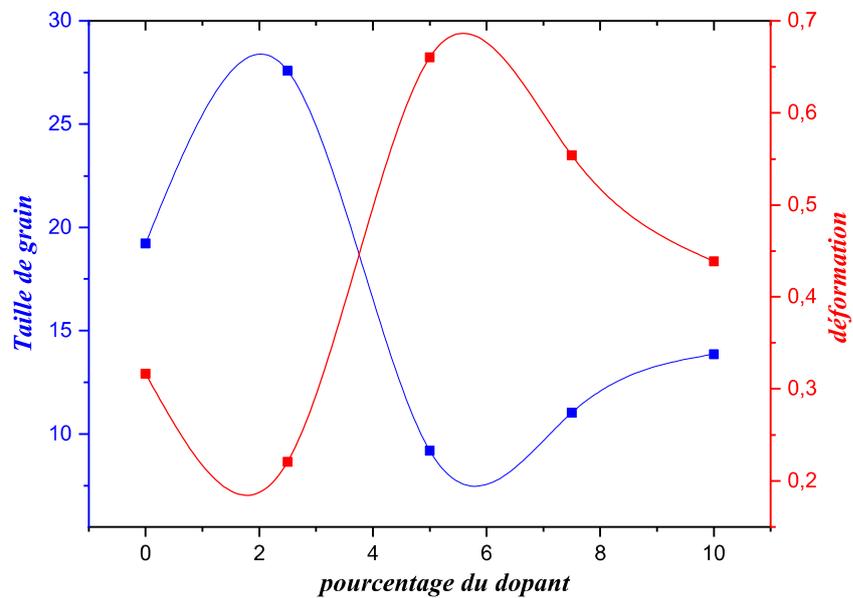


Figure III.5. Les variations de la taille de grains et de la déformation en fonction du pourcentage du dopant.

III.3. Propriétés Optiques :

III.3.1. La transmittance :

Les spectres de transmission de nos échantillons de NiO dopée Cu sont montrés dans la figure III.6 dans la gamme de longueur d'onde 300-1100 nm.

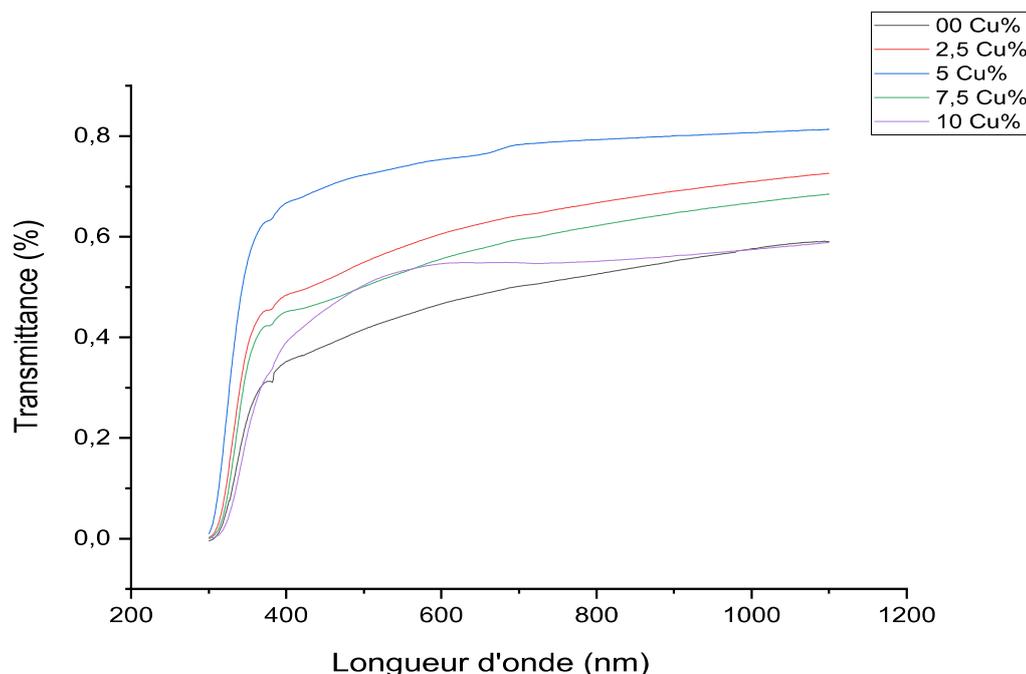
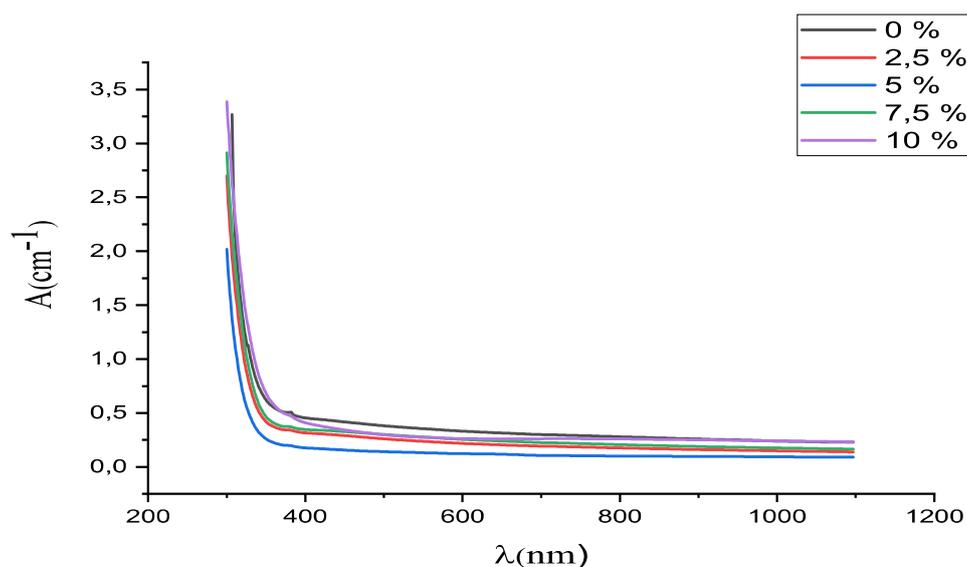


Figure III.6. Les spectres de transmission de nos échantillons de NiO dopée Cu.

Ces spectres sont composés de deux parties, Une région où il est existe une forte absorption (domaine UV), cette absorption est dû à la transition inter bande et Une région où la transmittance varie de 50 à 80 % (domaine visible et IR). Comme on remarque que l'échantillon dopé à 5 % est celui qui a une grande transmittance 80 % (domaine visible et IR).

III.3.2. L'absorbance A

La figure III.7 montres les spectres d'absorption de NiO à différentes concentration de Cu.



La figure III.7. Les spectres d'absorption de NiO dopé de Cu.

On remarque une forte absorbance dans la région dans le domaine visible et une faible absorbance située entre le domaine visible et infrarouge. On constate que l'absorbance diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Cu.

III.3.3. La réflexion R

Les courbes de réflexion des échantillons de NiO dopé Cu sont illustrées dans la figure III.8. L'expression de R est donnée par la relation III.1 [59].

$$T+A+R=1 \rightarrow R=1-T-A \quad (\text{III.1})$$

On observe que la réflectance varie entre 0,1 et 0,2 dans le domaine visible. On remarque que le dopant diminue la réflectance et la valeur la plus faible est pour le dopant à 5 % ce qui prouve la grande transmittance de l'oxyde de nickel dopé dans ce domaine.

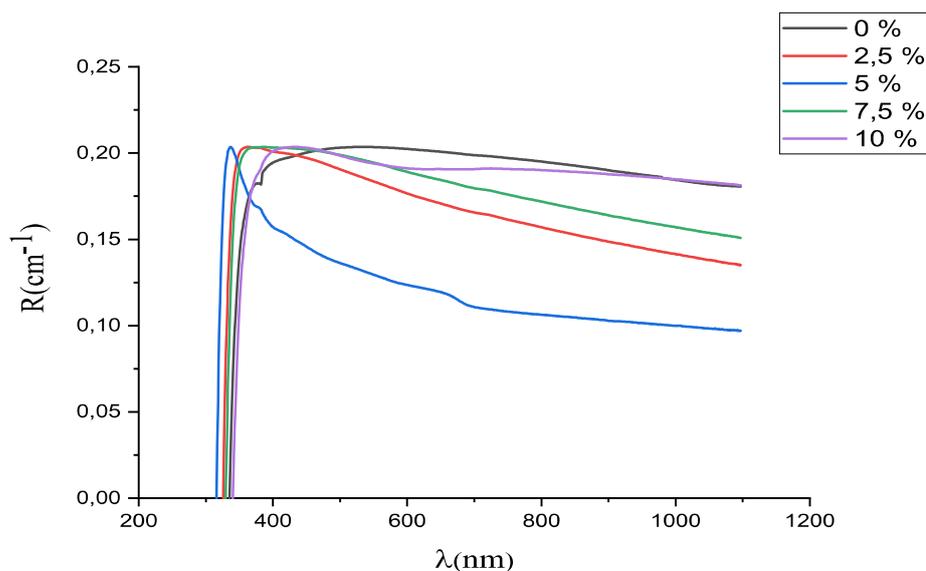


Figure III.8. Spectre de réflexion optique des couches NiO en fonction de la longueur d'onde

III.3.4. Détermination de l'énergie de gap E_g

Pour avoir plus d'informations sur la structure électronique de notre couche. On peut estimer que les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction sont données par les formules suivantes (Equation III.2) [60]:

$$A = \alpha t = -\text{Log}T$$

$$(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (\text{III.2})$$

- ✓ A : est l'absorbance de la couche.
- ✓ t : est l'épaisseur de la couche.
- ✓ T : est la transmission de la couche.
- ✓ C : est une constante.
- ✓ E_g : est le gap optique exprimé en eV .
- ✓ $h\nu$: est l'énergie d'un photon en eV .

En traçant le produit $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ figure III.9. et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(Ah\nu)^2 = 0$ [60].

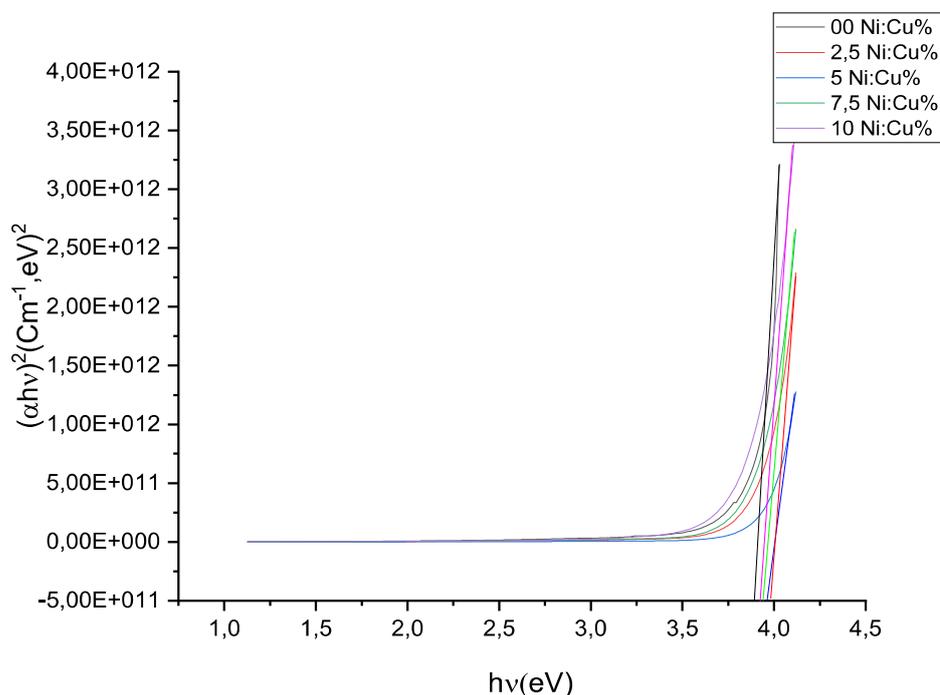


Figure III.9. Changements de courbe $(\alpha h \nu)^2$ en termes de $h\nu$ de couche mince NiO : Cu

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

$C_0\%$	00	2,5	5	7,5	10
$E_g(\text{eV})$	3,93	3,98	3,95	3,90	3,88

Le tableau III.2 montre que les valeurs de l'énergie du gap obtenues sont comprises entre 3,88 et 3,98 eV. La valeur la plus petite est obtenue pour l'échantillon dopé à 10 %.

La diminution de cette valeur pour des taux de dopant élevés est expliqué par le fait 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 10 %, car elles ont la valeur la plus faible du gap énergétique $E_g = 3,88 \text{ eV}$.

III.2.5. Détermination de l'énergie d'Urbach E_u

L'énergie d'Urbach (E_u) donne la largeur des queues des états localisés dans la bande interdite optique, la queue d'Urbach des films peut être évaluée à l'aide de la relation suivant [61]:

$$A = A_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{III. 3})$$

Ou :

- ✓ A : L'absorbance.
- ✓ A_0 : est une constante.
- ✓ $h\nu$: est l'énergie du photon.
- ✓ E_u : peut être déterminé à partir du graphique de $\ln(A)$ en fonction de $h\nu$.

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

C_0 %	00	2,5	5	7,5	10
E_u (meV)	322,13	289,66	263,54	306,74	352,57

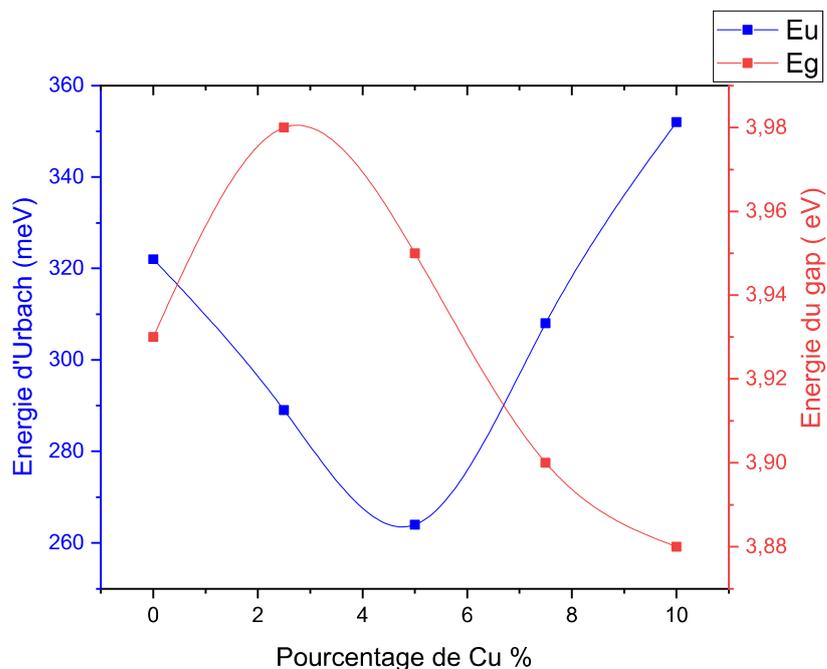


Figure III.10. Comparaison entre les valeurs des gaps optiques et celles d'énergie d'Urbach des couches minces (NiO) en fonction de pourcentages du dopant.

La figure III.10 représente une comparaison entre les variations du gap optique et d'énergie d'Urbach des couches minces d'oxyde de nickel en fonction du pourcentage du dopant. Nous remarquons que les deux paramètres varient inversement.

III.3. Caractérisation électrique:

III.3.1. La résistance et la conductivité:

Nous avons utilisé la méthode à quatre pointes pour les mesures de la résistance R_s , ainsi que l'extraction des valeurs de résistivité et de conductivité. R_s est calculée en utilisant la relation III.4 [76]

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (\text{III.4})$$

Où:

I : Le courant appliqué entre les deux sondes externes.

V : La différence de potentiel mesurée entre les deux sondes internes.

R_s : la résistance de la couche.

Les valeurs obtenues sont montrées dans le tableau III.9.

Tableau III.4. Les valeurs de résistance et l'épaisseur et conductivité pour NiO.

Cu %	$R_s (\Omega) 10^6$	$d (nm)$	$\rho (\Omega cm)$	$\sigma (\Omega cm)^{-1} 10^{-3}$
0	249,15	275,78	6871,141	0,146
2,5	319,53	207,91	6643,348	0,151
5	1835,60	161,53	29650,44	3,373
7,5	1019,78	226,84	23132,68	4,323
10	1529671	254,29	388980,0	25,708

On peut observer que la plus grande valeur de la conductivité électrique est celle de la couche d'oxyde de nickel dopée avec un pourcentage de cuivre de 10 %, comme le montre la figure III.11

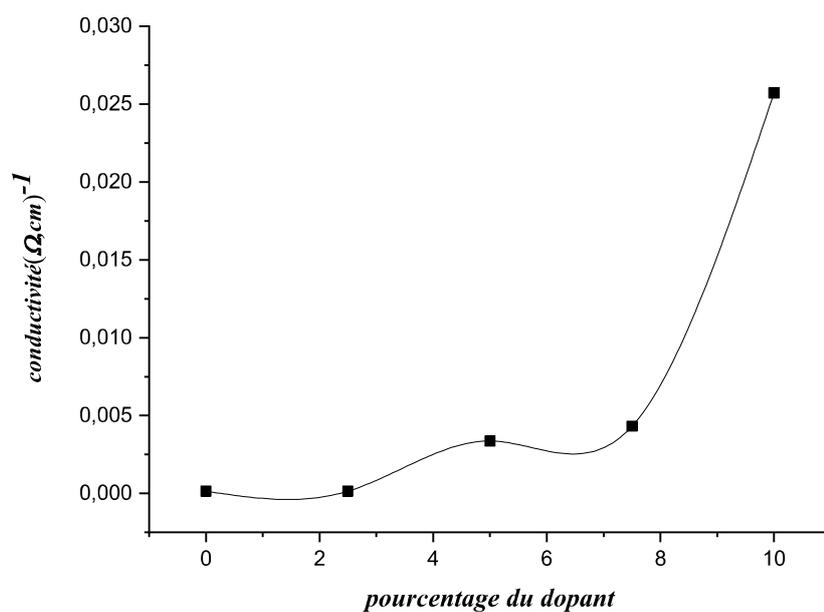


Figure III.11. La variation de la conductivité en fonction du pourcentage de dopage.

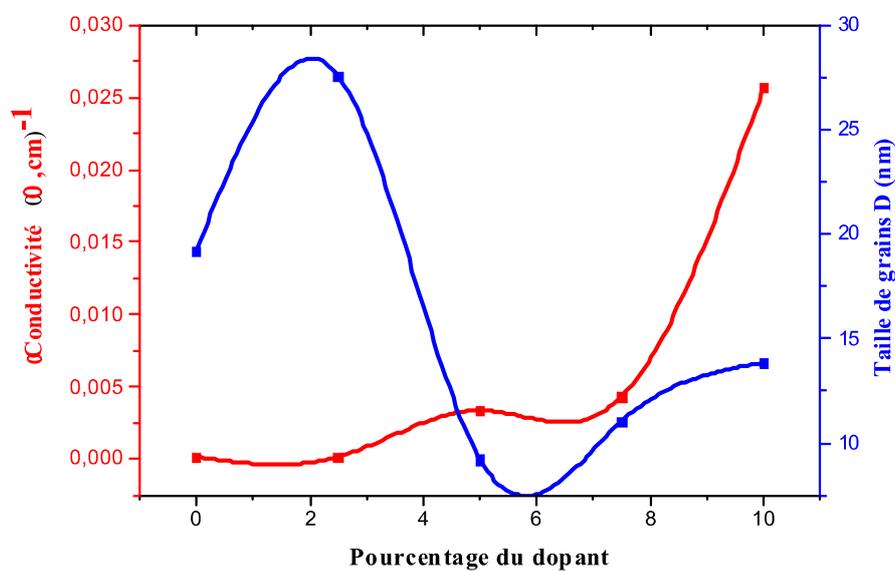


Figure III.12. La variation de la conductivité et de la taille de grain en fonction du pourcentage de dopant.

L'augmentation de la conductivité électrique est probablement due à la substitution des atomes de nickel par des atomes de cuivre dans le réseau cristallin.

La figure III.12 montre que la conductivité augmente lorsque la taille de grain diminue et elle atteint une valeur de $25,708 \cdot 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour le dopage avec 10 %.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons préparés et caractérisé des échantillons des couches minces d'oxyde de nickel, qui ont été dopé à différents pourcentages de cuivre (0 %, 2,5%, 5 %, 7,5 %, 10 %), où nous avons déposées ces couches sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage de l'oxyde de nickel par le cuivre 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.

L'analyse par diffraction de rayons X a montré que les couches minces déposées de NiO pur et dopé présentent une structure cubique. Les cristallites de ces couches adoptent une orientation préférentielle suivant la direction (111) avec les pics apparaissent à $2\theta = 37,4030^\circ$.

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 80 % 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 3,87 eV et 3,955 eV et la plus petite valeur qui est 3,87 eV, a été trouvée pour le dopage à 5%. L'énergie d'Urbach varie inversement à celle du gap, elle est comprise entre 263,54 meV et 352,57 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 10 % cuivre, elle est de l'ordre de $0,025708 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Conclusion générale

D'après ces résultats on peut dire que le dopage de l'oxyde de nickel par le cuivre à 5 % a nettement amélioré ses propriétés structurales et optiques par contre les propriétés électriques sont meilleures pour les oxydes de nickel dopés à 10 % cuivre.

Références

- [1] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, DV. Morgan, «Basic materials physics of transparent conducting oxides», RM. Perks, 19, 2004, 2995-3002.
- [2] M. Bourahla, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel», Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara - Boumerdès, 2017.
- [3] C.G. Granqvist, A. Hultaker, «Transparent and conducting ITO films: new developments and applications», Thin Solid Films, 411 1, 2002, 1-5.
- [4] H. Wang, Guoguang Wu, X.P. Cai, Y. Zhao, Z.F. Shi, J. Wang, X.C. Xia, X. Dong, B.L. Zhang, Y. Ma, G.T. Du, «Effect of growth temperature on structure and optical characters of NiO films fabricated by PA-MOCVD», Vacuum 86, 2012,2044-2047.
- [5] M. Yang, P.Haifeng, Q. Zhou, Q. Zhang, «Transparent p-type conducting K-doped NiO films deposited by pulsed plasma deposition»,Thin Solid Films, 520 ,2012, 5884–5888 .
- [6] A. Loukil, A. Boukhachem , M. Ben Amor, M. Ghamnia, K. Raouadi «Effects of potassium incorporation on the structural, optical, vibrational and electrical properties of NiO sprayed thin films for p-type optical windows»,Ceramics International 42, 2016, 8274–8289.
- [7] S. Benhamida, « Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse », Université Mohamed Khider - Biskra, 2018.
- [8] S. Boulmalh , «Elaboration et caractérisation un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse», Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri - Constantine, 2015.
- [9] M. Amara Saâd, «Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications», thèse de doctorat En Sciences, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1, 2015.
- [10] A. Khan, «Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu₂O) par MOCVD comme couche

Références

mince d'oxyde transparent conducteur de type P», Thèse Pour obtenir le grade de Docteur, Université - Grenoble, 2011.

[11] ع.دقة.امصباحي. « تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكل المطعم بالحديد » .مذكرة ماستر اكاديمي.جامعة الوادي 2017.

[12] ا.زيد عبد « دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية » .رسالة ماجستير.جامعة ديالى.العراق 2012.

[13] H. Benzarouk «Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO) », thèse de Magister, Université de Annaba, (2008).

[14] T. Abdelaziz « optimisations des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bac-substrat) des films minces de ZnO par spray ». Mémoire de Magister ,Université -Biskra, 2013.

[15] S. Gattal « Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ », Mémoire de Master, Université - Tébessa, 2016.

[16] Kh. Benchiha «Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray », Mémoire de Magister, Université - Biskra,2013.

[17] L. Maëva « Etude de phases delafossite CuFe_{1-x} CrxO₂ : vers de nouveaux TCO de type P », thèse de doctorat, Université – Toulouse 2010.

[18] J. Garnier « Elaboration de conches minces Donydes transparents et conducteurs par spray CVD Assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque », thèse doctorat. L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.

[19] S. Kasmiouri « Elaboration par spin coating et caractérisation des couches minces de NiO dopé en Zn», Mémoire de Master, Université - Biskra, 2016.

[20] E. Elangovan, K. Ramamurthi, « Applied Surface Science », 249, p 183 196, 2005.

[22] P. Drude, Free Access, «Zur Elektronentheorie der Metalle»,306,3,p.369,1900.

[22] J. François le maréchal, umricar groupe coast , Université - Lyon 2, 2004.

[23] N. Boubrikr, « Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisé comme couche antireflets sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction», Mémoire de Magister, Université de tizi-ouzou, (2013).

Références

- [24] M. Khelkhal , « L'effet de la teneur en cuivre sur les propriétés de film d'oxyde de nickel, mémoire de master», Université de Biskra, (2016).
- [25] M. L.Djeddou, «Influence de la température de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique», Mémoire de Master, Université - Biskra, 2017.
- [26] A. Chovet et P. Masson, «physique des semi-conducteur, cours, Ecole polytechnique», Université - Marseille, 2004,2005.
- [27] J. Meunier, « Mécanisme de l'interaction Oxygen-Oxyde de nickel étude de la conduction électronique et des effets thermiques», Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, Français. 1979.
- [28] M. Khelkhal, « L'effet de la teneur en cuivre sur les propriétés de film d'oxyde de nickel», Mémoire de Master, Université - Biskra, 2016.
- [29] N. Bournane ,Ch,Etude de« Comportement a la corrosion des couches minces d'oxyde de nickel» , Mémoire de Master, ENSMM - Annaba, 2016.
- [30] S. Gheurd « caractérisation par calculs ab initio des propriétés physiques de l'oxyde de nickel NiO dopé par Zn », Mémoire de Master, Université - Biskra, 2016.
- [31] Y. Goutel , « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) », Mémoire de Master, Université Larbi tébessi - tébessa, 2016.
- [32] 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», *Appl. Surf. Sci.* 254, 2008, 5814–5821.
- [33] C. Mrabet, M. B. Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk and T. Manoubi, « Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications», *Ceramics International*, 42 ,2016, 5963–5978.
- [34] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, «Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection», *Nanoscale research letters*, 10 ,2015, 119.

Références

- [35] J. Desai, S.-K. Min, K.-D. Jung and O.-S. Joo, « Spray pyrolytic synthesis of large area NiOx thin films from aqueous nickel acetate solutions», Applied Surface Science 253, 2006, 1781–1786.
- [36] A. Lenestour, thèse de doctorat, Université -Bordeau , 2006.
- [37] S.Gheurd, « caractérisation par calculs ab initio des propriétés physiques de l'oxyde de nickel NiO dopé par Zn », Mémoire de Master, Université - Biskra, 2016.
- [38] S.maaoui .Mémoire de master Spécialité Physique des Photovoltaïque. Université Med Khider -Biskra.
- [39] D. Royer, E. Dieulesaint, «Ondes élastiques dans les solides, Tome 2, Génération, interaction acousto-optique, applications, Ed», Masson, 1999.
- [40] ن. حمروني، ع. بليلة. «الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير، المطعم بالنحاس» مذكرة ماستر أكاديمي جامعة الوادي 2017.
- [41] B.J.Thompson, «Optical Science And Engineering», These doctorat, Université of Rochester, New yoerk, America, 1964.
- [42] E. Ben Yahia, «Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO», Mémoire de Magister , Université mentouri - Constantine.
- [43] S. Rahmane, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», thèse de doctorat, Uinversié - Biskra, 2008.
- [44] A. Moustaghfir, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Maériaux, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004, Français.
- [45] A. Derbali, «L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches mincesd'oxyde de zinc (ZnO) », Mémoire de Magister en physique, Université - Biskra, 2011.
- [46] A. Mennad, « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications», Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4, Tipaza, 2015, 713 – 719.
- [47] S. Semmari , « L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les

Références

propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université - Biskra, 2012.

[48] Y. Larbah , « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, Mémoire de Magister», Université - Oran, 2011.

[49] S. Chelouche , « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister» , Université .Ferhat Abbas- Setif-, 2012.

[50] A .Bouraiou, « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe_2 par électrodéposition »Thèse Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2009.

[51] S .Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par les procédé spray », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.

[52] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2010.

[53] A. Bouderdabene, « Elaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopé par le chrome (Cr) », Mémoire de Master, Université Mehamed Khider- Biskra, 2018.

[54] A. Hafdallah. « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices», thèses de doctorat, Université des Freres Mentouri-Constantine, 2016.

[55] 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.

[56] R. Noui, « Caractérisation des couches minces de NiO:Cu élaborées par la technique spray pneumatique», Mémoire de Master- Biskra, 2018.

[53] C. Osmane, « L'effet du dopage par le Lanthane (La) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) », Mémoire de Master, Université Mehamed Khider- Biskra, 2017.

Références

- [54] F. Z. Bedia, «Caractérisation et optimisation des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'application dans les énergies renouvelables», thèse de doctorat, Université-Tlemcen, 2015.
- [55] A. Zerig et R. Benamor, « Etude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces», Mémoire de Master, Université - El Oued, 2015.
- [56] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, « Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis», *Journal of Nanomaterials*, 2017 , doi.org/ 10.1155/2017/5204639.
- [57] K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physico chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain», thèse de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra,2013.
- [58] A.Belaoura, « Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO », Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, 2016.
- [59] K. L. Chopra, « Thin Film Phenomena», Mc. Graw-Hill-, New York, 1985.
- [60] J. Tauc, A. Menthe, « States in the gap», *J. Non-Cryst. Solids* 8 (10) (1972) 569–585.
- [61] H. U. Lgwe, O. E. Ekpe and E. I. Ugwu, *J. Applied science* , «Engineering and technology», vol. 2, P. 447, 2010 .

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié des couches minces d'oxyde de nickel dopé à différents pourcentages de cuivre, où nous avons déposées ces couches sur des substrat en verre sous la température (380°C) par technique spray pyrolyse. Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage par du cuivre sur les propriétés structurales, les propriétés optique et les propriétés électrique de l'oxyde de nickel. Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la méthode à quatre points. Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X ont montré que les couches cristallisent dans la structure cubique, les pics apparaissent à $2\theta \approx 37^\circ$ avec une orientation préférentielle selon le plan (111). Les résultats la spectroscopie U-V ont montré que la transmittance est comprise entre 50 et 80 % dans le domaine visible et l'infrarouge et une bande interdite variant entre 3,87- 3,95 eV. 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 10 % cuivre cette conductivité est de $0.0257(\Omega cm)^{-1}$.

Abstract

In this work, we have studied the thin layers for nickel oxide (NiO) with different copper doping (Cu) at 380°C by using spray pyrolysis technique. The aim of this work is to study the influence of copper doping on structural, optical and electrical properties for nickel oxide. To determine the characteristics of these samples we used many techniques, as X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy and four points electrical technique. The pic corresponding to the plan (111) showed the crystalline of the material. The transmittance is in the range of 50% - 80% in the visible and infrared red. The band gap energy is about of 3.87-3.95 eV and the electrical results obtained revealed that the best conductivity is obtained for a nickel dioxide doped with 10 % Cu.

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد النيكل المطعمة بنسب مختلفة من النحاس حيث قمنا بتوضيح هذه الطبقات على مساند من الزجاج تحت درجة حرارة 380 درجة مئوية بواسطة تقنية الرش الهوائي. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير النحاس على الخصائص البنيوية و الضوئية و الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل. لتحديد خصائص هذه العينات استخدمنا العديد من التقنيات, بما في ذلك حيود الأشعة السينية و التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية و الطريقة الكهربائية ذات الأربع أقطاب. أظهرت الأطياف التي تم الحصول عليها عن طريق الأشعة السينية ان بنية الطبقات تتبلور في البنية مكعبة, و تبدو القمم عند 37° 2θ الموافق للمستوى (111) و أظهرت نتائج التحليل الطيفي ان النفاذية تتراوح بين 50 و 80% في المدى المرئي و الأشعة تحت الحمراء و طاقة النطاق الممنوع بين $3,87-3,95 eV$ و النتائج التي تم الحصول عليها بطريقة الأربع أقطاب تكشف ان افضل ناقلية هي التي تم الحصول عليها لطبقة أكسيد النيكل المطعمة ب 10% من النحاس بقيمة $0.0257(\Omega cm)^{-1}$

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu qui nous a donné le courage et la force pour réaliser ce modeste travail. Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de recherche Monsieur **BELEHSEN OKBA** pour ses conseils judicieux, ses orientations et ses encouragements incessants qui m'ont permis de mener à bout ce travail. Je le remercie profondément pour sa compréhension, sa patience et sa politesse incomparable .

J'adresse mes remerciements aux membres des laboratoires scientifiques et leurs superviseurs . Je tiens aussi à exprimer ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté de lire et juger mon travail. Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation de licence et de master, sans exception. Leurs savoirs nous ont permis de gravir les marches de la recherche.

A tous ceux qui m'ont aidée, d'une manière ou d'une autre, de près ou de loin.

Merci à tous.

Dédicace

Je dédie ce travail :

Mes chers parents...

..Ma mère et mon père. Grâce à eux que je suis là, et grâce à eux que je serai loin. Vous restez toujours dans mon coeur.

.....A mes sœurs kamilya, Hhakima, Chahinez, Amira .

.....A toute ma famille. Mon encadreur Okba Belahssen .

...Tous mes chers amis et mes camarades.

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

Djouhaina

Dédicace

A mes parents

Qui m'ont élevé et soutenu tout au long de ma vie: **Ramdhan**; mon père paix à son âme, **Souad** ma mère que Dieu la protège que Dieu Les protège.

A mes chères frères et sœurs

(**Amine** , **Nadjet**, **Rachida**, **Fouad** et mon petit frère **Said**)

A mes amies, particulièrement

(**Nadjet**, **Fatma**, **Oumaima**, **Abir**, **Waffa**, **Nour Alhouda**, **Lamise**, **Sara**, **Chahla** et **Bouthaina**)

A toute mes amies, sans exceptions.

A tous ceux qu'on aime...

A tous qui nous aime....

Fatima

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Introduction générale	1
Chapitre Etude bibliographique sur les couches minces	
I.1. Introduction	3
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	3
I.2.1. Définition (TCO)	3
I.2.2. Les caractéristiques les plus importantes des TCO	4
I.2.3. les propriétés des TCO	5
I.2.3.1. Les propriétés électriques	5
I.2.3.2. Propriétés optiques	6
I.2.3.3. Corrélations des propriétés optiques et électriques	8
I.2.4. Classification	8
a) Basiques	8
b) Acides	9
I.2.5. Critères de choix d'un TCO	9
I.2.6. Les applications de TCO	9
I.3. Dopage en semi-conducteur	10
I.3.1. Conduction dans les semi-conducteurs	10
I.3.1.1. Type de dopage	11
a) Le dopage de type « n »	11
b) Le dopage de type « p »	11
I.3.1.2. Les atomes donneurs et accepteurs	11
I.4. Présentation des matériaux	11
I.4.1. Le nickel Ni	11
I.4.2. L'oxyde de nickel NiO	11
I.4.3. Etat naturel de NiO	13
I.4.4. Propriétés générales d'oxyde de nickel	13
I.4.4.1. propriété cristallographique	13
I.4.4.2. Propriétés électroniques de NiO	14
I.4.4.3. Propriétés électriques de NiO	15

<i>I.4.4.4. Propriétés Optiques de NiO</i>	15
<i>I.4.4.5. Les propriétés mécaniques</i>	16
<i>I.4.5. les applications d'oxyde de nickel NiO</i>	16
<i>I.4.6. L'utilisation de NiO à partir de leurs propriétés</i>	16
<i>I.4.6.1. Propriétés magnétiques</i>	16
<i>I.4.6.2. Propriétés optiques</i>	16
<i>I.4.6.3. Propriétés électriques</i>	16
<i>I.4.6.4. Propriétés chimiques</i>	17
<i>I.4.7. les défauts de NiO</i>	17
<i>I.5. Propriétés physiques et chimiques du cuivre et de l'oxyde de cuivre</i>	17
<i>I.6. Définition d'une couche mince</i>	19
<i>I.6.1. Etape de formation et croissance d'une couche mince</i>	19
<i>I.7. méthodes d'élaboration des couches minces</i>	20
<i>I.7.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)</i>	21
<i>I.7.1.1. L'ablation laser</i>	21
<i>I.7.1.2. L'évaporation sous vide</i>	22
<i>I.7.1.3. La pulvérisation cathodique</i>	22
<i>I.7.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i>	23
<i>I.7.2.1. Le spray pyrolyse</i>	23
<i>a) Principe général du procédé spray</i>	24
<i>a.1) Solutions de départ (source)</i>	25
<i>a.2) Génération des gouttelettes (transport)</i>	26
<i>a.3) Réaction sur le substrat (dépôt)</i>	26
<i>I.8. Les avantages et les inconvénients</i>	27

Chapitre II : Matériaux et expérimentation

<i>II.1. Introduction</i>	29
<i>II.2. Description du dispositif de la technique utilisée</i>	29
<i>II.2.1. Les éléments du montage</i>	30
<i>II.3. Procédure expérimentale</i>	30
<i>II.3.1. Préparation des solutions</i>	30
<i>II.3.1.1. Solution de (NiCl₂, 6H₂O)</i>	30
<i>II.3.1.2. Solution de (CuCl₂, 6H₂O)</i>	31
<i>II.3.2. Propriétés des éléments utilisés dans le dépôt</i>	31

<i>II.3.2.1. Propriétés du chlorure de nickel hydraté</i>	31
<i>II.3.2.2. Propriété du chlorure de Cuivre hydraté ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$)</i>	31
<i>II.3.3. Choix des substrats</i>	32
<i>II.3.4. Nettoyage des substrats</i>	32
<i>II.3.5. Dépôt en couches</i>	33
<i>II.4. Techniques d'analyse des couches mince</i>	34
<i>II.4.1. Caractérisation structural</i>	34
<i>II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	34
<i>II.4.1.1.1. Principe d'analyse</i>	35
<i>II.4.1.2. Information cristallines</i>	36
<i>II.4.1.2.1. La distance interréticulaire d_{hkl}</i>	36
<i>II.4.1.2.2. Taille des grains D</i>	37
<i>II.4.1.2.3. Paramètres de maille</i>	38
<i>II.4.1.2.4. Détermination de la déformation</i>	38
<i>II.4.1.2.5. La densité de dislocation</i>	38
<i>II.4.2. caractérisation optique</i>	38
<i>II.4.2.1. Spectroscopie UV-Visible</i>	39
<i>II.4.2.1.1. définition</i>	39
<i>II.4.2.1.2. Principe du fonctionnement</i>	39
<i>II.4.2.1.3. Détermination de l'indice de réfraction</i>	40
<i>II.4.2.1.3. Détermination du coefficient d'absorption</i>	41
<i>II.4.2.1.4. Détermination de la largeur de la bande interdit et l'énergie d'Urbach</i>	41
<i>II.4.3. Caractérisation électrique</i>	43

Chapitre III: Résultats et Discussion

<i>II.1. Introduction</i>	47
<i>III.2. Caractérisation structurelles</i>	47
<i>III.2.1. Caractérisation DRX</i>	47
<i>III.2.2. la taille moyenne des grains</i>	49
<i>III.2.3. La déformation et la dislocation</i>	49
<i>III.3. Propriétés Optiques</i>	51
<i>III.3.1. La transmittance</i>	51
<i>III.3.2. L'absorbance A</i>	51

<i>III.3.3.La réflexion R</i>	52
<i>III.3.4.Détermination de l'énergie de gap E_g</i>	53
<i>III.2.5.Détermination de l'énergie d'Urbach E_u</i>	55
<i>III.3.Caractérisation électrique:</i>	56
<i>III.3.1.La résistance et la conductivité:</i>	56
<i>Conclusion Générale</i>	59
<i>Références</i>	61

Liste des figures

-Chapitre I-

Figure I.1: La conception de gap de bande pour les conducteurs transparents	4
Figure I.2. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F	7
Figure I.3 : Défauts à l'intérieur d'un cristal	13
Figure I.4 : Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel	14
Figure I.5: Représentation des niveaux d'énergie de NiO	14
Figure I.6. Techniques et procédés de dépôt de couches minces	20
Figure I.7. Schéma en coupe du bâti d'ablation laser	21
Figure I.8. Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	22
Figure I.9. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode	23
Figure I.10. Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY »	24
Figure I.11. Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique	25
Figure I.12. Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique	25

-Chapitre II-

Figure II.1. Montage expérimentale du système spraypyrolyse	29
Figure II.2. Les étapes de préparation la solution du chlorure de nickel	30
Figure II.3. Les étapes de préparation la solution du chlorure de cuivre	31
Figure II.4. Chlorure de nickel hydraté	31
Figure II.5. Chlorure de cuivre hydraté	32
Figure II.6. Le type de substrat utilisé	33
Figure II.7. Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices	35
Figure II.8. Appareille de DRX	36

Figure II.9. Principe de Bragg	36
Figure II.10. Illustration montrant la définition de β a partir de la courbe de Diffraction des rayons X	37
Figure II.11. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	39
Figure II.12. Spectrophotomètre à UV-visible d'université de Biskra	40
Figure II.13. Détermination du gap d'énergie de une couche mince de NiO	42
Figure II.14. Détermination d'énergie d'Urbach de la couche	43
Figure II.15. Technique de quatre pointes	44
Figure II.16. Dispositif à quatre pointes	44

-Chapitre III-

Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de NiO pur et dopé Cu	47
Figure III.2. Fiche JCPDSN ° 47-1049 relative à l'oxyde de nickel	48
Figure III.3. Taille des grains des couches minces d'oxyde de nickel pur et dopé cuivre	49
Figure III.4. Les variations de la taille de grains et de la densité de dislocation en fonction du pourcentage du dopant.	50
Figure III.5. Les spectres de transmission de nos échantillons de NiO dopée Cu	50
Figure III.6. Les spectres de transmission de nos échantillons de NiO dopée Cu	51
Figure III.7. Les spectres d'absorption de NiO dopé de Cu.	52
Figure III.8. Spectre de réflexion optique des couches NiO en fonction du longueur d'onde	53
Figure III.9. Changements de courbe $(\alpha hv)^2$ en termes de (hv) de couche mince NiO:Cu	54
Figure III.10. Comparaison entre les valeurs des gaps optiques et celles d'énergie d'Urbach des couches minces (NiO) en fonction de pourcentages du dopant.	55
Figure III.11. La variation de la conductivité en fonction du pourcentage de dopage.	57
Figure III.12. La variation de la conductivité et l'épaisseur en fonction du pourcentage de dopage.	57

Liste des tableaux

-Chapitre I-

Tableau I.1. Oxydes simples et composés	4
Tableau I.2. Les propriétés générales de l'oxyde de nickel	12
Tableau I.3. Quelques propriétés électriques de NiO	15
Tableau I.4. Quelque propriété optique de NiO	15
Tableau I.5. Propriétés physiques et chimiques du cuivre	18
Tableau I.6. Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de cuivre	18

-Chapitre II-

Tableau II.1. Les conditions opératoires de dépôt de NiO	33
---	----

-Chapitre III-

Tableau III.1. Résumé des résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons X.	48
Tableau III.2. Les valeurs de l'énergie du gap.	54
Tableau III.3. Les valeurs de l'énergie d'Urbach pour les couches minces d'oxyde de nickel pures et dopées cuivre.	55
Tableau III.4. Les valeurs de résistance et l'épaisseur et conductivité pour NiO	56

Introduction générale

L'électronique transparente apparaît comme l'une des technologies les plus avantageuses pour les futurs produits électroniques, loin de la technologie traditionnelle du silicium. Le fait que les circuits fondés sur des semi-conducteurs classiques tels que le silicium et des conducteurs sur le cuivre puissent être rendus transparents en utilisant différents matériaux, appelés oxydes semi-conducteurs et conducteurs transparents (TSO et TCO, respectivement), revêt une grande importance et permet de définir champs d'application à haute valeur ajoutée. La viabilité de cette technologie dépend dans une large mesure des performances, de la fiabilité et du coût de l'électronique transparente [1].

Beaucoup d'attentions ont été accordées aux oxydes transparents et conducteurs (OTC) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Ces OTC ont été intégrés dans plusieurs domaines optoélectroniques [2].

Ces des dernières années, les films minces d'un semi-conducteur de type p ont suscité un vif intérêt en raison de leurs importantes applications dans les dispositifs optoélectroniques tels que les miroirs à réflectance variable et les éléments pour obturateur de lumière à affichage d'informations [3].

L'oxyde de nickel NiO est un importante semi-conducteur de type p, matériau binaire avec un large intervalle de bande [3,6 – 4,0 eV] [4-5], c'est un matériau très connu pour leur propriété diélectrique et prometteur sur le plan des applications optoélectroniques [6]. NiO a un coût faible et une bonne stabilité chimique par rapport aux matériaux ZnO et GaN de type p de haute qualité, difficiles à réaliser en raison de la résistance élevée et de la moindre stabilité de ce matériau [7].

De nombreuses techniques ont été utilisées pour la préparation de couches minces de NiO en mettant l'accent sur la fiabilité et le coût. Ces méthodes peuvent être classées comme processus physiques et chimiques. Les films de NiO peuvent être produits avec la méthode de PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur) et la méthode spray (pneumatique et ultrasonique) et les méthodes sol-gel .

Introduction générale

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration de couche minces d'oxyde de Nickel dopées au cuivre à l'aide de méthode spray pyrolyse, puis nous avons passé à la caractérisation de nos couches afin d'étudier l'effet du dopage au cuivre Cu sur les propriétés structurales, optiques, et électriques de nos couches.

Le mémoire est composé de trois chapitres, organisés comme suit, en commençant par l'introduction générale, trois chapitres et conclusion générale.

Dans le premier chapitre, On expose les contextes des oxydes conducteurs transparents (TCO), importance, propriétés de base et domaines d'application des TCO. Ce chapitre décrit également l'état de la technique des films minces en oxyde de nickel (NiO), ses différentes propriétés chimiques et physiques et les applications. En outre, ce chapitre traite tous les méthodes d'élaborations pour déposer les couches minces.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la procédure expérimentale et la description des différentes étapes d'élaboration des couches minces de NiO dopé Cu, ainsi que les méthodes de caractérisation structurales, optiques et électriques.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux. Finalement, on termine par une conclusion générale qui rassemble tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

*Etude bibliographique sur
les couches minces*

1.1. Introduction

L'élaboration des couches minces par la technique dite «*Spray pyrolyse* » qui est une méthode très compétitive, motivée par la simplicité du procédé par son faible cout et par ses nombreux paramètres modulables. Dans ce premier chapitre, nous donnons un rappel sur les oxydes transparents conducteurs TCO_s, une description de matériau étudié l'oxyde de nickel NiO dans son aspect fondamental, à savoir les propriétés cristallographiques, optiques et électriques. Puis nous présentons, les applications d'oxyde de nickel sous forme des couches mince et les techniques de fabrication, plus particulièrement la technique dite *Spray pyrolyse*.

1.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

1.2.1. Définition (TCO)

L'Oxyde Transparent Conducteur (Transparent Conductive Oxides : TCO) est un matériau défini par une forte conductivité électrique d'environ $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, combiné avec une forte transparence optique dans le visible et proche infrarouge. La recherche a montré que, ses deux caractéristiques sont fortement liées à l'épaisseur et la surface de la couche déposée [8].

L'oxyde de cadmium (CdO) était le premier TCO utilisé dans les cellules solaires au début des années 1900. Dans les années 1940, l'oxyde d'étain SnO_2 a été déposé sur le verre par la technique du jet par pyrolyse et la technique CVD (Dépôt chimique en phase vapeur) afin de l'utiliser dans les panneaux électroluminescents. Depuis la fin des années 1970, les TCO ont subis une évolution très importante à cause du développement des procédés de dépôt. Ces techniques ont permis de déposer des couches minces TCO sur différents types de substrat (verres, métaux, plastiques rigides et souples,...) [9].

Les TCO sont des matériaux avec un large gap ($\geq 3,1 \text{ eV}$). Le comportant transparent et semi-conducteur simultanément est basé soit sur un niveau donneur proche du la bande de conduction soit sur un niveau accepteur proche du haut de la bande de valence. Dans cette situation, un photon visible n'a pas d'énergie pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande conduction. Par contre, il a l'énergie suffisante pour exciter les électrons du niveau donneur vers la bande de conduction dans le cas de TCO de type n ou

pour exciter les électrons de la bande de valence vers niveau accepteur en cas de TCO de type p. Cette situation théorique est présentée dans la figure I.1. et le tableau I.1 montre certains de ces oxydes.

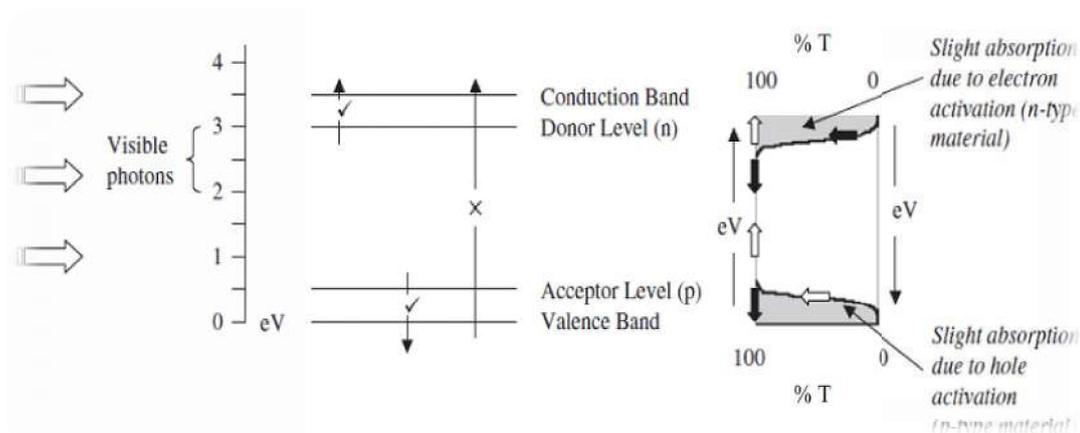


Figure I.1. La conception de gap de bande pour les conducteurs transparents [10].

Tableau I.1. Oxydes simples et composés [11].

Oxydes simples	ZnO	CuO	NiO
Oxydes composés	Cnd_2SnO_4	BaTiO_3	CdIn_2O_4

I.2.2. Les caractéristiques les plus importantes des TCO

- Sa conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température, et cette caractéristique est considérée comme l'une des caractéristiques qui le distingue des autres matériaux conducteurs et à basses températures, il devient un semi-conducteur [12].
- Un semi-conducteur a une sensibilité sévère qui peut conduire à une augmentation de sa conductivité lorsqu'il contient des impuretés ou des défauts et il peut également se traduire par un type de porteur de charge, ce qui signifie une diminution ou une disparition de l'autre type [12].
- Une transparence élevée aux longueurs d'onde visibles (400-800) nm et une bonne conductivité électrique.

1.2.3.les propriétés des TCO

Oxydes Les transparents conducteurs présentent un ensemble de propriétés qui permettent leurs utilisations dans certain nombre d'applications. Les TCO possèdent un gap élevé (3~4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, haute mobilité et une faible masse effective, basse résistivité Ωcm , concentration de porteurs de charges $10^{20} \Omega cm$, forte conductivité électrique et faible absorption dans le visible [13].

1.2.3.1.Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs [14].

- ***Conductivité***

La conductivité électrique $\sigma (\Omega cm)^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charge $n \text{ cm}^{-3}$, de la mobilité $\mu \text{ cm.v}^{-1}.s^{-1}$. De ces porteurs et de la charge électrique élémentaire de l'électron e [15]. La résistivité $\rho \Omega cm$ est définie comme étant l'inverse de la conductivité [16].

$$\sigma = q.n.\mu = 1/\rho \quad (I.1)$$

- ***La résistance de surfacique***

La résistivité ρ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en Ωcm . Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance par carré $R_s \Omega$ définie comme le rapport entre la résistivité et l'épaisseur de la couche suivant la relation [17]:

$$R_s = \rho/d \quad (I.2)$$

- ***La mobilité***

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des

porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité [18].

Comme mentionné précédemment, la mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCO [18]. La mobilité peut également être définie selon la formule:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* V_f} \quad (I.3)$$

Où :

- ✓ τ : le temps de relaxation entre deux collisions.
- ✓ l : le libre parcours moyen.
- ✓ V_f : La vitesse de l'électron.
- ✓ m^* : Masse effective des électrons [19].

1.2.3.2. Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $SnO_2:F$, est représenté à la figure I.2 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan [20]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au déjà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [18].

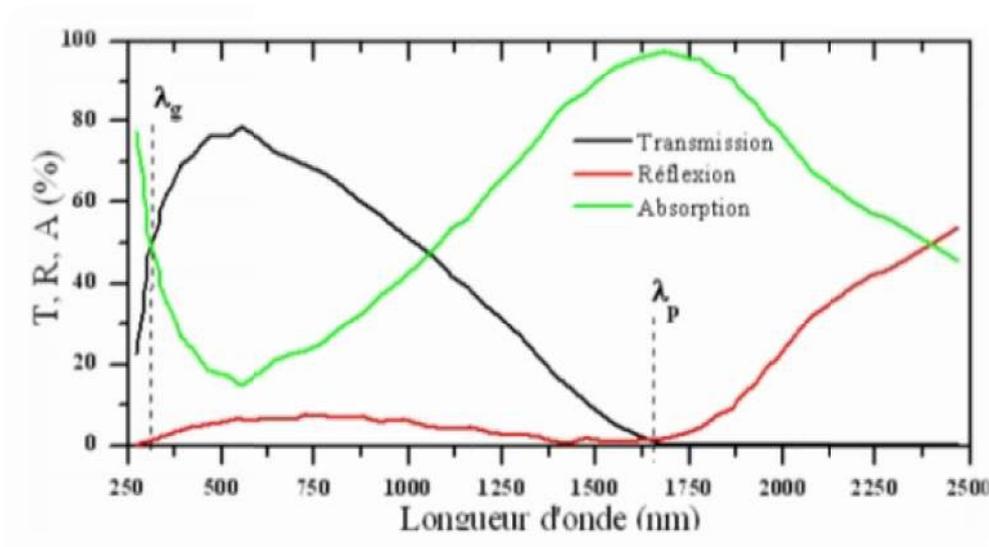


Figure I.2. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$ [18].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma.

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (\text{I.4})$$

Où :

c : la célérité de la lumière.

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [21].

1.2.3.3. Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau [19].

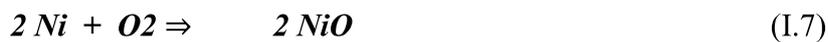
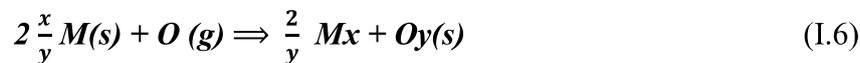
En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs [18]. Elle est définie suivant la relation :

$$W_P = \sqrt{\frac{n_v q^n}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (I.5)$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application [19].

1.2.4. Classification

Les oxydes transparents conducteurs sont formés suivant la réaction (I.6) à partir un corps simple [13].



Ou:

- ✓ 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 :

a) Basiques

Les oxydes des éléments de la partie gauche de la classification périodique sont basiques [22].

b) Acides

Composés essentiellement covalents, sont des oxydes solubles de non métaux ou des oxydes de métaux de transition, les oxydes des éléments de la partie droite de la classification périodique sont acides. Au centre de la classification périodique (ZnO,...), 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 [22].

1.2.5. Critères de choix d'un TCO

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, ainsi que celui qui présente un bon facteur de mérite.

G. Haackesuggérât en 1976, un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO [23].

$$Q = \frac{\sigma}{A} [r \ln(T + R)]^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad (1.8)$$

- ✓ $\sigma [\Omega^{-1} \cdot Cm^{-1}]$: Conductivité électrique.
- ✓ $A [Cm^{-1}]$: Coefficient d'absorption.
- ✓ $r [\Omega]$: Résistance carré.
- ✓ $T [\%]$: Transmission totale dans le visible.
- ✓ $R [\%]$: Réflectivité totale dans le visible.
- ✓ $d [cm]$: épaisseur du film [24].

1.2.6. Les applications de 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 :

- ❖ 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 [25].

1.3.Dopage en semi-conducteur

1.3.1.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 0 K, 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:

$$n = p = n_i(T) = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_G}{2KT}\right) \quad (I.9)$$

où:

- ✓ A : est une constants spécifique du matériau [26].

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 :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu_n + p \cdot q \cdot \mu_p \quad (I.10)$$

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 [27].

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 [27].

1.3.1.1. Type de dopage

a) Le dopage de type « n » qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés.

b) Le dopage de type « p » qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés [28].

1.3.1.2. 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 ».

➤ 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 » [28].

1.4. Présentation des matériaux

1.4.1. 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 $58,69 \text{ g/mol}$, et sa point d'ébullition à pression normale est 2730°C . La densité est $8,9 \text{ g/cm}^3$, insoluble dans l'eau. [13]

1.4.2. L'oxyde de nickel NiO

L'oxyde de nickel NiO est un semi-conducteur de type p avec un large intervalle de bande de $3,6\text{-}4,0 \text{ eV}$ [29].

L'oxyde de nickel est un matériau de transition et antiferromagnétique. Sa température de Néel est 523 K , 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 est, à peu près, 2000 K.

L'oxyde de nickel présente un ordre antiferromagnétique qui est lié aux propriétés de symétrie du cristal (structure cubique centré, cubique à face centré, pérovskite). Sa stabilité chimique et thermodynamique lui donne une grande résistance à l'oxydation, Le tableau I.2 montre quelques propriétés générales de NiO.

Tableau I.2. Les propriétés générales de l'oxyde de nickel [13].

Symbole, Numéro atomique moyen	NiO ,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
Bande de gap E_g	(3,6-4)

En plus de la formation de lacunes, des défauts, tels que des impuretés, sont habituellement présents dans les échantillons NiO.

NiO est un matériau prometteur pour des applications différentes, telles que l'énergie solaire thermique absorbeurs, les piles à combustible, dispositifs d'affichage électrochromes et capteurs de gaz [29].

Des solides cristallins représentent un atome périodique dans une structure cristalline. Une parfaite stœchiométrie d'oxyde métallique donne lieu à un isolant, la présence des différents défauts à l'intérieur du cristal, provoquent un changement des

propriétés électriques, optiques et mécaniques. Les atomes Interstitielle, substitutionnel et les lacunes sont des exemples courants de défauts ponctuels dans une structure cristalline. La Figure I.3 montre les différents défauts ponctuels dans une structure cristalline [29].

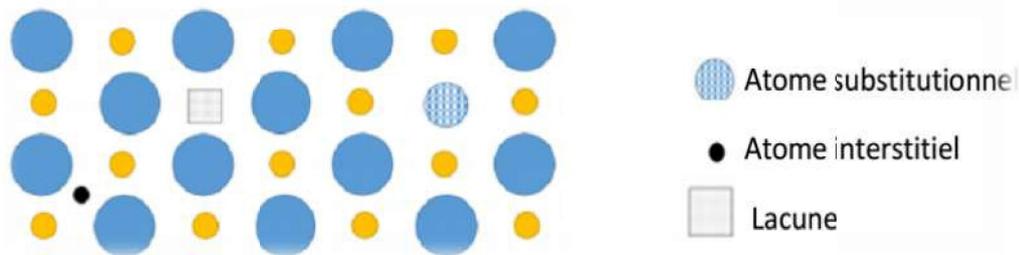


Figure I.3. Défauts à l'intérieur d'un cristal.

1.4.3. Etat naturel de NiO

L'oxyde de nickel connu sous le nom de (bunsénite) est un oxyde basique [25]. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus ou moins noire [13]. Les oxydes de nickel impurs sont les sinters de nickel et l'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert) [30t]. Appeler aussi protoxyde de nickel [19].

1.4.4. Propriétés générales d'oxyde de nickel

1.4.4.1. propriété cristallographique

La structure cristallographique d'oxyde de nickel est représentée dans la figure I.4. Ce composé se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl [32], les ions Ni^{2+} et O^{2-} occupant des sites octaédriques. Le groupe spatial de NaCl structuré de NiO est Fm-3m avec un paramètre de maille $a = 4,1769 \text{ \AA}$. L'oxyde de nickel a une masse volumique de $6,67 \text{ g/cm}^3$ [29]. 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 [31]. La face (111) est une face polaire donc non stable par contre la face (100) est une face non polaire stable. Les ions Ni^{2+} et O^{2-} s'alternent le long de la direction [111], la magnétisation est liée au plan (111). L'oxyde de nickel a une anisotropie magnéto cristalline faible. Les rayons ioniques : $R(\text{Ni}^{2+}) = 72.0 \text{ Pm}$ et $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ Pm}$ [13].

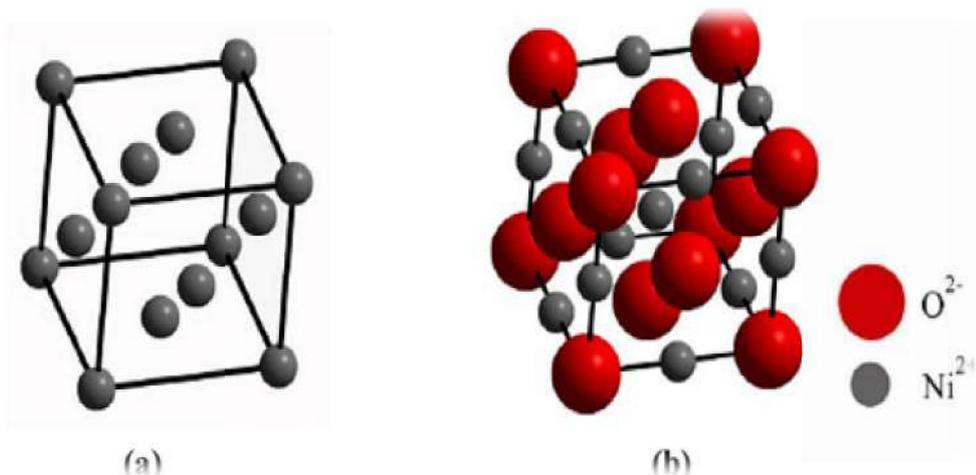


Figure I.4. Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel [29].

1.4.4.2. Propriétés électroniques de NiO

L'oxyde de nickel étant un arrangement d'ions Ni²⁺ et d'ions O²⁻ dans une structure de type NaCl, on trouvera dans le diagramme énergétique les bandes suivantes : une bande pleine 2p provenant des ions oxygène O²⁻, ne participe pas à la conduction électrique, par contre, les bandes 3d et 4s provenant des ions Ni²⁺ participent à la conduction électrique. Dans l'oxyde, ces bandes sont séparées, la bande 4s est vide et la bande 3d à 10 niveaux ne contient que 8N électrons. Si l'on tient compte des résultats précédents, un tel diagramme est représentatif d'une conduction métallique [28].

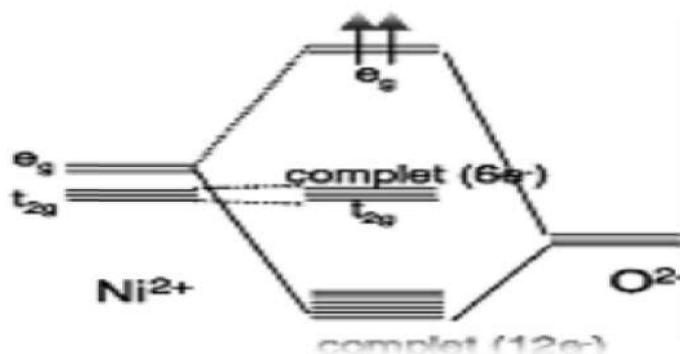


Figure I.5. Représentation des niveaux d'énergie de NiO [13].

Dans l'oxyde de nickel chaque ion Ni²⁺ est entouré par six ions O²⁻ formant un octaèdre. Chaque ion O²⁻ lié à l'ion métallique Ni²⁺ constitue un ligand. Les six ligands créent un champ électrostatique susceptible d'influencer les orbitales 3d. Etant donné la non équivalence de ces orbitales, on observe un dédoublement des orbitales t_{2g} et e_g.

L'énergie séparant dans le solide les bandes correspondantes t_{2g} et E_g figure (I.5) peut être assimilée à un gap. La bande t_{2g} représentative des états les plus stables aurait tous ses niveaux occupés alors que la bande e_g serait vide, on aurait un diagramme correspondant à un semi-conducteur. Mais cette hypothèse impose six électrons d et ne peut donc convenir à l'oxyde de nickel qui a huit électrons $3d$ [28].

1.4.4.3. Propriétés électriques de NiO

L'oxyde de nickel non dopé est stœchiométrique c'est un isolant [29]. La conductivité variée entre $10^{-2} \Omega.cm$ à 500 K et $10^{-1} \Omega.cm$ à 30 K [20]. Le tableau I.3 représente quelques propriétés électriques de cet oxyde [29].

Tableau I.3. Quelques propriétés électriques de NiO [28].

Élément	Unité	Game
Conductivité σ	$(\Omega.cm)^{-1}$	0,1-1
Mobilité μ	$(Cm^2/V.S)$	0,1-1
Densité électronique Nv	(Cm^3)	1018-1019
Energie de bande interdite E_g	(eV)	3,5 – 4

1.4.4.4. Propriétés Optiques de NiO

Le NiO est un matériau transparent dans le visible (40 - 80 %) dont l'indice de réfraction est égal à 2,33 avec un grand gap direct (3,5 - 4 eV) dans la gamme de l'ultraviolet le Tableau I. 4 monter quelque propriété optique de NiO [32].

Tableau.I.4. Quelque propriété optique de NiO

Solution précurseur	T(%) visible	t (nm)	E_g (eV)	Eu (meV)	Réf.
C(NiCl ₂ .6H ₂ O)	30-60	--	3,7-3,84	281-337	(33)
C (Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	57-88%	180-200	3,86-3,56	300-450	(34)
C(C ₂ H ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	80-90	800-900	3,61	--	(35)

1.4.4.5. Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques dans les semi-conducteurs et très importantes tel que : la Dureté, constantes piézoélectriques, les constantes élastiques (les contraintes) [36].

1.4.5. les applications d'oxyde de nickel NiO

Des couches minces d'oxyde de nickel ont été utilisés en tant que:

- ❖ Un matériau antiferromagnétique.
- ❖ De type «p» des films conducteurs transparents
- ❖ Electro catalyse
- ❖ Electrode positive dans les batteries.
- ❖ Pile combustible.
- ❖ Absorbeur solaire thermique
- ❖ Photo électrolyse.
- ❖ Une partie de couches de capteurs fonctionnels dans des capteurs chimiques.
- ❖ Prometteur matériau de stockage d'ions en termes de stabilité cyclique.
- ❖ Magnéto résistifs structures de vanne de spin géantes [37].
- ❖ Mémoires résistives [38].

1.4.6. L'utilisation de NiO à partir de leurs propriétés

L'oxyde de nickel possède un ensemble des propriétés (magnétiques, optiques, électriques et chimiques) qui permettent d'utiliser dans divers application tels que:

1.4.6.1. Propriétés magnétiques

Film pour les dispositifs électrochromique, catalyseur dans les enregistrements magnétiques à haute densité [19]. Magnétorésistances (GMR) [19].

1.4.6.2. Propriétés optiques

Diode organique pour émettre lumière (OLED) [13].

1.4.6.3. Propriétés électriques

Cathode à pile, électrodes positives de piles alcalines et dans les composants hélectroniques et les céramiques, les amortisseurs thermiques [19].

1.4.6.4. Propriétés chimiques

L'oxyde de nickel sert en émaillerie, en vénérie comme colorant, en synthèse organique comme catalyseur, sonde chimique, sonde à gaz [13].

1.4.7. les défauts de NiO

Dans les solides cristallins il existe toujours des défauts (non parfaits). Ces défauts influent fortement sur les propriétés optiques et électriques des couches minces est à il noter que l'existence des défauts dépend de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration du matériau.

D'autres parts, la concentration d'un type de défauts dans un cristal dépend de son énergie de formation. On peut trouver les différents types de défauts suivants:

défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers)

défauts linéaires (dislocations,...).

Défauts plans (joints de grains,...) [39].

1.5. Propriétés physiques et chimiques du cuivre et de l'oxyde de cuivre

- ***Cuivre métallique Cu***

Le cuivre est l'un des éléments chimiquement de transition importants dans la nature, et il existe souvent dans la nature sous forme de cuivre bivalent Cu^{2+} ainsi que de cuivre trivalent Cu^{3+} il cristallise dans une structure cubique à faces centrées [40.41].

Tableau I.5. Propriétés physiques et chimiques du cuivre [40].

Formule chimique	Cu
Numéro atomique	29
Masse molaire	63,54g/mol
Le degré d'évaporation	1273°C
Le degré d'ébullition	2855°C
Masse volumétrique	8,93g/cm ³
La dimension cristalline	a=0,2866nm
Le degré de fusion	1083°C
Distribution électronique	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
Capacité calorifique	0,385

- ***Oxyde de cuivre CuO***

Tableau I.6. Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de cuivre [41].

Formule moléculaire	CuO
La couleur	Brun rougeâtre
Masse molaire	79,545 g/mol
Le degré de fusion	1201°C
Le degré d'ébullition	2000°C
Densité	6,32 g/cm ³
La moitié du diamètre ionique	0,69 A
Structure cristalline	a=4,6837A/b=3,4226A/c=5,1288A
Type de semi-conducteur	Type P

1.6. Définition d'une couche mince

Historiquement, les premières couches minces ont été élaborées par voie humide grâce à une réaction chimique menant à la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat. Actuellement, les techniques de dépôt ont trop évoluées suivant la croissance de la demande industrielle dans différentes disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical..., exigeant sans cesse l'utilisation de nouveaux matériaux de toutes sortes : isolants, semi-conducteurs, conducteurs, supraconducteurs..., ainsi que de nouvelles structures allant du mono jusqu'aux multicouches. Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro- ou nanostructures, on peut citer la PVD (Physical Vapor Déposition) et la CVD (Chemical Vapor Déposition) [9].

Avant de citer quelques généralités sur les oxydes métalliques sous forme des couches minces. Nous rappelons d'abord en premier lieu, qu'une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat », où la distance entre les deux surfaces limites (épaisseur) est très réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "*nm*" à quelques micromètres "*μm*". Ceci est dû à une bi dimensionnalité qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques en général et notamment les phénomènes de transport. Il est assez évident que plus la couche sera plus fine l'effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, au-delà d'un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient non négligeable et le matériau retrouve ses propriétés du matériau massif [8].

1.6.1. 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 [42] :

- ✓ 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.
- ✓ 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 [42]. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [42] :

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

1.7.méthodes d'élaboration des couches minces

Plusieurs techniques ont été utilisées expérimentalement pour préparer des couches minces, mais généralement on peut les classer en deux groupes qui sont les méthodes de dépôts par voie physique et celles de dépôts par voie chimique. La figure I.6 montre la classification de ces méthodes [31].

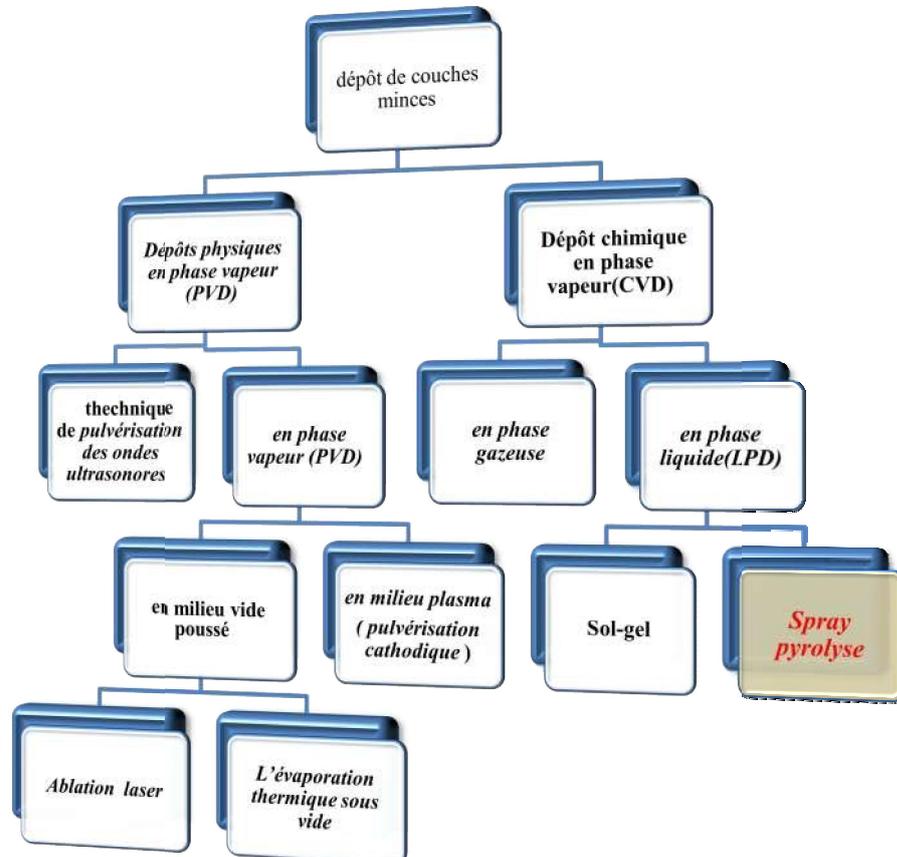


Figure I.6. Techniques et procédés de dépôt de couches

1.7.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales [43] :

- ✓ la vaporisation des espèces à déposer.
- ✓ le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat.
- ✓ la condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance du film.

1.7.1.1. L'ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts) [44]. Le processus de dépôt par ablation laser se fait donc les étapes suivantes :

- ✓ 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 [45].

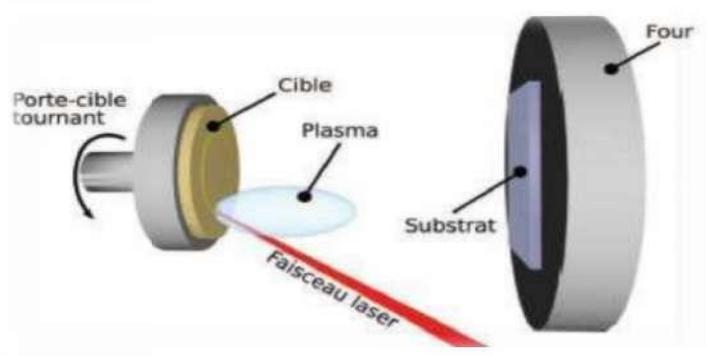


Figure I.7. Schéma en coupe du bâti d'ablation laser [45].

1.7.1.2.L'évaporation sous vide

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser. Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression n'est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes.

Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre. Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée en optique (filtres, paraboles de phares,...), en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,...) [46].

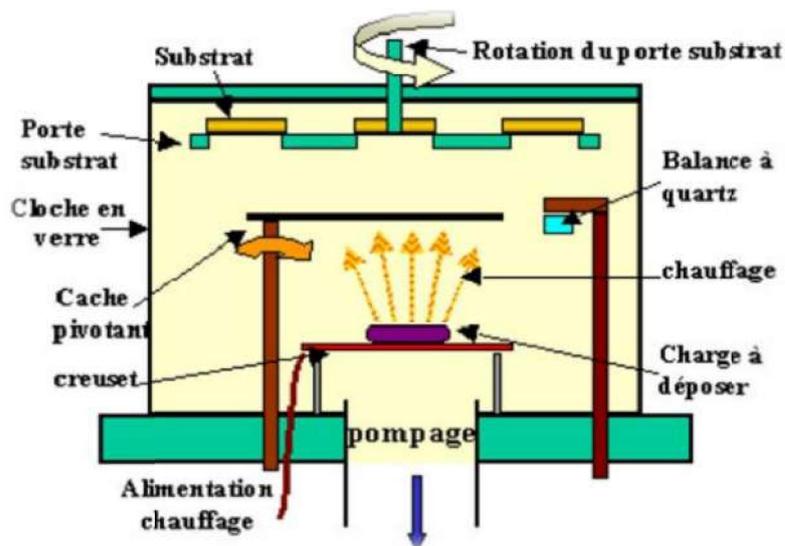


Figure I.8. Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [31].

1.7.1.3.La pulvérisation cathodique

Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge lumineuse. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus

purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés [46].

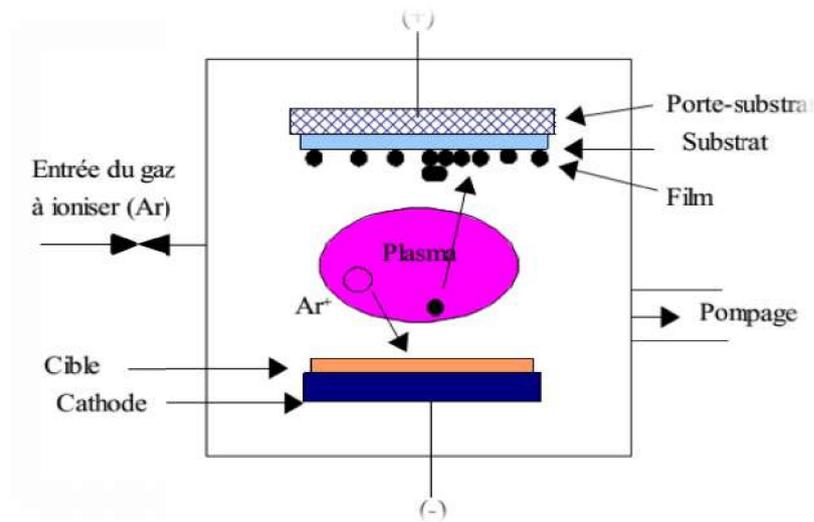


Figure I.9. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [43].

1.7.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

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 [45]. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- ✓ 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 de zinc ; 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 « nano fils » [47].

1.7.2.1. Le spray pyrolyse

Le terme " **spray pyrolyse** " est composé à deux mots : "**Spray**" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fine gouttelettes par pulvérisation. "**Pyrolyse**" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [8].

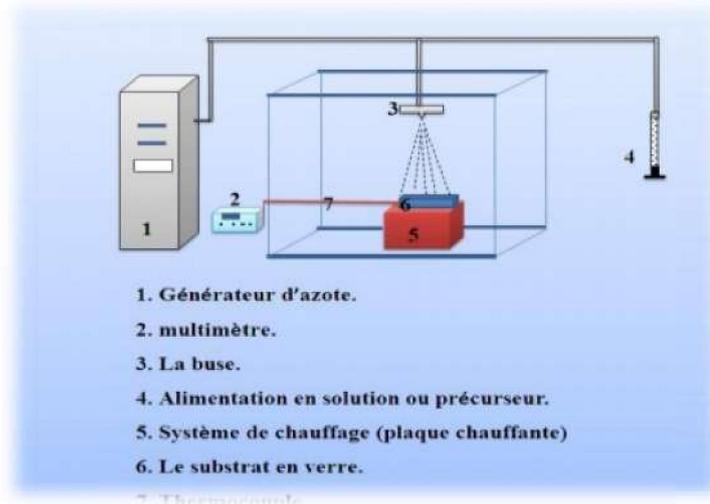


Figure I.10. Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY » [48].

a) Principe général du procédé spray

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure I.11 et I.12) [49]

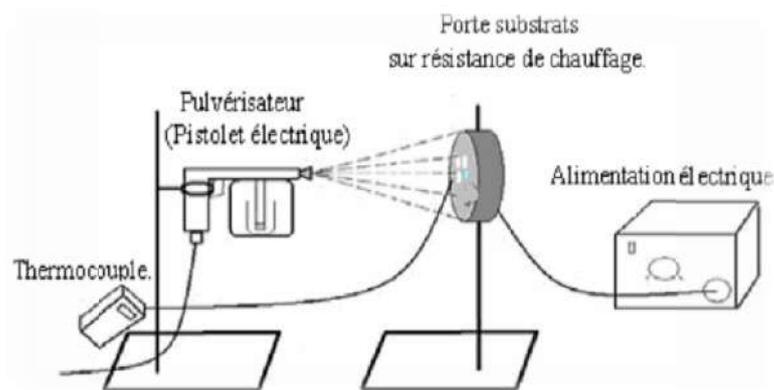


Figure I.11. Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique [49].

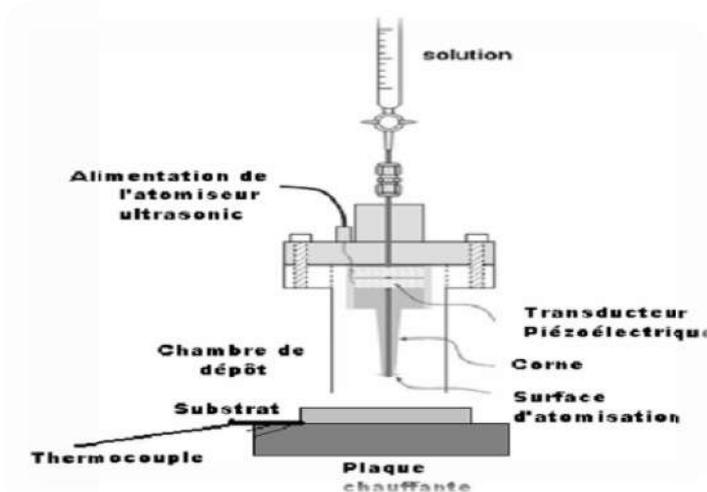


Figure I.12. Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique [49].

a.1) Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des 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/L*.

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées. 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 [25].

a.2) Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement 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 produites par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur (bec), dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation,... etc [46].

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 conduit 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 [46], tel que l'oxygène pour NiO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ 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 N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [25].

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 [46].

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 donnent la croissance de la couche [25].

1.8. Les avantages et les inconvénients

❖ Les avantages

Elle permet de contrôler la composition chimique de la solution. Pour améliorer l'homogénéité des films On peut utiliser plusieurs produits à la fois (cas de dopage), cette opération de dopage n'est pas évidente dans les autres méthodes [13].

❖ Les inconvénients

Diverses impuretés peuvent introduire dans la solution, ou bien se déposer à la surface du substrat ce qui par la suite faussera les mesures optiques et électriques des échantillons. Cette méthode n'est adaptée au dépôt de couche mince d'épaisseur inférieure à 100 nm. Les couches sont poreuses [13].

Chapitre *II*

*Matériaux et
expérimentation*

II.1. Introduction

Dans Ce chapitre nous avons déposée des couches minces de NiO avec différentes concentration du Cu utilisé comme dopent, par la méthode spray pyrolyse, et caractérisé nos couches par différentes méthode tel que la diffraction des rayons X (DRX) pour les caractérisation structurales, la spectrophotométrie UV-Visible pour les caractérisations optique et la technique quatre point pour les caractérisations électrique, pour étudier l'influence du dopage sur les propriétés générales d'oxyde de nickel.

II.2. Description du dispositif de la technique utilisée

Le dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse, que nous avons utilisé pour obtenir nos couches mince de NiO, la figure II.1 présente le montage expérimental du système spray.

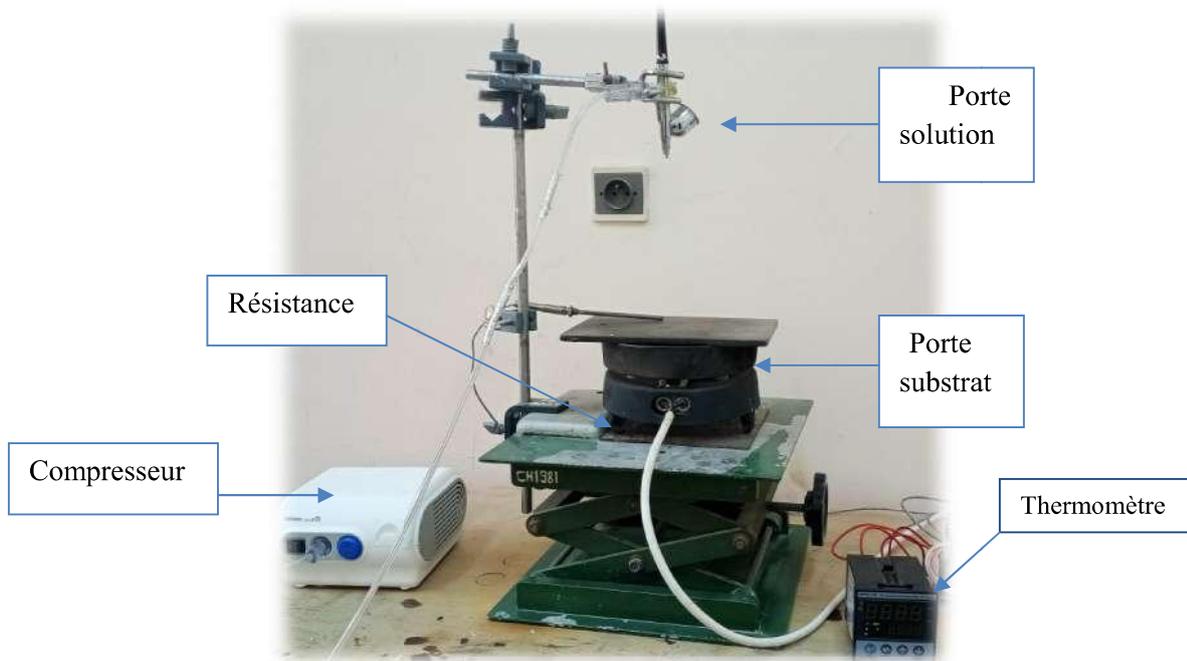


Figure II.1. Montage expérimentale du système spray pyrolyse.

II.2.1. Les éléments du montage

- ❖ **un compresseur** : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ❖ **Un porte substrat** : c'est une plaque chauffée par effet joule dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple.
- ❖ **Un atomiseur** : qui sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en gouttelettes très fines.
- ❖ **Une porte solution** : Elle est formée d'un cylindre avec de trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- ❖ **Un chronomètre** : ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Préparation des solutions

II.3.1.1. Solution de $(NiCl_2, 6H_2O)$

Le chlorure de nickel ($NiCl_2, 6H_2O$) est la première source de matière, avec 3,3142 g dissous dans 100 ml d'eau distillée à 60 °C à une concentration de 0,2 mol/L. Les étapes de préparation des deux solutions sont illustrées à la figure II.2

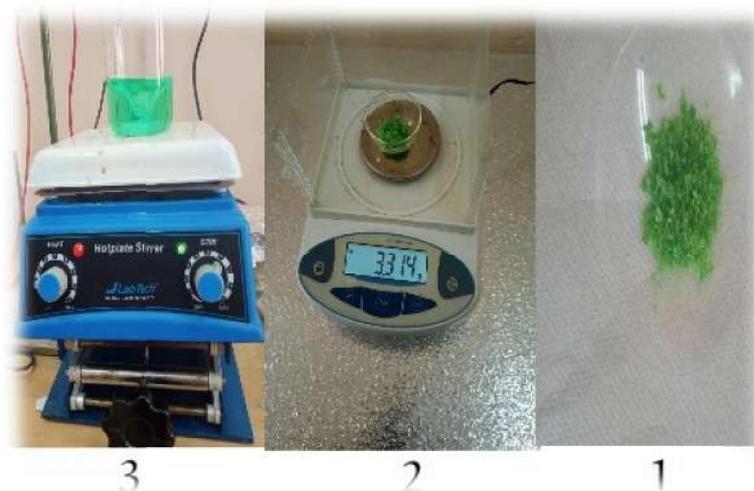


Figure II.2. Les étapes de préparation la solution du chlorure de nickel

II.3.1.2. Solution de ($\text{CuCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$)

La solution a été préparée en dissolvant le chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) 3,410 g dans 100 ml d'eau distillée à 60 °C à une concentration de 0,2 mol/L.

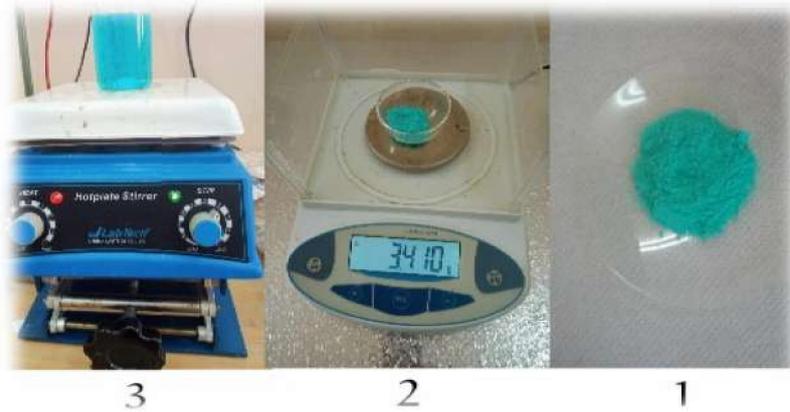


Figure II.3. Les étapes de préparation de la solution de chlorure de cuivre.

II.3.2. Propriétés des éléments utilisés dans le dépôt

II.3.2.1. Propriétés du chlorure de nickel hydraté

La formule moléculaire : ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$)

La masse molaire : 237,71 g/mol

Etat physique : solide



Figure II.4. Chlorure de nickel hydraté.

II.3.2.2. Propriété du chlorure de Cuivre hydraté ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$)

La formule moléculaire : ($\text{CuCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$)

La masse molaire : 170,48 g/mol

Etat physique : solide



Figure II.5. Chlorure de cuivre hydraté.

II.3.3. Choix des substrats

Les couches d'oxyde de nickel dopé cuivre étudiées sont déposées sur des substrats en verre. Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/solution à déposer. La nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Pour le premier couple, il faut bien entendu que la solution doit adhérer au substrat. L'adhérence est influencée par la consolidation mécanique lors de la gélification. Ainsi la fonction d'une couche sur un substrat quelconque est régie par l'affinité entre le substrat et la solution [24].

II.3.4. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés sont des lames de verre clair pré-nettoyé de surface allongé (25,4×76.2) mm² et d'épaisseur (1mm~1.2mm) figure II.6. Pour assurer le succès de l'adhésion de la couche mince sur le substrat, il faut éliminer les impuretés et les graisses existantes, en nettoyant bien le substrat à travers certaines étapes.



Figure II.6. Le type de substrat utilisé.

Les étapes de nettoyage des substrats sont comme suit:

1. Nettoyage à éthanolique pendant 5 *min*.
2. Rinçage à l'eau distillé.
3. Nettoyage à acétone pendant 5 *min*.
4. Rinçage à l'eau distillé.
5. Séchage au papier.

- *Conditions expérimentales sont*

Tableau II.1. Les conditions opératoires de dépôt de NiO.

Température de substrat (°C)	380
La molarité (<i>mol/L</i>)	0,2
Le volume de solution (<i>ml</i>)	5
Distance bec-substrat (<i>cm</i>)	13,5
Tempe de dépôt (<i>min</i>)	26
Le pourcentage du dopant Cu (%)	0 2,5 5 7,5 10

II.3.5. Dépôt en couches

Après avoir préparé le substrat, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse en passant par un ensemble d'étapes, qui sont:

- ❖ le substrat est placé sur un support et chauffé progressivement de la température ambiante à la température requise est de $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, et ceci afin d'éviter que le substrat ne soit affecté par un changement brusque de température.
- ❖ après chauffage, en utilisant le dispositif de pulvérisation pour pulvériser de très fines gouttelettes de la solution sur le substrat chaud et cela permet d'activer la réaction chimique entre les composants de la solution. sous l'effet de la température élevée il se forme une couche d'oxyde de nickel sur la surface du substrat.
- ❖ La pulvérisation ne se fait pas sur le substrat d'un seul coup pour éviter sa froideur, mais on laisse à chaque fois un laps de temps jusqu'à ce que la lame de verre retrouve son température requise, afin d'éviter de la casser et de permettre aux couches préparées de terminer le processus de réaction et de croissance cristalline pour obtenir une membrane avec moins de défauts cristallins.
- ❖ Et enfin après avoir terminé la période de sédimentation requise, arrêter le processus de chauffage et laisser le substrat sur le porte-substrat jusqu'à ce qu'il atteigne Température ambiante pour éviter les chocs thermiques qui pourraient casser ou fissurer le verre.

II.4. Techniques d'analyse des couches mince

Afin d'obtenir des films parfaits et précis, la technologie appropriée doit être choisie pour leur préparation, et les techniques de prévisualisation et de description des couches sont un facteur clé qui permet de connaître les caractéristiques de la structure cristalline, électrique et optique des films préparés. Parmi ces techniques, nous mentionnons une machine à rayons X et deux appareils de spectroscopie UV et infrarouge Alhambra, ainsi que le dispositif des quatre sondes.

II.4.1. Caractérisation structural

II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par wilhem Röntgen en 1895. Ce rayon ! de caractérisation est souvent utilisé a fin de connaître de degré de cristallinité d'un matériau, et pouvoir montrer la direction cristallographique préférentielle des grains constituant le matériau [50].

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de réaction $\text{Cu K}(\alpha)$, ayant une longueur d'onde de $1,5418\text{ \AA}$, avec tension d'accélération de 30KV et un courant de 40 mA . Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les

fiches JCPDS (joint committee on powder diffraction card). Rappelons que l'intensité du pic diffracté est proportionnelle au nombre des plans diffractant

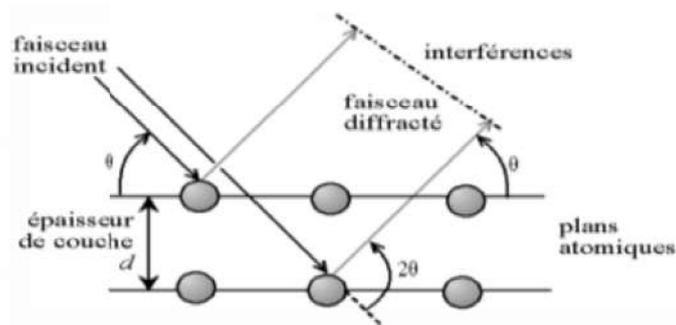


Figure II.7. Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [9].

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques. Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives [51].

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type:

- ❖ Mini Flex 600, les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK, ayant une longueur d'onde de $1,541838 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA.

II.4.1.1.1.Principe d'analyse

L'analyse structurale des films a été réalisée essentiellement par diffraction des rayons. Le principe de la diffraction des rayons par un réseau cristallin est basé sur la loi de Bragg $2d \sin \theta = n \lambda$. Plusieurs géométries de diffraction ont été utilisées selon les besoins d'analyse qui sont résumés ci-dessous:

Taille des grains D , Paramètres de maille, Détermination de la déformation, La densité de dislocation.

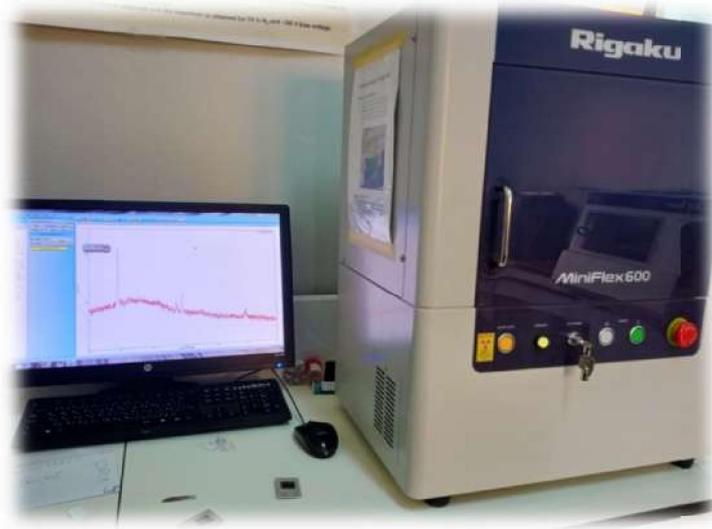


Figure II.8. Appareille de DRX d'université de Biskra.

II.4.1.2. Information cristallines

II.4.1.2.1. La distance interréticulaire d_{hkl}

On calcule la distance interréticulaire d_{hkl} à partir de la forme de Bragg [50]:

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

- ✓ θ : la moitié de déviation (angle de Bragg) c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente et une famille de plan hkl .
- ✓ d_{hkl} : distance réticulaires.
- ✓ λ : la longueur d'onde de rayon X.
- ✓ n : nombre entier appelé ordre de diffraction [44].

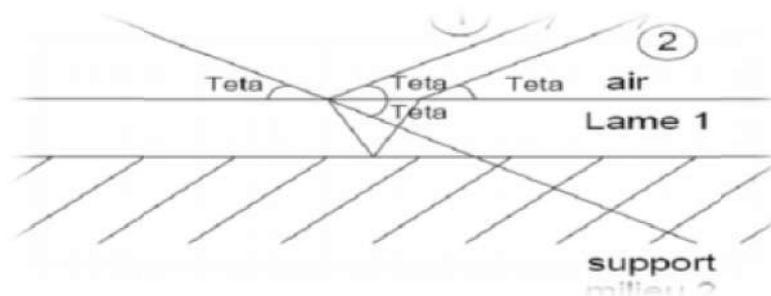


Figure II.9. Principe de Bragg [52].

II.4.1.2.2. Taille des grains D

En ce qui concerne l'estimation de la taille des grains de différents échantillons à partir des spectres des diffractions, nous avons utilisé la formule de Scherrer [53]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où:

- ✓ K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la forme des cristallites est cubique).
- ✓ D : la taille des cristallites.
- ✓ λ : Longueur d'onde du rayonnement en \AA .
- ✓ β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.
- ✓ θ : l'angle de diffraction.

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés [54].

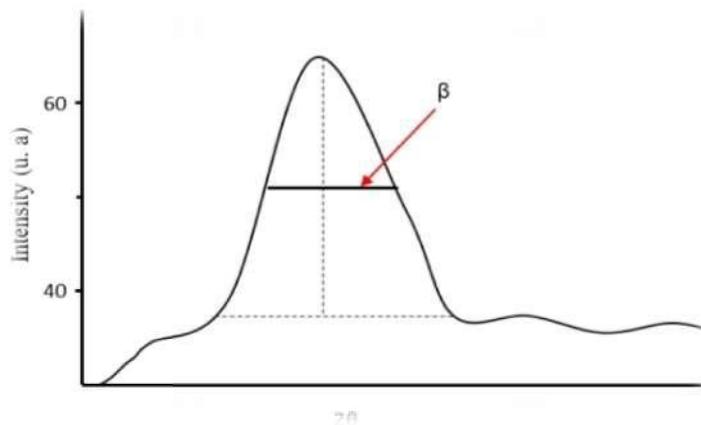


Figure II.10. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de Diffraction des rayons X [55].

II.4.1.2.3. Paramètres de maille

Pour calculer le paramètre de maille $\langle\langle a \rangle\rangle$ des couches minces de NiO on a utilisé la relation reliant la distance inter réticulaire des plans (hkl) au paramètre cristallographique [13] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{II.3})$$

II.4.1.2.4. Détermination de la déformation

La déformation (ε) est calculée par la formule de Stoks – Wilson [56]:

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

Où:

- ✓ β : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.
- ✓ θ : l'angle de diffraction.

II.4.1.2.5. La densité de dislocation

La densité de dislocation peut être calculée par la formule [55]:

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

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

D : la taille des grains en cm .

II.4.2. caractérisation optique

Les principales propriétés obtenues par une caractérisation optique d'une couche mince transparente conductrice (TCO) sont : La transmittance, l'énergie de gap, l'énergie d'Ubach, et le coefficient d'absorption [8].

II.4.2.1. Spectroscopie UV-Visible

II.4.2.1.1. définition

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II.8, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200 – 800 nm). En exploitant ces e des rayons visibles:

Courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [52].

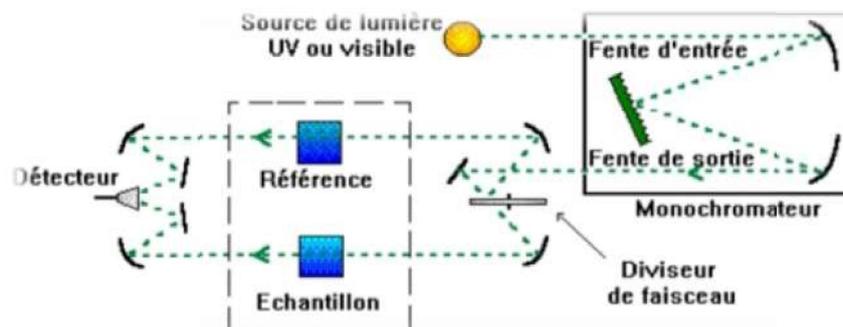


Figure II.11. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [52].

II.4.2.1.2. Principe du fonctionnement

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence.

Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur figure II.12.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm) [2].

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. Le coefficient $\alpha(E)$ est défini de la manière suivante:

$$I(X) = I_0 \exp(-\alpha(E)x) \quad (\text{II.6})$$

Avec $I(X)$ est l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction x et I_0 l'intensité lumineuse incidente. [53].



Figure II.12. Spectrophotomètre à UV-visible d'université de Biskra.

II.4.2.1.3. Détermination de l'indice de réfraction

Il existe d'autres constantes optiques que l'on peut extraire à partir de ces mesures expérimentales telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction. La réflexion R est reliée aux indices optiques n et k du matériau par la formule suivante [54]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{II.7})$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir l'indice de réfraction n [61]:

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2} \quad (\text{II.8})$$

II.4.2.1.3. Détermination du coefficient d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption α , nous avons utilisé la relation de Bouguer Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [55] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.9})$$

- ✓ T : est la transmission ou la transmittance.
- ✓ α : est le coefficient d'absorption du film.
- ✓ d : est l'épaisseur de film.

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par [55]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (\text{II.10})$$

L'absorbance $A(\lambda)$ d'un faisceau lumineux monochromateur d'intensité I_0 , par la loi de Beer-Lambert [55] :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad (\text{II.11})$$

II.4.2.1.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach

- **Énergie de la Bande interdite E_g**

L'énergie du gap optique est l'une des caractéristiques fondamentales des matériaux optiques. La mesure de l'énergie du gap dépend non seulement du matériau, mais également de ses caractéristiques et stœchiométrie. L'énergie limitée au maximum le plus haut de la bande de valence et le minimum le plus bas de la bande de conduction est appelé énergie de bande interdite E_g . Par détermination des valeurs du coefficient d'absorption, la valeur E_g peut être évaluée par le test de Tauc formule [7].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.12})$$

Où A est une constante qui ne correspond pas à l'énergie des photons, α est le Coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie des photons et n est un indice qui indique l'optique mécanisme d'absorption et il est équivalent à 3, 2, 3/2 et 1/2 lorsque la transition est indirecte interdit, indirect autorisé, direct interdit et direct autorisé, respectivement. La bande interdite directe a été évaluée en extrapolant la partie droite $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ à l'axe de l'énergie au coefficient d'absorption nul ($\alpha = 0$) figure II.13 [7].

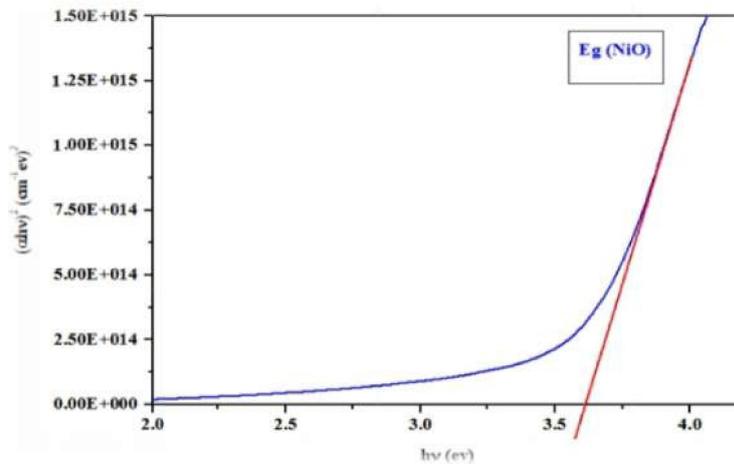


Figure II.13. Détermination du gap d'énergie de une couche mince de NiO [56].

- **Énergie de d'Urbach (E_U)**

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

$$(\alpha h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U) \quad (\text{II.13})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_U [43] :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + h\nu/E_U \quad (\text{II.14})$$

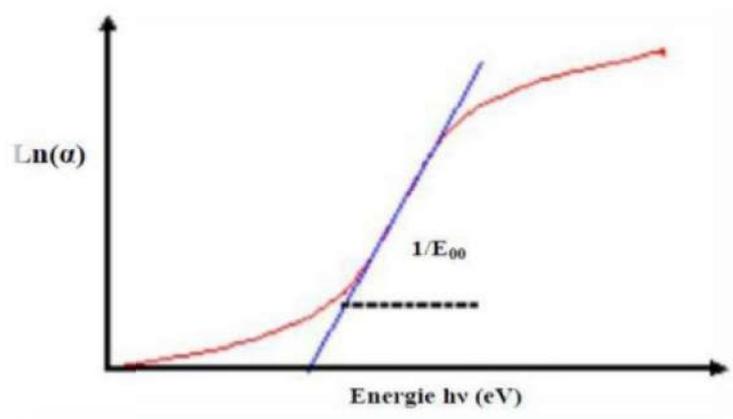


Figure II.14. Détermination d'énergie d'Urbach de la couche [43].

II.4.3. Caractérisation électrique

Nous allons mesurer la résistivité électrique qui représente l'inverse de la conductivité, par des mesures ohmique. La résistance surfacique R_s est mesuré en appliquant la méthode quatre points La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donné par:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.15})$$

Où:

ρ : La résistivité de la couche et d l'épaisseur.

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

D'après la relation II.14, nous avons la formule II.15 pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [58]:

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \quad (\text{II.16})$$

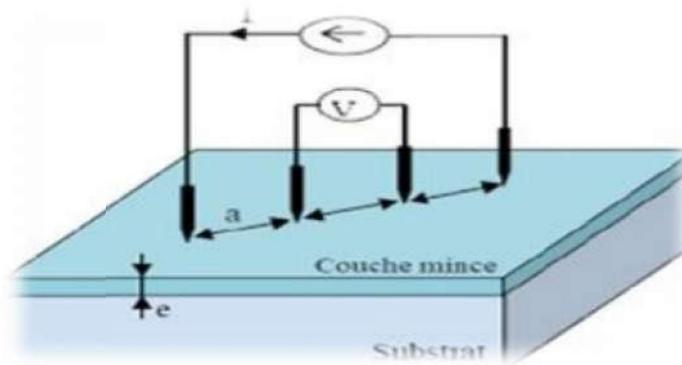


Figure II.15. Méthode de quatre pointes [58].



Figure II.16. Dispositif à quatre pointes d'université de Biskra.

Chapitre III

Résultats et Discussion

II.1. Introduction

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 cuivre et la discussion.

III.2. Caractérisation structurelles

III.2.1. Caractérisation DRX

Les diffractogrammes des rayons X des couches minces d'oxyde de nickel pure et dopé cuivre à différents pourcentage (0% .2, 5%. 5%.7, 5%.10%), élaborées à une température de 380 °C pour une concentration du précurseur de 0,2 mol/L sont illustrés dans la figure III.1.

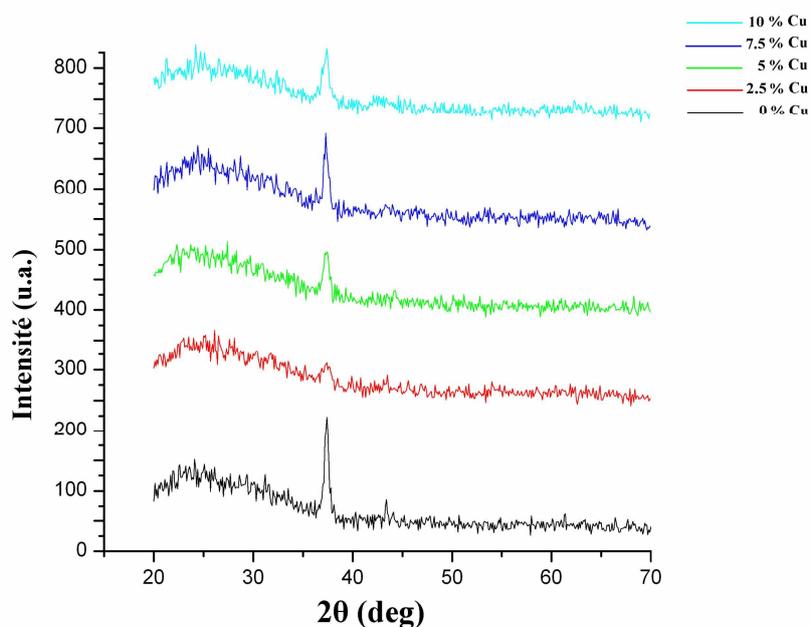


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X des couches minces de NiO pur et dopé Cu.

Les diffractogrammes obtenus présentent un pic de diffraction à $2\theta = 37,4030^\circ$ pour l'orientation (111). La présence de pic indique que les couches sont de nature cristalline avec une structure cristalline cubique. ce qui est en accord avec les résultats trouvés par R.Noui et al. [56] Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de la carte (*JCPDS N° 47-1049*), figure III.2

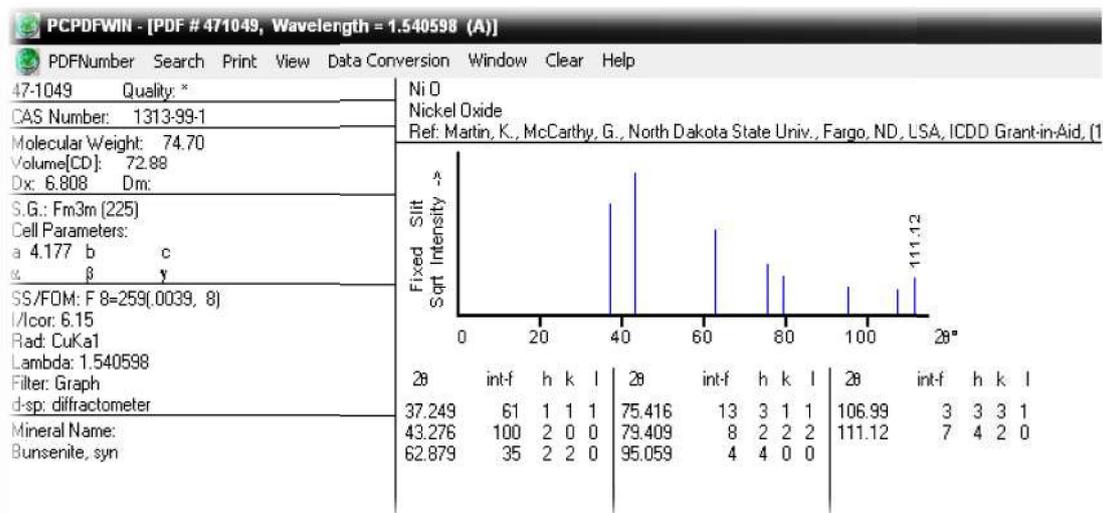


Figure III.2. Fiche JCPDSN ° 47-1049 relative à l'oxyde de nickel.

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.

Cu %	2θ(°)	Hkl	β	D (nm)	ε	δ (nm ⁻¹)
0	37.4030	111	0.007213	19.2230	0.3165	0.0027
2.5	37.3504	111	0.005026	27.5877	0.2209	0.0013
5	37.4907	111	0.015079	9.1953	0.6603	0.01182
7.5	37.2502	111	0.012566	11.0342	0.5538	0.00821
10	37.5983	111	0.010053	13.8582	0.4388	0.00520

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 nm⁻¹.
- ✓ ε : La déformation.

III.2.2. la taille moyenne des grains

Il a été observé, dans la figure III.3 que la taille de cristallite pour les couches augmente avec l'augmentation du pourcentage de cuivre de 0 – 2,5 % pour atteindre une valeur maximale de 28,42 nm, puis elle diminue jusqu'à 7,49 nm pour le pourcentage de cuivre de 5 %, puis elle augmente vers 13,27 nm pour le pourcentage 10 %.

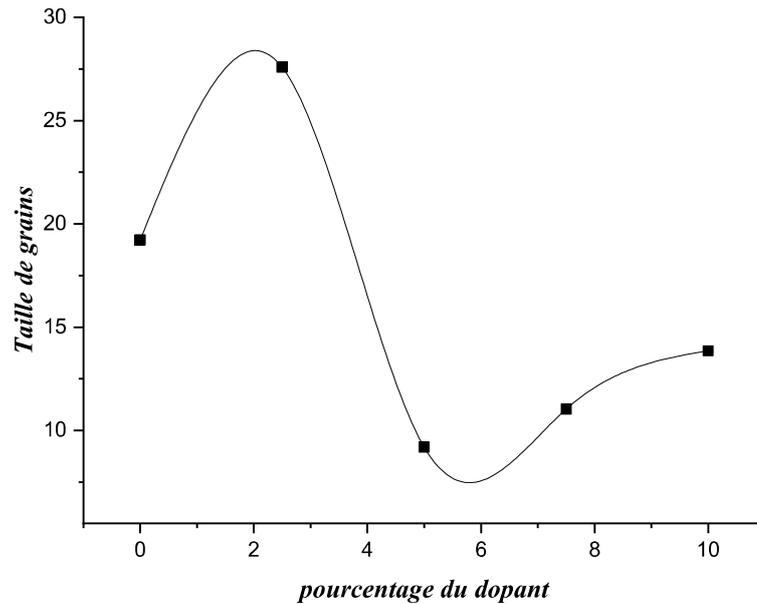


Figure III.3. Taille des grains des couches minces d'oxyde de nickel pur et dopé cuivre.

III.2.3. La déformation et la dislocation

Comme le montre les figures III.4. et III.5. les variations de la déformation et de la densité de dislocation sont inversement proportionnelles à la taille de grains.

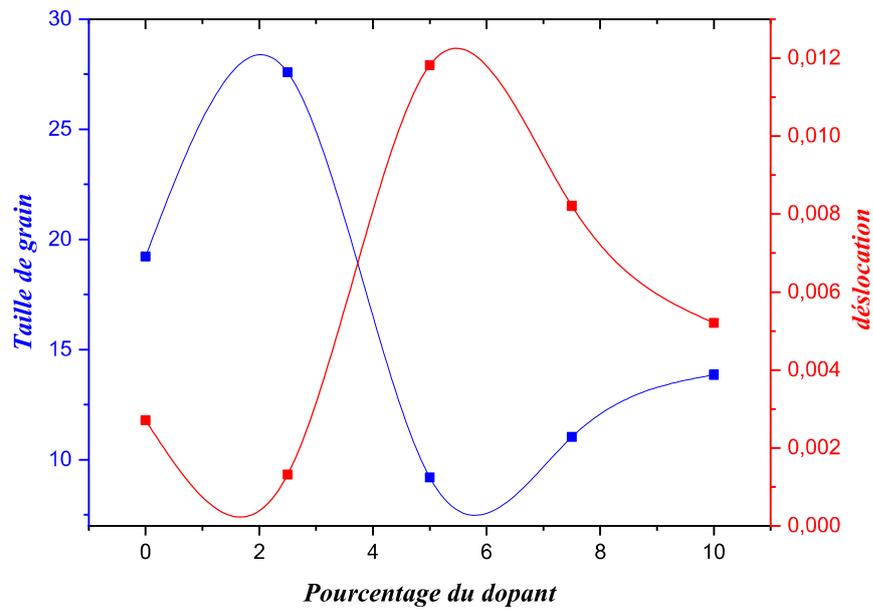


Figure III.4. Les variations de la taille de grains et de la densité de dislocation en fonction du pourcentage du dopant.

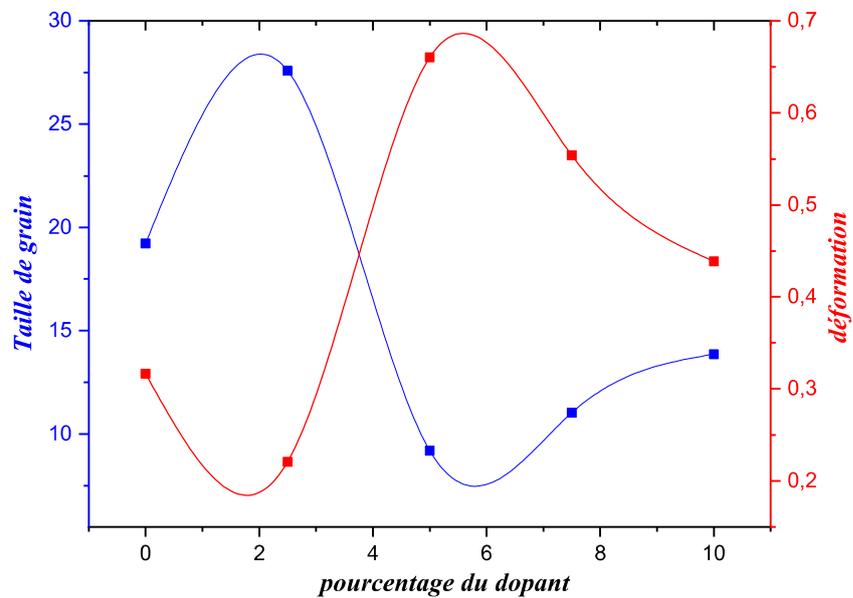


Figure III.5. Les variations de la taille de grains et de la déformation en fonction du pourcentage du dopant.

III.3. Propriétés Optiques :

III.3.1. La transmittance :

Les spectres de transmission de nos échantillons de NiO dopée Cu sont montrés dans la figure III.6 dans la gamme de longueur d'onde 300-1100 nm.

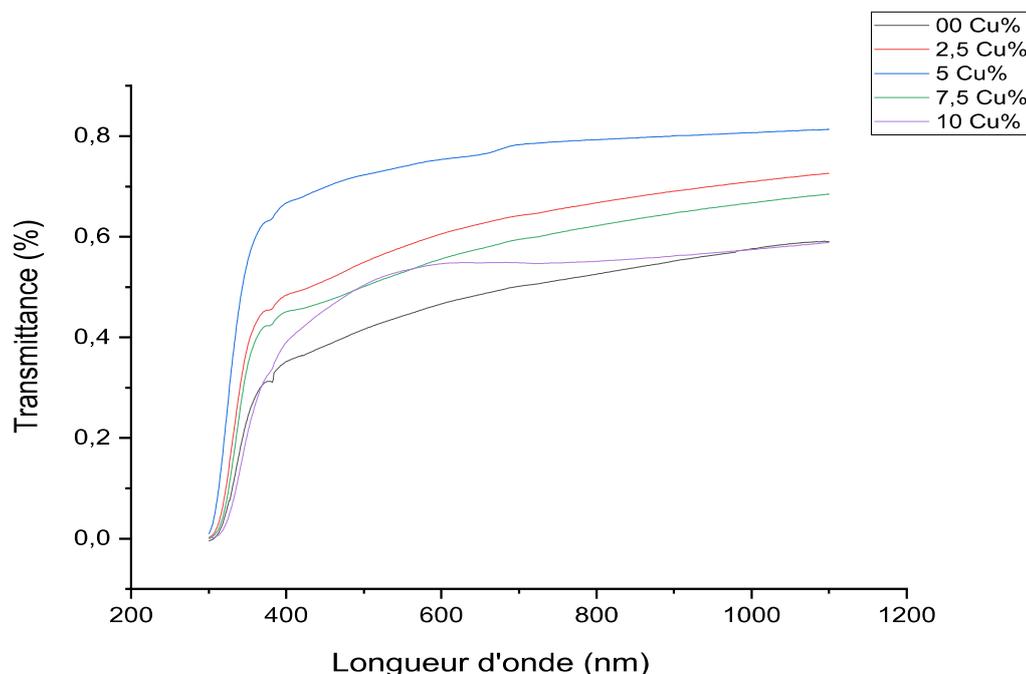
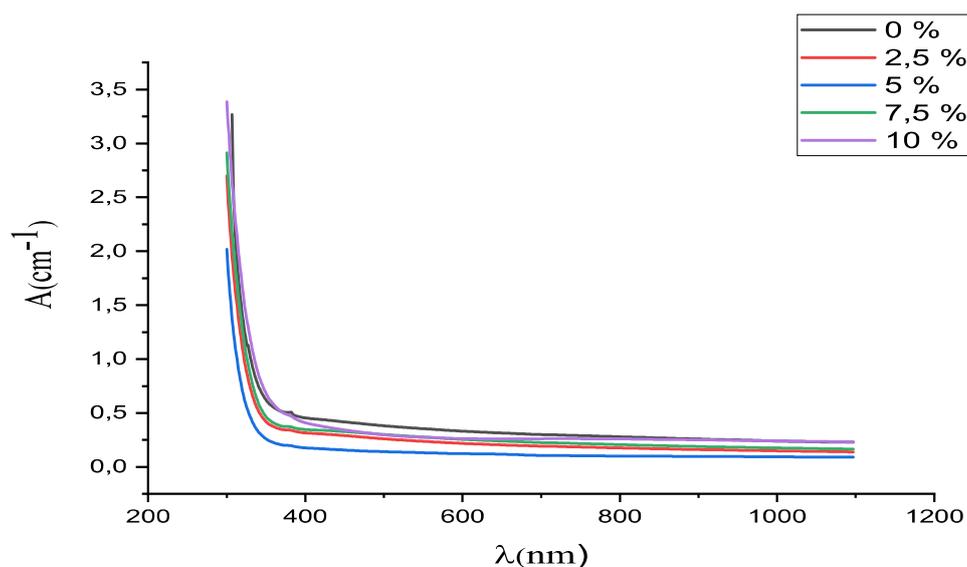


Figure III.6. Les spectres de transmission de nos échantillons de NiO dopée Cu.

Ces spectres sont composés de deux parties, Une région où il existe une forte absorption (domaine UV), cette absorption est dû à la transition inter bande et Une région où la transmittance varie de 50 à 80 % (domaine visible et IR). Comme on remarque que l'échantillon dopé à 5 % est celui qui a une grande transmittance 80 % (domaine visible et IR).

III.3.2. L'absorbance A

La figure III.7 montre les spectres d'absorption de NiO à différentes concentrations de Cu.



La figure III.7. Les spectres d'absorption de NiO dopé de Cu.

On remarque une forte absorbance dans la région dans le domaine visible et une faible absorbance située entre le domaine visible et infrarouge. On constate que l'absorbance diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Cu.

III.3.3. La réflexion R

Les courbes de réflexion des échantillons de NiO dopé Cu sont illustrées dans la figure III.8. L'expression de R est donnée par la relation III.1 [59].

$$T+A+R=1 \rightarrow R=1-T-A \quad (\text{III.1})$$

On observe que la réflectance varie entre 0,1 et 0,2 dans le domaine visible. On remarque que le dopant diminue la réflectance et la valeur la plus faible est pour le dopant à 5 % ce qui prouve la grande transmittance de l'oxyde de nickel dopé dans ce domaine.

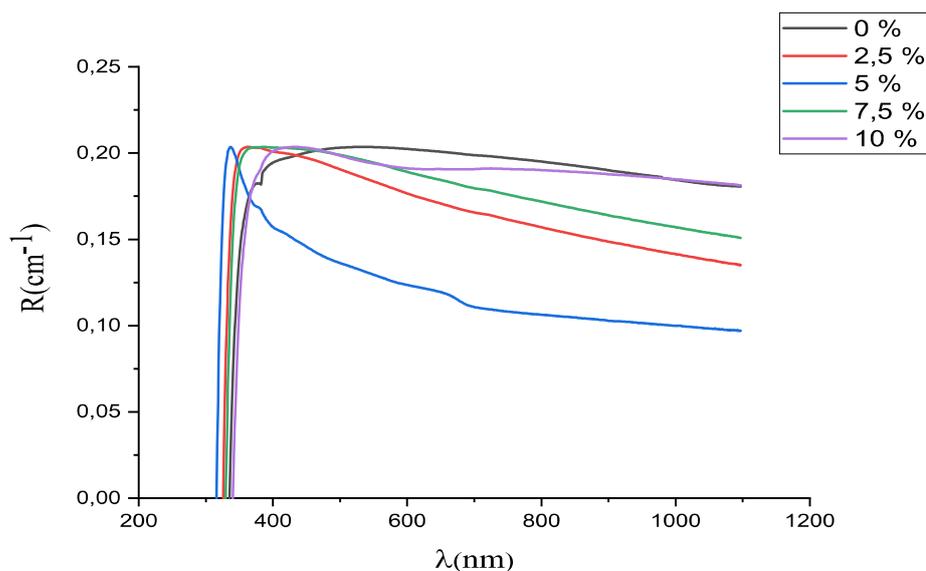


Figure III.8. Spectre de réflexion optique des couches NiO en fonction de la longueur d'onde

III.3.4. Détermination de l'énergie de gap E_g

Pour avoir plus d'informations sur la structure électronique de notre couche. On peut estimer que les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction sont données par les formules suivantes (Equation III.2) [60]:

$$A = \alpha t = -\text{Log}T$$

$$(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (\text{III.2})$$

- ✓ A : est l'absorbance de la couche.
- ✓ t : est l'épaisseur de la couche.
- ✓ T : est la transmission de la couche.
- ✓ C : est une constante.
- ✓ E_g : est le gap optique exprimé en eV .
- ✓ $h\nu$: est l'énergie d'un photon en eV .

En traçant le produit $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ figure III.9. et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(Ah\nu)^2 = 0$ [60].

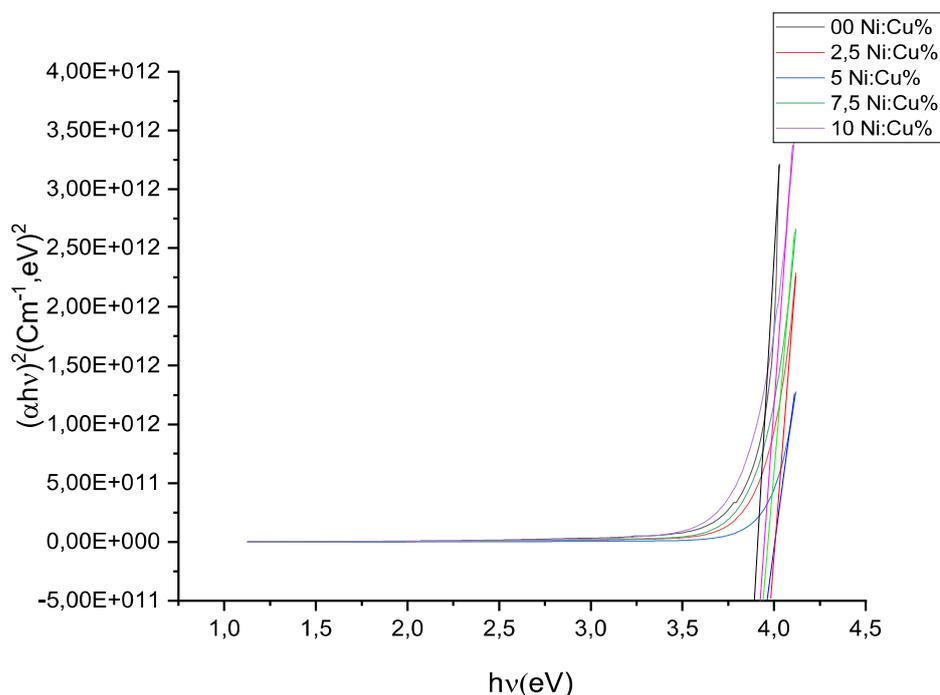


Figure III.9. Changements de courbe $(\alpha h \nu)^2$ en termes de $h\nu$ de couche mince NiO : Cu

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

$C_0\%$	00	2,5	5	7,5	10
$E_g(\text{eV})$	3,93	3,98	3,95	3,90	3,88

Le tableau III.2 montre que les valeurs de l'énergie du gap obtenues sont comprises entre 3,88 et 3,98 eV. La valeur la plus petite est obtenue pour l'échantillon dopé à 10 %.

La diminution de cette valeur pour des taux de dopant élevés est expliqué par le fait 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 10 %, car elles ont la valeur la plus faible du gap énergétique $E_g = 3,88 \text{ eV}$.

III.2.5. Détermination de l'énergie d'Urbach E_u

L'énergie d'Urbach (E_u) donne la largeur des queues des états localisés dans la bande interdite optique, la queue d'Urbach des films peut être évaluée à l'aide de la relation suivant [61]:

$$A = A_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{III. 3})$$

Ou :

- ✓ A : L'absorbance.
- ✓ A_0 : est une constante.
- ✓ $h\nu$: est l'énergie du photon.
- ✓ E_u : peut être déterminé à partir du graphique de $\ln(A)$ en fonction de $h\nu$.

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

C_0 %	00	2,5	5	7,5	10
E_u (meV)	322,13	289,66	263,54	306,74	352,57

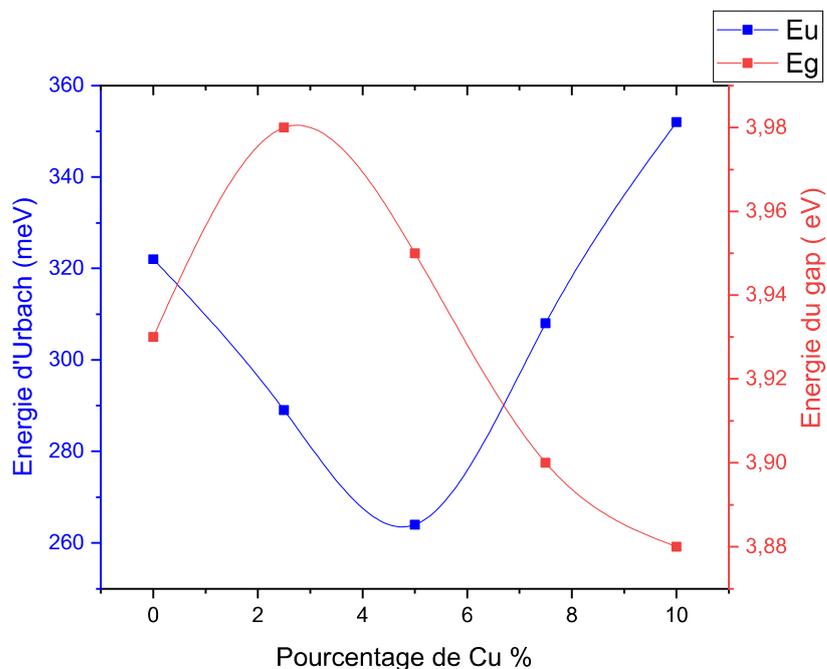


Figure III.10. Comparaison entre les valeurs des gaps optiques et celles d'énergie d'Urbach des couches minces (NiO) en fonction de pourcentages du dopant.

La figure III.10 représente une comparaison entre les variations du gap optique et d'énergie d'Urbach des couches minces d'oxyde de nickel en fonction du pourcentage du dopant. Nous remarquons que les deux paramètres varient inversement.

III.3. Caractérisation électrique:

III.3.1. La résistance et la conductivité:

Nous avons utilisé la méthode à quatre pointes pour les mesures de la résistance R_s , ainsi que l'extraction des valeurs de résistivité et de conductivité. R_s est calculée en utilisant la relation III.4 [76]

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (\text{III.4})$$

Où:

I : Le courant appliqué entre les deux sondes externes.

V : La différence de potentiel mesurée entre les deux sondes internes.

R_s : la résistance de la couche.

Les valeurs obtenues sont montrées dans le tableau III.9.

Tableau III.4. Les valeurs de résistance et l'épaisseur et conductivité pour NiO.

Cu %	$R_s (\Omega) 10^6$	$d (nm)$	$\rho (\Omega cm)$	$\sigma (\Omega cm)^{-1} 10^{-3}$
0	249,15	275,78	6871,141	0,146
2,5	319,53	207,91	6643,348	0,151
5	1835,60	161,53	29650,44	3,373
7,5	1019,78	226,84	23132,68	4,323
10	1529671	254,29	388980,0	25,708

On peut observer que la plus grande valeur de la conductivité électrique est celle de la couche d'oxyde de nickel dopée avec un pourcentage de cuivre de 10 %, comme le montre la figure III.11

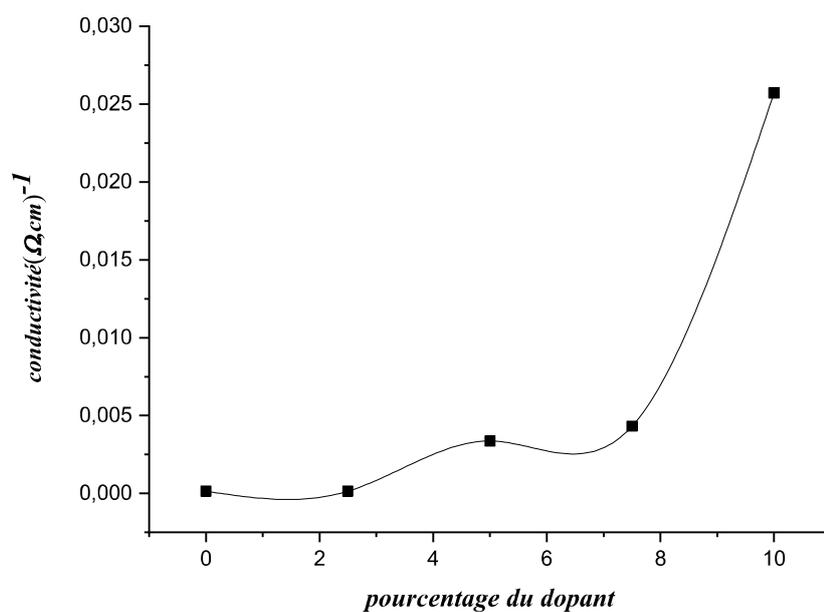


Figure III.11. La variation de la conductivité en fonction du pourcentage de dopage.

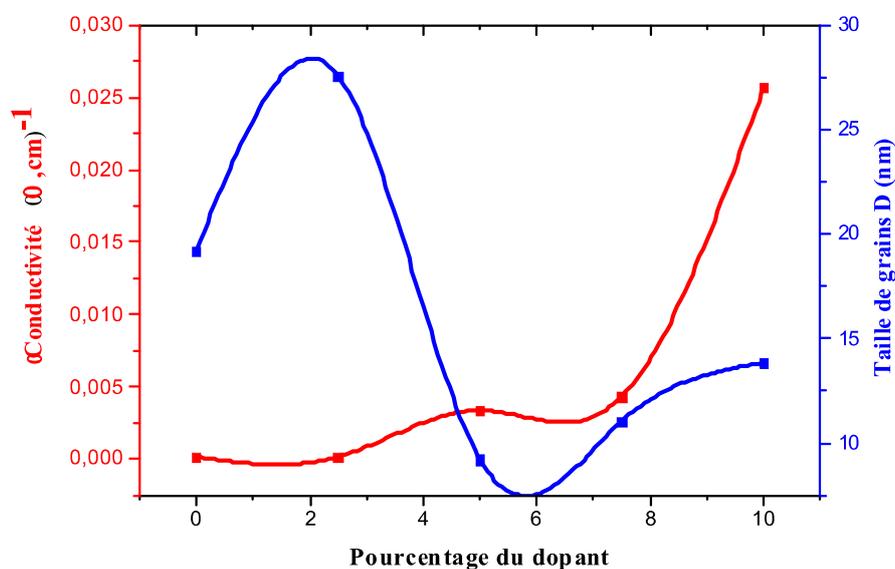


Figure III.12. La variation de la conductivité et de la taille de grain en fonction du pourcentage de dopant.

L'augmentation de la conductivité électrique est probablement due à la substitution des atomes de nickel par des atomes de cuivre dans le réseau cristallin.

La figure III.12 montre que la conductivité augmente lorsque la taille de grain diminue et elle atteint une valeur de $25,708 \cdot 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour le dopage avec 10 %.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons préparés et caractérisé des échantillons des couches minces d'oxyde de nickel, qui ont été dopé à différents pourcentages de cuivre (0 %, 2,5%, 5 %, 7,5 %, 10 %), où nous avons déposées ces couches sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage de l'oxyde de nickel par le cuivre 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.

L'analyse par diffraction de rayons X a montré que les couches minces déposées de NiO pur et dopé présentent une structure cubique. Les cristallites de ces couches adoptent une orientation préférentielle suivant la direction (111) avec les pics apparaissent à $2\theta = 37,4030^\circ$.

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 80 % 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 3,87 eV et 3,955 eV et la plus petite valeur qui est 3,87 eV, a été trouvée pour le dopage à 5%. L'énergie d'Urbach varie inversement à celle du gap, elle est comprise entre 263,54 meV et 352,57 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 10 % cuivre, elle est de l'ordre de $0,025708 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Conclusion générale

D'après ces résultats on peut dire que le dopage de l'oxyde de nickel par le cuivre à 5 % a nettement amélioré ses propriétés structurales et optiques par contre les propriétés électriques sont meilleures pour les oxydes de nickel dopés à 10 % cuivre.

Références

- [1] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, DV. Morgan, «Basic materials physics of transparent conducting oxides», RM. Perks, 19, 2004, 2995-3002.
- [2] M. Bourahla, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel», Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara - Boumerdès, 2017.
- [3] C.G. Granqvist, A. Hultaker, «Transparent and conducting ITO films: new developments and applications», Thin Solid Films, 411 1, 2002, 1-5.
- [4] H. Wang, Guoguang Wu, X.P. Cai, Y. Zhao, Z.F. Shi, J. Wang, X.C. Xia, X. Dong, B.L. Zhang, Y. Ma, G.T. Du, «Effect of growth temperature on structure and optical characters of NiO films fabricated by PA-MOCVD», Vacuum 86, 2012,2044-2047.
- [5] M. Yang, P.Haifeng, Q. Zhou, Q. Zhang, «Transparent p-type conducting K-doped NiO films deposited by pulsed plasma deposition»,Thin Solid Films, 520 ,2012, 5884–5888 .
- [6] A. Loukil, A. Boukhachem , M. Ben Amor, M. Ghamnia, K. Raouadi «Effects of potassium incorporation on the structural, optical, vibrational and electrical properties of NiO sprayed thin films for p-type optical windows»,Ceramics International 42, 2016, 8274–8289.
- [7] S. Benhamida, « Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse », Université Mohamed Khider - Biskra, 2018.
- [8] S. Boulmalh , «Elaboration et caractérisation un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse», Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri - Constantine, 2015.
- [9] M. Amara Saâd, «Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications», thèse de doctorat En Sciences, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1, 2015.
- [10] A. Khan, «Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu₂O) par MOCVD comme couche

Références

mince d'oxyde transparent conducteur de type P», Thèse Pour obtenir le grade de Docteur, Université - Grenoble, 2011.

[11] ع.دقة.امصباحي. « تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكل المطعم بالحديد » .مذكرة ماستر اكاديمي.جامعة الوادي 2017.

[12] ا.زيد عبد « دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية » .رسالة ماجستير.جامعة ديالى.العراق 2012.

[13] H. Benzarouk «Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO) », thèse de Magister, Université de Annaba, (2008).

[14] T. Abdelaziz « optimisations des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bac-substrat) des films minces de ZnO par spray ». Mémoire de Magister ,Université -Biskra, 2013.

[15] S. Gattal « Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ », Mémoire de Master, Université - Tébessa, 2016.

[16] Kh. Benchiha «Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray », Mémoire de Magister, Université - Biskra,2013.

[17] L. Maëva « Etude de phases delafossite CuFe_{1-x} Cr_xO₂ : vers de nouveaux TCO de type P », thèse de doctorat, Université – Toulouse 2010.

[18] J. Garnier « Elaboration de conches minces Donydes transparents et conducteurs par spray CVD Assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque », thèse doctorat. L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.

[19] S. Kasmiouri « Elaboration par spin coating et caractérisation des couches minces de NiO dopé en Zn», Mémoire de Master, Université - Biskra, 2016.

[20] E. Elangovan, K. Ramamurthi, « Applied Surface Science », 249, p 183 196, 2005.

[22] P. Drude, Free Access, «Zur Elektronentheorie der Metalle»,306,3,p.369,1900.

[22] J. François le maréchal, umricar groupe coast , Université - Lyon 2, 2004.

[23] N. Boubrikr, « Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisé comme couche antireflets sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction», Mémoire de Magister, Université de tizi-ouzou, (2013).

Références

- [24] M. Khelkhal , « L'effet de la teneur en cuivre sur les propriétés de film d'oxyde de nickel, mémoire de master», Université de Biskra, (2016).
- [25] M. L.Djeddou, «Influence de la température de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique», Mémoire de Master, Université - Biskra, 2017.
- [26] A. Chovet et P. Masson, «physique des semi-conducteur, cours, Ecole polytechnique», Université - Marseille, 2004,2005.
- [27] J. Meunier, « Mécansime de l'interaction Oxygen-Oxyde de nickel étude de la conduction électronique et des effets thermiques», Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, Français. 1979.
- [28] M. Khelkhal, « L'effet de la teneur en cuivre sur les propriétés de film d'oxyde de nickel», Mémoire de Master, Université - Biskra, 2016.
- [29] N. Bournane ,Ch,Etude de« Comportement a la corrosion des couches minces d'oxyde de nickel» , Mémoire de Master, ENSMM - Annaba, 2016.
- [30] S. Gheurd « caractérisation par calculs ab initio des propriétés physiques de l'oxyde de nickel NiO dopé par Zn », Mémoire de Master, Université - Biskra, 2016.
- [31] Y. Goutel , « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) », Mémoire de Master, Univerité Larbi tébessi - tébessa, 2016.
- [32] 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», Appl. Surf. Sci. 254, 2008, 5814–5821.
- [33] C. Mrabet, M. B. Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk and T. Manoubi, « Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications», Ceramics International, 42 ,2016, 5963–5978.
- [34] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, «Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection», Nanoscale research letters, 10 ,2015, 119.

Références

- [35] J. Desai, S.-K. Min, K.-D. Jung and O.-S. Joo, « Spray pyrolytic synthesis of large area NiOx thin films from aqueous nickel acetate solutions», Applied Surface Science 253, 2006, 1781–1786.
- [36] A. Lenestour, thèse de doctorat, Université -Bordeau , 2006.
- [37] S.Gheurd, « caractérisation par calculs ab initio des propriétés physiques de l'oxyde de nickel NiO dopé par Zn », Mémoire de Master, Université - Biskra, 2016.
- [38] S.maaoui .Mémoire de master Spécialité Physique des Photovoltaïque. Université Med Khider -Biskra.
- [39] D. Royer, E. Dieulesaint, «Ondes élastiques dans les solides, Tome 2, Génération, interaction acousto-optique, applications, Ed», Masson, 1999.
- [40] ن. حمروني، ع. بليلة. «الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير، المطعم بالنحاس» مذكرة ماستر أكاديمي جامعة الوادي 2017.
- [41] B.J.Thompson, «Optical Science And Engineering», These doctorat, Université of Rochester, New yoerk, America, 1964.
- [42] E. Ben Yahia, «Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO», Mémoire de Magister , Université mentouri - Constantine.
- [43] S. Rahmane, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», thèse de doctorat, Uinversié - Biskra, 2008.
- [44] A. Moustaghfir, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Maériaux, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004, Français.
- [45] A. Derbali, «L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches mincesd'oxyde de zinc (ZnO) », Mémoire de Magister en physique, Université - Biskra, 2011.
- [46] A. Mennad, « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications», Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4, Tipaza, 2015, 713 – 719.
- [47] S. Semmari , « L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les

Références

propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université - Biskra, 2012.

[48] Y. Larbah , « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, Mémoire de Magister», Université - Oran, 2011.

[49] S. Chelouche , « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister» , Université .Ferhat Abbas- Setif-, 2012.

[50] A .Bouraiou, « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe_2 par électrodéposition »Thèse Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2009.

[51] S .Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par les procédé spray », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.

[52] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2010.

[53] A. Bouderdabene, « Elaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopé par le chrome (Cr) », Mémoire de Master, Université Mehamed Khider- Biskra, 2018.

[54] A. Hafdallah. « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices», thèses de doctorat, Université des Freres Mentouri-Constantine, 2016.

[55] 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.

[56] R. Noui, « Caractérisation des couches minces de NiO:Cu élaborées par la technique spray pneumatique», Mémoire de Master- Biskra, 2018.

[53] C. Osmane, « L'effet du dopage par le Lanthane (La) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) », Mémoire de Master, Université Mehamed Khider- Biskra, 2017.

Références

- [54] F. Z. Bedia, «Caractérisation et optimisation des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'application dans les énergies renouvelables», thèse de doctorat, Université-Tlemcen, 2015.
- [55] A. Zerig et R. Benamor, « Etude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces», Mémoire de Master, Université - El Oued, 2015.
- [56] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, « Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis», *Journal of Nanomaterials*, 2017 , doi.org/ 10.1155/2017/5204639.
- [57] K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physico chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain», thèse de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra,2013.
- [58] A.Belaoura, « Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO », Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, 2016.
- [59] K. L. Chopra, « Thin Film Phenomena», Mc. Graw-Hill-, New York, 1985.
- [60] J. Tauc, A. Menthe, « States in the gap», *J. Non-Cryst. Solids* 8 (10) (1972) 569–585.
- [61] H. U. Lgwe, O. E. Ekpe and E. I. Ugwu, *J. Applied science* , «Engineering and technology», vol. 2, P. 447, 2010 .

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié des couches minces d'oxyde de nickel dopé à différents pourcentages de cuivre, où nous avons déposées ces couches sur des substrat en verre sous la température (380°C) par technique spray pyrolyse. Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage par du cuivre sur les propriétés structurales, les propriétés optique et les propriétés électrique de l'oxyde de nickel. Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la méthode à quatre points. Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X ont montré que les couches cristallisent dans la structure cubique, les pics apparaissent à $2\theta \approx 37^\circ$ avec une orientation préférentielle selon le plan (111). Les résultats la spectroscopie U-V ont montré que la transmittance est comprise entre 50 et 80 % dans le domaine visible et l'infrarouge et une bande interdite variant entre 3,87- 3,95 eV. 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 10 % cuivre cette conductivité est de $0.0257(\Omega cm)^{-1}$.

Abstract

In this work, we have studied the thin layers for nickel oxide (NiO) with different copper doping (Cu) at 380°C by using spray pyrolysis technique. The aim of this work is to study the influence of copper doping on structural, optical and electrical properties for nickel oxide. To determine the characteristics of these samples we used many techniques, as X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy and four points electrical technique. The pic corresponding to the plan (111) showed the crystalline of the material. The transmittance is in the range of 50% - 80% in the visible and infrared red. The band gap energy is about of 3.87-3.95 eV and the electrical results obtained revealed that the best conductivity is obtained for a nickel dioxide doped with 10 % Cu.

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد النيكل المطعمة بنسب مختلفة من النحاس حيث قمنا بتوضيح هذه الطبقات على مساند من الزجاج تحت درجة حرارة 380 درجة مئوية بواسطة تقنية الرش الهوائي. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير النحاس على الخصائص البنيوية و الضوئية و الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل. لتحديد خصائص هذه العينات استخدمنا العديد من التقنيات, بما في ذلك حيود الأشعة السينية و التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية و الطريقة الكهربائية ذات الأربع أقطاب. اظهرت الأطياف التي تم الحصول عليها عن طريق الأشعة السينية ان بنية الطبقات تتبلور في البنية مكعبة, و تبدو القمم عند 37° 2θ الموافق للمستوى (111) و اظهرت نتائج التحليل الطيفي ان النفاذية تتراوح بين 50 و 80% في المدى المرئي و الأشعة تحت الحمراء و طاقة النطاق الممنوع بين $3,87-3,95 eV$ و النتائج التي تم الحصول عليها بطريقة الأربع أقطاب تكشف ان افضل ناقلية هي التي تم الحصول عليها لطبقة اكسيد النيكل المطعمة ب 10% من النحاس بقيمة $0.0257(\Omega cm)^{-1}$