



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

## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux

Réf. : .....

---

Présenté et soutenu par :  
**HARZELLI Maria**

Le : Samedi 22 juin 2019

### *Elaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopé par le Potassium*

---

#### **Jury :**

Okba Belahssen	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Président
LAKEL Said	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
ARAB Louiza	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018-2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قال تعالى  
قال تعالى

وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله و المؤمنون

صدق الله العظيم  
صدق الله العظيم

# *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 chers oncles et mes tantes pour leur grand amour, leurs aide  
et leurs encouragements et leurs soutiens.*

*.....A mes sœurs Zineb, Salma, Hana, Hiba.*

*.....A toute ma famille.*

*. ...Mon encadreur Said Lakel.*

*...Tous mes chers amis et mes camarades.*

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

# *Remerciement*

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

*Je tiens à remercier vivement à notre encadreur **Said lakel** qui à proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils, son soutient moral et ses dirigé et dirigés de ce mémoire.*

*Je tiens renouvelle mes remerciement qui vont également vers : **BELEHSEN Okba** et **ARAB Louiza**, doucteurs et maitre de conférence A , d'avoir accepter d'être les jury de mon mémoire.*

*Cette mémoire a été réalisée dans laboratoire de Université Mohamed khaidar –Biskra- avec l'aide des membres du laboratoire scientifique et ses superviseurs, je leur adresse mes remerciement ainsi qu'à tous les étudiant du département de science des matériaux.*

*Je n'oublie pas non plus de remercier mes collègues pour ce travail et la douceur de la recherche et de son plaisir.*

*Table des matières*

Dédicace	I
Remerciement	II
Table des matières	III
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	IX
Introduction générale	1

*Chapitre I : Etude et contexte bibliographique sur le dopage de NiO.*

I.1.Introduction.....	4
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	4
I.2.2. Contexte historique des TCO.....	4
I.2.3.Structure des TCO.....	5
I.2.4. Critère de choix des oxydes transparents conducteurs.....	5
I.2.5. Les propriétés des TCO.....	6
I.2.5.1 Les propriétés optiques.....	6
I.2.5.2. Les propriétés électriques.....	7
I.2.6.Les Applications des TCO.....	7
I.2.6.1.Capteurs à gaz.....	8
I.2.6.2. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes.....	8
I.2.6.3. Systèmes optoélectroniques.....	9
I.2.6.4.Cellules solaires.....	9
I.3.Présentation de l'oxyde de nickel (NiO).....	10
I.3.1. L'oxyde de nickel (NiO).....	10
I.3.2. Les propriétés d'oxyde de nickel (NiO).....	11
I.3.2.1.Propriétés structurales de NiO.....	11
I.3.2.2. Propriétés optiques de NiO.....	12
I.3.2.3. Propriétés électriques de NiO.....	13
I.3.2.4. Propriétés magnétiques de NiO.....	14
I.4.Les application de l'oxyde de nickel.....	14

## Table des matières

---

I.5. L'utilisation de NiO à partir de leurs propriétés.....	15
I.5.1. Propriétés magnétiques.....	15
I.5.2. Propriétés optiques.....	15
I.5.3. Propriétés électriques.....	15
I.5.4. Propriétés chimiques.....	15
I.6. Les mécanismes de dopage.....	15
I.6.1 Dopage extrinsèque (substitutionnels).....	15
I.6.2. Dopage intrinsèque.....	15
I.7. Méthode d'élaboration des couches minces .....	16
I.7.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	17
I.7.1.1. Les méthodes en milieu plasma .....	17
I.7.1.2. Les méthodes en milieu vide poussé.....	18
I.7.1.2.1 Ablation laser.....	18
I.7.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	19
I.7.2.1. Les méthodes en phase gazeuse.....	19
I.7.2.2 Les Méthodes en phase liquide (LPD).....	20
I.7.2.2.1. Spray pyrolyse.....	20
I.7.2.2.2. Sol-gel .....	21
I.7.2.2.3. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par sol-gel .....	22
Référence bibliographique.....	24

### *Chapitre II : Procédure et Technique de Caractérisation des couches minces (NiO dopé K)*

II.1 Introduction.....	28
II.2. Méthode expérimentale.....	28
II.2.1 La méthode sol-gel « spin-coating ».....	28
II.2.2. Les étapes principales de la méthode « spin-coating ».....	28
II.3. Procédure expérimentale d'élaboration des couches minces.....	31
II.3.1. Préparation des solution de Nio et Nio dopé K .....	31
II.3.2. Propriétés des éléments utilisés dans le dépôt.....	33
II.3.3. Procédure de nettoyage de substrat.....	34
II.3.4. Les conditions opératoires.....	34
II.3.5. Densification des couches minces.....	35

II.4. Technique caractérisation des couches minces.....	36
II.4.1. Caractérisation structural.....	36
II.4.1.1. Diffraction de rayon X.....	36
II.4.1.1.1. Principe d'analyse.....	37
II.4.1.1.2 Détermination de la Taille de grain.....	38
II.4.2. caractérisation optique.....	39
II.4.2.1. Spectroscopie UV-visible.....	39
II.4.2.1.1. Principe du fonctionnement.....	39
II.4.2.1.2 Mesure des propriétés optiques.....	41
II.4.2.1.2.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	41
II.4.2.1.2.2. Détermination de la largeur de la bande interdit et l'énergie d'Urbach.....	42
II.4.3. Caractérisation électrique.....	44
Référence bibliographique.....	45

***Chapitre II : Résultats et Discussion***

III.1. Introduction.....	48
III.2 Les propriétés structurales des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	48
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	48
III.2.2. Détermination des paramètres structuraux des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	49
III.2.2.1. Détermination de paramètre de maille $a$ (Å).....	49
III.2.2.2. Détermination de la Taille des grains $G$ des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	50
III.2.2.3. Détermination de la déformation des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	51
III.2.2.4. Détermination de la densité dislocation $\delta$ des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	52
III.2.2.5. Détermination des contraintes internes $\sigma$ .....	53
III.3. Résultats des mesures optiques.....	54
III.3.1. La transmittance des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	54
III.3.2. L'Absorbance des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	55
III.3.3. La réflectance des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	57
III.3.4. Détermination du gap optique ( $E_g$ ) des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$ .....	57
III.3.5. Détermination de l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ).....	59
III.4. Caractérisations électriques.....	61
Référence bibliographiques.....	63

# Liste des figures

---

## *Liste des figures*

### *Chapitre I*

<b>Figure I.1</b>	Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO <sub>2</sub> :F de 1.14 $\mu\text{m}$ d'épaisseur.	6
<b>Figure I.2</b>	Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> .	8
<b>Figure I.3</b>	Poudre d'oxyde de nickel.	10
<b>Figure I.4</b>	Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111).	12
<b>Figure I.5</b>	Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO en fonction de la longueur d'onde.	13
<b>Figure I.6</b>	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique "Sputtering.	17
<b>Figure I.7</b>	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	18
<b>Figure I.8</b>	Classification des procédés de dépôt des couches minces.	19
<b>Figure I.9</b>	Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse.	21
<b>Figure I.10</b>	Schéma des procédés de sol-gel.	21
<b>Figure I.11</b>	Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.	23

### *Chapitre II*

<b>Figure II.1</b>	Dépôt de couches minces par spin-coating : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$ représente la vitesse de rotation du substrat.	30
<b>Figure II.2</b>	Principe du dépôt par spin-coating.	31
<b>Figure II.3</b>	Technique de préparation de films mince de peinture (NiO)et	31



## Liste des figures

---

	( K) sphérique.	
<b>Figure II.4</b>	Schéma de la procédure de dépôt des couches minces par spin-coating.	32
<b>Figure II.5</b>	Nitrate de nickel	33
<b>Figure II.6</b>	L'acétate potassium	33
<b>Figure II.7</b>	Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices	36
<b>Figure II.8</b>	Principe de Bragg	37
<b>Figure II.9</b>	Illustration montrant de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X	38
<b>Figure II.10</b>	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	39
<b>Figure II.11</b>	Spectrophotomètre à UV-visible d'université de Biskra	40
<b>Figure II.12</b>	Détermination du gap d'énergie	42
<b>Figure II.13</b>	Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$	44
<b>Figure II.14</b>	Méthodes quatre points	44

## *Chapitre III*

<b>Figure III.1</b>	Les spectres de diffraction de rayons X des couches minces de NiO dopé K.	49
<b>Figure III.2</b>	La variation du paramètre de maille $a(\text{Å})$ en fonction du concentration du dopant K%.	50
<b>Figure III.3</b>	La variation de taille des grains $G(\text{nm})$ en fonction du concentration du dopant K%	51

## Liste des figures

---

<b>Figure III.4</b>	La variation de la déformation $\varepsilon(\%)$ en fonction du concentration du dopant K%.	52
<b>Figure III.5</b>	La variation de la densité des dislocations $\delta$ et de taille des grains G (nm) en fonction du concentration du dopant K(%).	53
<b>Figure III.6</b>	La variation des contraintes et la taille des grains G (nm) en fonction du concentration du dopant K(%).	54
<b>Figure III.7</b>	Spectre de transmittance optique des couches Ni <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> O en fonction du longueur d'onde.	55
<b>Figure III.8</b>	Spectre d'absorbance des couches de Ni <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> O en fonction du longueur d'onde.	56
<b>Figure III.9</b>	Spectre d'absorbance des couches de Ni <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> O en fonction de longueur d'onde en fonction de l'énergie des photons.	56
<b>Figure III.10</b>	Spectre de réflexion des couches minces Ni <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> O en fonction du longueur d'onde.	57
<b>Figure III.11</b>	Variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour détermination du gap d'énergie par l'extrapolation des couches mince Ni <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> O	58
<b>Figure III.12</b>	L'énergie d'Urbach (Eu) des couches minces de Nio dopé par K	60
<b>Figure III.13</b>	Les variations de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration de K.	61
<b>Figure III.14</b>	La variation de Rs on fonction de taux de dopage.	62

## *Liste des Tableaux*

### **Chapitre I**

<b>Tableau I.1</b>	facteur de qualité $\sigma/A$ pour quelques TCO	5
<b>Tableau I.2</b>	Caractéristique cristallographiques principales du NiO	11
<b>Tableau I.3</b>	Quelques propriétés électriques de NiO.	13
<b>Tableau I.4</b>	Les avantages et les inconvénients de PVD et CVD.	19

### **Chapitre II**

<b>Tableau II.1</b>	Masse des produits utilisés pour la préparation.	31
<b>Tableau II.2</b>	Les conditions opératoires de dépôt de $Ni_{1-x}K_xO$	34

### **Chapitre III**

<b>Tableau III.1</b>	Variation des paramètres de la structure des films minces de NiO en fonction du concentration du dopant K%.	50
<b>Tableau III.2</b>	Variation de la densité de dislocation et la tailles des grains en fonction de concentration de potassium %.	52
<b>Tableau III.3</b>	Variation de la densité de dislocation et la tailles des grains en fonction de concentration de potassium %.	54
<b>Tableau III.4</b>	Tableau des valeurs de l'énergie de la bande interdite optique $E_g$ et de l'énergie d'Urbach $E_u$ des couches minces de $Ni_{1-x}K_xO$ en fonction de la concentration de potassium K.	59
<b>Tableau III.5</b>	Tableau des valeurs de l'énergie de la bande interdite optique $E_g$ et de l'énergie d'Urbach $E_u$ des couches minces de $Ni_{1-x}K_xO$ en fonction de la concentration de potassium K	60
<b>Tableau III.6</b>	Variation da la résistance des films de $Ni_{1-x}K_xO$ en fonction du taux de dopage x.	60

## 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] [4-6], c'est un matériau très connu pour leur propriété diélectrique et prometteur sur le plan des applications optoélectroniques [7]. 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 [6].

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 [8].

## Introduction générale

---

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration de couche minces d'oxyde de Nickel dopées au potassium à l'aide de méthode sol-gel (technique spin-coating), puis nous avons passé à la caractérisation de nos couches afin d'étudier l'effet du dopage au potassium K 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 chapitre et conclusion générale.

Dans le premier chapitre, On expose les contexte 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 le procédure expérimentale et la description des différentes étapes d'élaboration des couches minces de NiO dopé K, 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 rassemblé tous les principaux résultats de ce travail.

**Références**

- [1] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan, Basic materials physics of transparent conducting oxides, R.M. 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 de 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) 2044e2047.
- [5] Ming Yang, Haifeng Pu, Qianfei Zhou, Qun 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) Élaboré Par Spray Pyrolyse », Université Mohamed Khider –BISKRA, ( 2018).

# *Chapitre 1*

*Etude et contexte bibliographique  
sur le dopage de NiO dopé au  
potassium.*

## I.1. Introduction

L'élaboration des couches minces par la technique dite « sol-gel » 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(TCOs), 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 sol-gel.

## I.2. Les oxydes transparent conducteurs (TCO)

### I.2.1.Définition d'un matériau TCO

Il existe une famille d'oxyde qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteur (type n ou type p) s'ils possèdent un excès d'électron (trou) dans leur réseau. Cet excès d'électrons (trous) peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes ( les oxydes transparent conducteur) (TCO). Ces TCOs possèdent un gap élevé et son en fait des semi conducteur dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tous proche de la bande de conduction (type n) ou de la bande de valence (type p), voir même à l'intérieur de cette bande pour les TCOs fortement dopés. Cela signifie que la BC (BV) est bien remplie des électrons (trous) à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus le gap élevée des TCO ( $\sim 3-4\text{eV}$ ) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et les rends transparents a la lumière visible [1].

### I.2.2. Context historique des TCO

L'histoire des oxydes transparents conducteurs (TCO) a débutée en 1907, lors de la découverte de l'oxyde de cadunim (Cdo) sous forme de couche mince par KAL BAEDEKER , due à une faible bande interdite, la transparence optique de la couche mince de Cdo est faible empêchant son utilisation dans application pratique l'utilisation pratique des TCOs a commencé lors de la découverte d'oxyde d'indium dopé avec l'étain ( $\text{In}_{203}=\text{Sn}$  ITO) en 1954 par G.Ruppercht.

En 1960, il s'est avéré, que les couches minces de composées binaires tels que Zno,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_{203}$  et leurs alliages sont également de bons TCOs.

Avant 1980, composés ternaires tels que  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_3$  et  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  ont été développés ainsi que des oxydes multi-composé de Zno, Cdo,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_{203}$  la plupart de ces matériaux TCOs sont des semi-conducteurs de type n le type p a été observé.



En 1993 par H.Sato et ses collaborateurs sur NiO dont les porteurs de charges sont les trous de charge positive [2].

### I.2.3. Structure des TCO

Les oxydes transport transparents sont des composés ou binaires trigonométrique, contenant un ou deux élément métalliques, qui sont des semi-conducteurs dégénérés, le niveau de fermi dans l'anneau de partie est égal ou égal à un déficit énergie 3ev, la neutralité de la mobilité dans les limites de  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , en plus de la grande transparence (80%) et le champ visible se rapproche du coefficient de suppression K [3].

### I.2 4. Critère de choix des oxydes transparents conducteurs

Des essais d'évaluation quantitatifs de la qualité d'un TCO ont été proposés sous forme de facteur de qualité Q (ou figure de mérite) qui est défini comme le rapport de la conductivité électrique  $\sigma$  sur l'absorbance optique A.

$$Q = \frac{\sigma}{A} = \{R_1 \ln(T + R)\}^{-1} \quad (\text{I.1})$$

où :

- $R_1$  est la résistance par carré ( $\Omega/\square$ )
- T est la transmission totale dans le visible
- R est la réflectivité totale dans le visible

Le tableau ci-dessous résume quelques facteurs de qualité pour les TCO obtenus par CVD [4].

**Tableau I-1 : facteur de qualité  $\sigma/A$  pour quelques TCO**

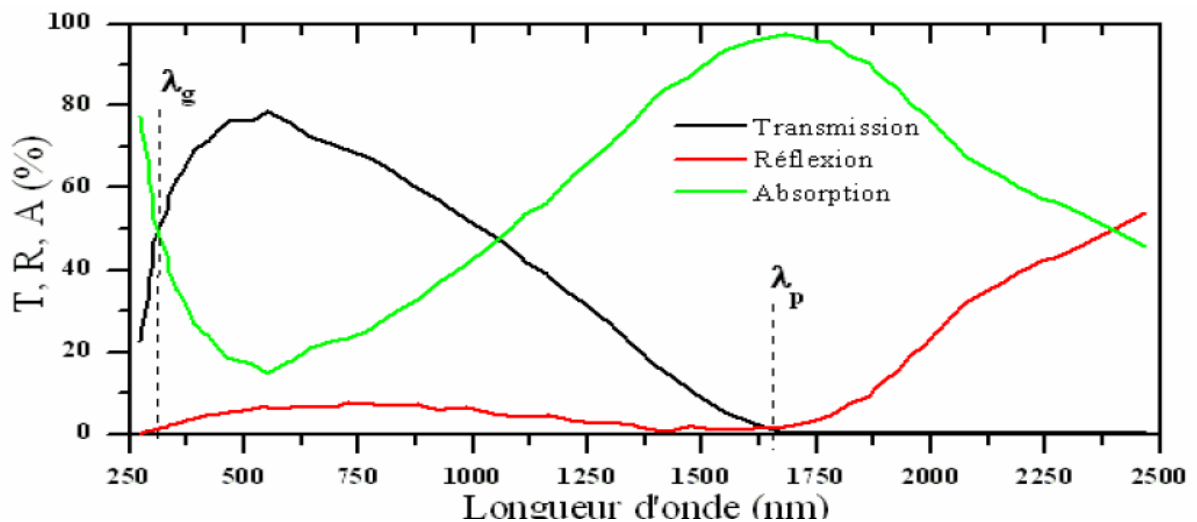
Matériaux	Résistance par Carré ( $\Omega/\square$ )	Absorbance dans le visible : A	Facteur de qualité $Q(\Omega^{-1})$
ZnO : F	5	0.03	7
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	7.2	0.02	7
ZnO : AL	3.8	0.05	5
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn	6	0.04	4
SnO <sub>2</sub> : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO <sub>2</sub> : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.12	0.2

La diversité des TCO et leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels que les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, jouent un rôle clé dans le choix des TCO.

## I.2.5. Les propriétés des TCO

### I.2.5.1 Les 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<sub>2</sub>:F, est représenté à la figure I.8 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan [5]. 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  $\lambda_p$ , qui est due à l'absorption des électrons libres [6].



**Figure I.1.** Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO<sub>2</sub>:F de 1.14 µm d'épaisseur [6].

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.  $\lambda_p$ , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma.

$$\bar{\omega}_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} \quad (\text{I.2})$$

Où :

$c$  : la célérité de la lumière

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [7].

### I.2.5.2. Les propriétés électriques

Les propriétés électrique des oxydes transparent conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles de [8].

- **Conductivité**

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $nV$  en  $\text{cm}^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  (la formule suivante). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.3})$$

- **Résistance de surface**

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique  $R_S$  définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche. Suivant la relation [9].

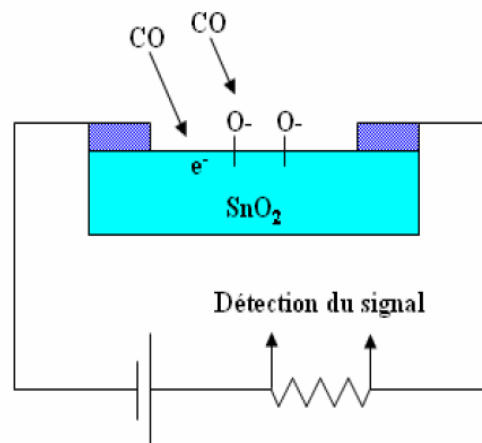
$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.4})$$

### I.2.6. Les Applications des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux [10]

### I.2.6.1. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté à la figure I.2 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre **sensibilité**, **sélectivité** et **stabilité** dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [11].



*Figure I.2 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .*

### I.2.6.2. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres (section I.1.2.b). Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [12].

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électro-chromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électro-chromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électro-chromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub> [13].

### **I.2.6.3. Systèmes optoélectroniques**

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN. Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour **l'électronique transparente**.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO pour construire une LED. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type p, par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible. De nombreuses recherches sont menées sur p-ZnO pour des applications en tant que LED [14]. [15].

### **I.2.6.4. Cellules solaires**

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration  $nV$  : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de  $nV$  dépend du rendement quantique de la couche active.

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [16].

De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

### I.3. Présentation de l'oxyde de nickel (NiO)

#### I.3.1. L'oxyde de nickel (NiO)

L'oxyde de nickel est un composé chimique de formule NiO, il existe dans la nature sous forme d'octaèdres. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus ou moins noire (Figure I.3) [17].



**Figure I.3 :** Poudre d'oxyde de nickel.

Il cristallise dans la structure de type NaCl (cubique à faces centrées), les ions  $\text{Ni}^{+2}$  et  $\text{O}^{-2}$  occupant des sites octaédriques. Il est obtenu par la pyrolyse de composés du nickel divalent comme  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCO}_3$  ou  $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . L'oxyde de nickel est présent dans la nature sous forme bunsénite. Comme c'est le cas pour de nombreux oxydes de métaux divalents, NiO est très fréquemment non-stœchiométrique (le rapport Ni/O est légèrement différent de 1). Rajoutons que c'est un composé vert ou noir [18].

Le NiO possède une grande stabilité chimique et thermodynamique, très résistant à l'oxydation. Il peut être obtenu par différentes méthodes telles que :

- Par oxydation à 200°C du nickel divisé au moyen d'oxyde nitrique.
- Par calcination à l'air vers 1000 °C du nitrate de nickel pur.

- Par calcination, à l'air, dans le vide ou en atmosphère inerte du carbonate, du sulfate simple ou ammoniacal ou d'un oxyde supérieur.
- Par réduction ménagée d'un des oxydes supérieurs par l'hydrogène, l'ammoniac ou l'oxyde de carbone.
- Par la décomposition thermique de Ni(OH) à 400°C pendant 2h.
- A partir de la solution de chlorure de nickel (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) Par la technique de spray pyrolyse.

Récemment, le dépôt de couches minces de NiO a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques intéressantes menant à un grand nombre d'applications technologiques.

### I.3.2. Les propriétés d'oxyde de nickel (NiO)

#### I.3.2.1. Propriétés structurales de NiO

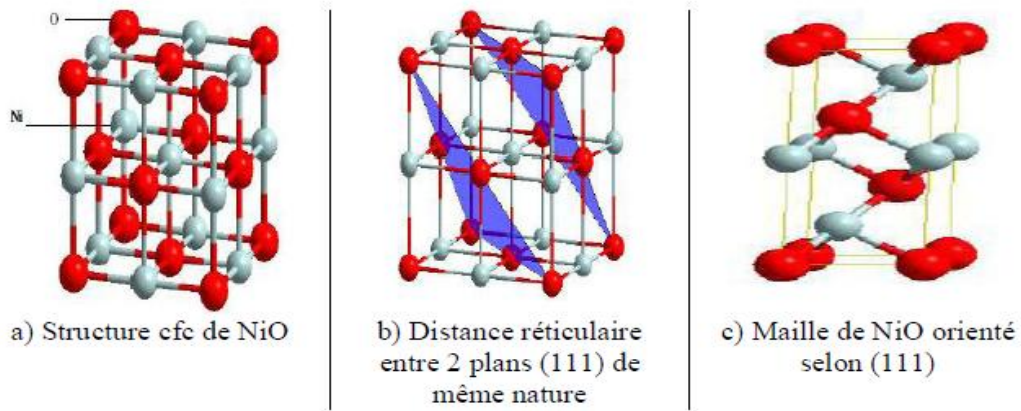
L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl (Rock-Salt). Le paramètre de maille est de 0.417 nm, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique [19].

Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de l'oxyde de nickel (NiO) sont représentées sur la figure I.2 (La fiche ASTM 47-1049) et dans le tableau suivant :

*Tableau I.2 : Caractéristique cristallographiques principales du NiO*

<b>Paramètre de maille (Å<sup>0</sup>)</b>	<b>A=b=c=4.177</b>
<b>Numéro atomique moyen</b>	18
<b>Masse volumique (g/ cm<sup>3</sup>)</b>	6.72
<b>Masse molaire (g/ mol)</b>	74.69
<b>Masse atomique moyenne (g)</b>	27.35
<b>Température de fusion (°C)</b>	1960
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	>2000
<b>Enthalpie de formation à 298 K (Kj / mol d'atomes)</b>	-240
<b>Enthalpie S<sup>0</sup> (JK<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>)</b>	38
<b>Solubilité dans l'eau à 20<sup>0</sup> C (mg /L)</b>	1.1

Le sous-réseau de l'oxygène et le sous-réseau du nickel sont tous les deux cfc comme on peut le voir sur la figure I.4.a. Le plan (100) est un plan mixte, composé de 50 % de Ni et de 50 % d'O et est non-polaire, donc stable.



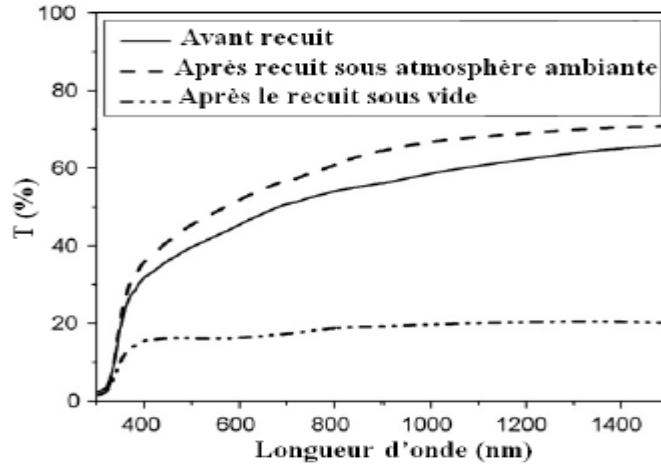
**Figure I.4 :** Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111).

Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire donc instable. Le cristal NiO orienté selon (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués uniquement d'anions d'une part et de cations d'autre part. La distance inter réticulaire est de 0.120 nm entre deux plans de nature différente, et de 0.241 nm, soit le double, entre deux plans de même nature (Figure I.4.b). La cellule correspondant à la face (111) possède une symétrie hexagonale avec pour paramètres de maille :  $a = b = 0.29475$  nm et  $c = 0.72119$  nm (Figure I.4.c). Les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène, deux autres atomes d'oxygènes étant situés à l'intérieur de la cellule. Les milieux des arêtes suivant la direction c sont occupés par des atomes de nickel, deux autres atomes de nickel étant situés à l'intérieur de la cellule. Cette cellule contient trois atomes d'oxygène et trois atomes de nickel [20].

### I. 3. 2.2. 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 La figure I.5, montre la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde incidente pour des couches minces de NiO déposées par la technique de spray pyrolyse à partir de la solution de nitrate de nickel hexahydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (avant et après différents processus de recuit à 425°C) [21].





*Figure I.5 : Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO en fonction de la longueur d'onde.*

### I.3.2.3. Propriétés électriques de NiO

Le NiO est un semi-conducteur du groupe AVI BVIII. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont les suivantes :

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$ ,

Ni :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du nickel constituent la zone de conduction. Le NiO a été sous de vastes enquêtes depuis des décennies en raison de sa structure électronique intéressante, fortement affectée par Ni électrons 3d qui sont localisées dans l'espace, mais étalé sur une large gamme d'énergie en raison de forte répulsion coulombienne entre eux [22].

L'ordre de la conductivité électrique dans l'obscurité pour les échantillons NiO augmente, regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de nickel (NiO). du Le tableau I.3 [23].

*Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques de NiO.*

Type de conductivité	P
Conductivité électrique ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$10^{-6} - 10^{-1}$
Coefficient de Hall ( $\text{cm}^3 / \text{C}$ )	5 – 120
Densité de porteurs de charge ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{17} - 10^{18}$
Mobilité ( $\text{cm}^2 / \text{Vs}$ )	0.1 – 7.6

### I.3.2.4. Propriétés magnétiques de NiO

Dans les semi-conducteurs magnétiques, l'électron de conduction est à la fois porteur de charge et porteur d'un moment magnétique de spin. On conçoit donc que l'état magnétique du système peut influencer la conduction électronique. Selon Goodenough, puisque le spin de l'électron conducteur se conserve au cours d'un transfert et que le principe d'exclusion de Pauli impose que deux électrons appartenant à la même orbitale atomique soient anti-parallèles, le transfert d'un électron de conduction dans l'orbitale d'un cation accepteur ne se produira facilement que si les spins des électrons 3d des cations donneur et accepteur sont parallèles.

Dans certains semi-conducteurs magnétiques, l'ordre magnétique peut donc influencer la localisation des porteurs de charge selon le type de l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les électrons 3d (interaction d'échange s-d). Pour l'oxyde de nickel, les interactions s-d négatives, les spins des électrons 3d des deux sites de conduction voisins sont antiparallèles ( $\theta=\pi$ ). C'est le cas des semi-conducteurs antiferromagnétiques. Ce genre d'interaction conduit à une plus forte localisation des porteurs de charge et donc à des résistivités plus élevées [24].

### I.4. Les applications de l'oxyde de nickel :

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 à combustible.
- Un matériau pour les dispositifs d'affichage électro chromes.
- Une partie de couches de capteurs fonctionnels dans des capteurs chimiques.
- Absorbeur solaire thermique.
- Photo électrolyse.
- Prometteur matériau de stockage d'ions en termes de stabilité cyclique.
- mémoires résistives.
- Les dispositifs électro chromes.
- Magnéto résistifs structures de vanne de spin géantes [25].

## **I.5. 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 :

### **I.5.1. Propriétés magnétiques**

Film pour les dispositifs électrochromique, catalyseur dans les enregistrements magnétiques à haute densité [26]. Magnétorésistances (GMR) [27].

### **I.5.2 Propriétés optiques**

Diode organique pour émettre lumière (OLED) [26].

### **I.5.3. Propriétés électriques**

Cathode à pile, électrodes positives de piles alcalines et dans les composants électroniques et les céramiques, les amortisseurs thermiques [27].

### **I.5.4. Propriétés chimiques**

L'oxyde de nickel sert en émaillerie, en vénerie comme colorant, en synthèse organique comme catalyseur, sonde chimique, sonde à gaz [26].

## **I.6. Les mécanismes de dopage**

L'accroissement de la conductivité en fonction de la température, de la lumière ou des impuretés s'explique par une augmentation du nombre d'électrons de conduction qui transportent le courant électrique. Pour améliorer les propriétés optiques et électriques des couches minces soit de NiO, il est possible de doper ces couches avec deux mécanismes de dopage : (intrinsèque, extrinsèque).

### **I.6.1 Dopage extrinsèque (substitutionnels)**

En créant des lacunes Ni, ou en substituant des atomes de nickel du réseau par des atomes étrangers par exemple avec Li [28]. Leonardo et al [29]. Ont montré que l'incorporation de Li<sup>+</sup> dans le réseau cristallin de NiO former  $Li_x Ni_{1-x} O$ , qui est augmente sa conductivité et donc de limiter la perte ohmique [30].

### **I.6.2. Dopage intrinsèque**

Par l'introduction des atomes d'oxygène en excès en position d'interstitielle, ou par la création des lacunes de nickel. Les défauts majoritaires dans l'oxyde de nickel sont des lacunes cationiques Ni<sup>2+</sup>.

NiO peut s'écrire  $Ni_{1-y}O$ , où  $y$  est l'écart de la stœchiométrie. La formule  $Y$  donne  $y$  en fonction de la température, les atomes d'oxygène en positions interstitielles. Le diagramme de  $Ni_{1-y}O$  en coordonnées  $\log P_{O_2}/T$  dans lequel sont figurés les écarts à la stœchiométrie est représenté à **annexe 3[31]**

$$Y = K \exp\left(\frac{-80 (KJ \text{ mol}^{-1})}{KT}\right), \text{ Pour } P_{O_2} = 1 \text{ atome} \quad (I.5)$$

Ou :

- ✓  $Y$  : L'écart de la stœchiométrie.
- ✓  $K$  : constante de réaction de oxydation.
- ✓  $KJ \text{ mol}$  : unité (Kelvin Joule mole).
- ✓  $R$  : Constante des gaz parfaits (8.3166 joule/K mole)
- ✓  $T$  : Température (K)
- ✓  $P_{O_2}$  : Pression partielle d'oxygène pour laquelle on a un équilibre.
- ✓  $ATM$  : atmosphère.

La conductivité de l'oxyde de nickel augmente avec la température c'est à dire leur comportement semi-conducteur s'interprète par la présence de défauts dans le réseau cristallin. Quand il y a des sites cristallographiques vacants dans ce cas on peut envisager une conduction électrique par saut, un cation ( $Ni^{+2}$ ) passant d'un site occupé à un site vacant produit le déplacement du site vacants, un tel déplacement de charges est plus efficace à température élevée [32].

L'introduction des impuretés dans le réseau cristallin crée des niveaux d'énergie dans le gap et sont soit donneurs ou accepteurs, qui sont responsables au changement des propriétés optiques et électriques. Il y a aussi des défauts linéaires (dislocation) et défauts plans (joints de grains) [33].

### **I.7. Méthode d'élaboration des couches minces :**

Des recherches en laboratoires pour préparer des couches minces (dépôt) ont divisé les méthodes utilisées en deux parties en fonction de la nature scientifiques (physique ou chimique), lorsque la méthode physique comprend le dépôt en phase vapeur (PVD), les méthodes chimiques comprennent les techniques de mise en solution.

Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chimérial Vapeur Déposition), (CVD), et l'épitaxie à chose atomique (Atomic layer Epitaxy ALE), tandis que

les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating, dip-coating. Emploient des solutions comme précurseurs [34].

### I.7.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [35].

#### I.7.1.1. Les méthodes en milieu plasma

La pulvérisation cathodique (« sputtering » en anglais) est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar, sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. Il est aisé de produire des dépôts métalliques par cette technique. Cependant, dans le cas de matériaux diélectriques, donc non conducteurs comme la plupart des oxydes, il y a une difficulté car les ions ne peuvent pas se décharger sur la cathode. Dans ce cas, une parade a été trouvée en interposant une grille omise à un potentiel modulé à haute fréquence, ce qui augmente sensiblement la complexité et le coût du dispositif. Cette technique, appelée « RF – sputtering », est toujours d'actualité [34].

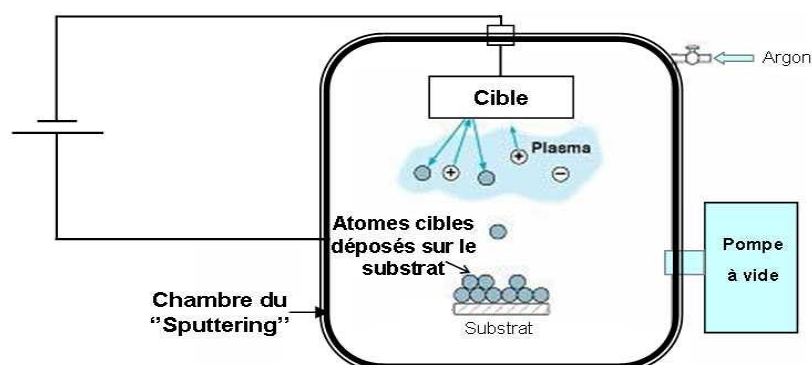


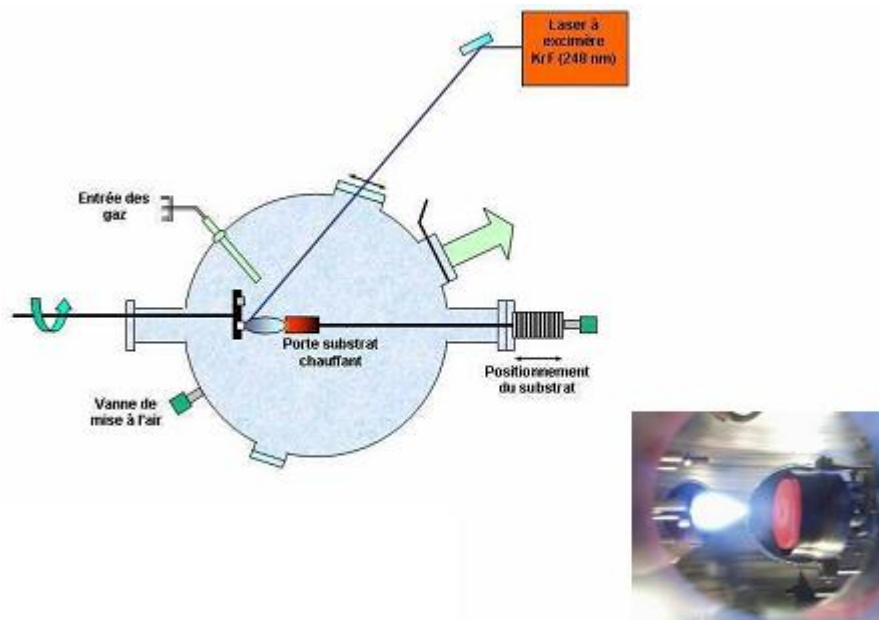
Figure (I.6): Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique "Sputtering".

### I.7.1.2. Les méthodes en milieu vide poussé

#### I.7.1.2.1 Ablation laser

L'ablation laser (PLD, pour « Pulsed Laser Deposition »), la surface du matériau à déposer est chauffée par un faisceau laser pulsé et focalisé. Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un plasma avant d'atteindre le substrat. Cette technique d'à dépôts est largement utilisée pour déposer des matériaux oxydes [34].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique [34].



*Figure (I.7): Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.*

Chaque type de procédé possède des spécificités qui diffèrent de l'autre. Dans le tableau :

Tableau I.4 : Les avantages et les inconvénients de PVD et CVD.

Procède	Avantages	Inconvénients
<b>PVD</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-nombre élevé de matériaux a déposé y compris les matériaux diélectriques.</li> <li>-densité des films élevée.</li> <li>-moins de contamination.</li> <li>-contrôle facile du processus.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-faible vitesse de dépôt.</li> <li>-difficulté du traitement simultané des couches.</li> </ul>
<b>CVD</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-réalisation des dépôts sélectifs.</li> <li>-bonne qualité des couches.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-faible densité</li> <li>-contamination.</li> <li>-difficulté de contrôle du processus</li> </ul>

Suivant on donne les principales différences entre les deux procédés [36].

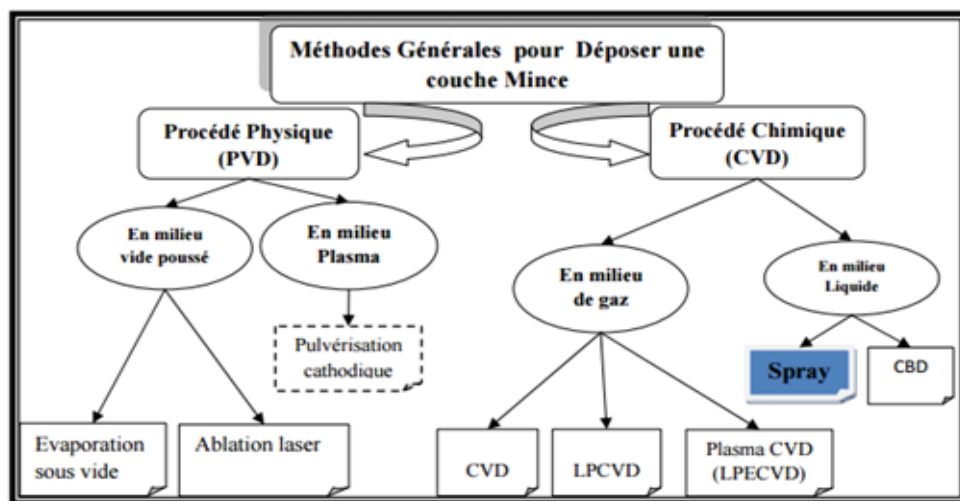


Figure (I.8) : Classification des procédés de dépôt des couches minces [37].

### I.7.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

#### I.7.2.1. Les méthodes en phase gazeuse

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence).

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [Choy]. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- adsorption des réactifs sur la surface.
- réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- désorption des produits secondaires volatils.
- transport et évacuation des produits gazeux.

L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, plusieurs approches ont été développées telles que, l'utilisation de réactifs se décomposant à basse température (Metal Organic CVD-MOCVD), la CVD à basse pression (Low Pressure CVD - LPCVD) ou encore le chauffage très localisé par laser (Laser assisted CVD - LCVD) [35].

### **I.7.2.2 Les Méthodes en phase liquide (LPD)**

Technologie de « Liquide Phase Deposition », on CSD « Chemical Deposition », Des techniques les moins chères, on trouvera des synthèses hydrothermales, les « sprays pyrolyses » et le procédé sol-gel.

#### **I.7.2.2.1. Spray pyrolyse**

Spray pyrolyse est un technique qui permet le dépôt des couches minces conductrice et transparents sur des substrats à la larges surfaces, L'intérêt de cette technique et la simplicité de sa mise en ouvre et son faible cout matériel [38].

Elle procède est un méthode bien adaptée à préparation de couche mince. De quelques dizaines de nanomètre a plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Elle présente de nombreux avantages :

- La rapidité et la simplicité de sa mise œuvre.
- Elle permet utiliser plusieurs produit à la fais, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de haute qualité.
- C'est une technique très peut coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces important dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [39].



La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire(40).

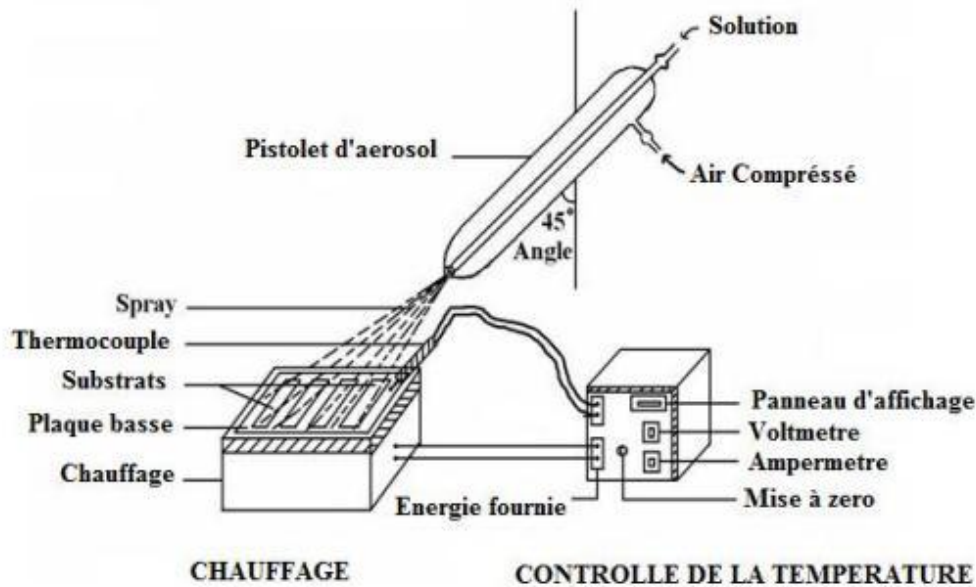
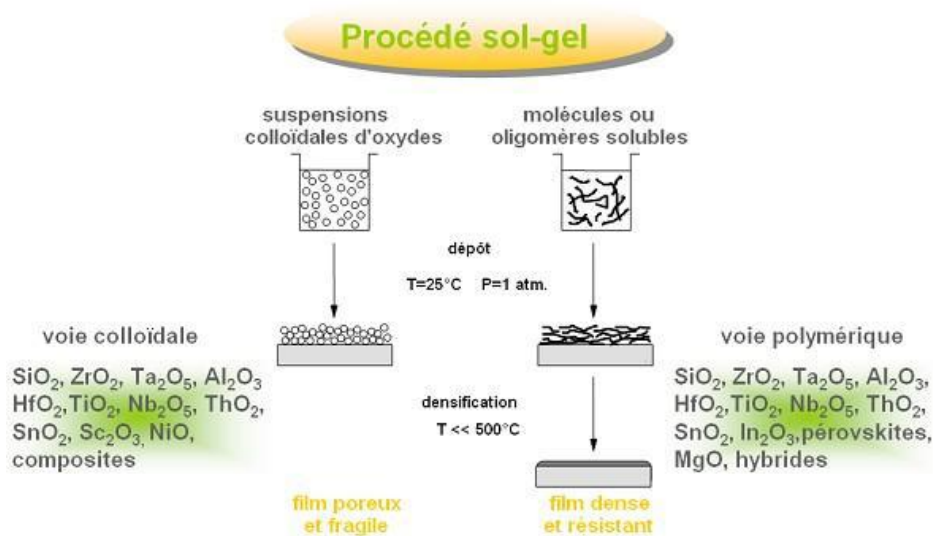


Figure (I.9): Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [41].

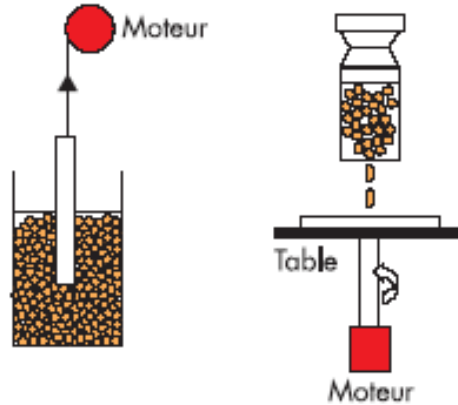
### I.7.2.2.2.Sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques [42].



Figure(I.10) : Schéma des procédés de sol-gel.

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating). Tous deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt centrifuge (spin-coating). Tous deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.



Trempe/retrait      Enduction centrifuge

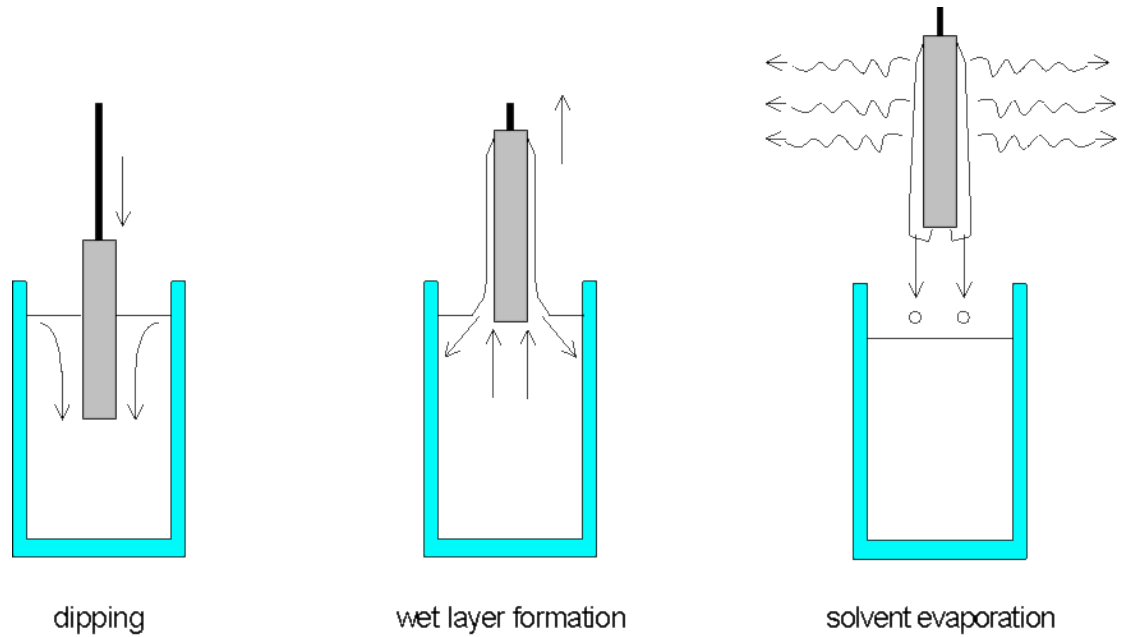
Le sol-gel présente de nombreux avantages possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux température sur des supports sensibles à la chaleur, dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération, et les limites du procédé sol-gel, coût des précurseurs à l'oxydes élevé et maîtrise délicate du procédé et temps de processus long [42].

### I.7.2.2.3. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par sol-gel

Il existe d'autres équipements que le pinceau ou le spray pour peindre avec une solution sol-gel. On réalise le dépôt sur de grandes surfaces par trempage « dip-coating ». Plus l'épaisseur de la couche est importante. Un revêtement sur un petit objet peut également se faire par « spin-coating ». Voir chapitres suivants pour les détails industriels. Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes présentées dans cette section sont les plus utilisées industriellement.

#### ➤ Le dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière [43].



**Figure (I.11) :** Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

➤ **Le spin-coating :**

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm<sup>2</sup>). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure ci-dessous :

- i) le dépôt de la solution
- ii) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support
- iii) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- iv) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [41].

## Références Bibliographique

- [1] Mme kherchaoui née chamrani F-Z, « Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO : Al et ZnO : Al/ TiO<sub>2</sub> », Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdas
- [2] A. Douyar, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme », université Mohamed V-AGDAL –Rabat-,(2013).
- [3] دبة نبيلة - براءة مروة, « تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأوكسيد النيكل (NiO), «مذكرة ماستر أكاديمي , جامعة قاصدي مرباح-ورقلة-, (2017).
- [4] B.Boultaks, « Diffusion et défauts ponctuels dans les semi-conducteurs », Edition Miri, (1977).
- [5] E. Elangovan, K. Ramamurthi, « Applied Surface Science », 249, p 183 196, (2005).
- [6] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,(2009).
- [7] :P. Drude, Ann. Phys. 3, p. 369, (1900).
- [8] F.HIJZI « Etudes des propriétés physique et de transport dans des films d'ITO et de ZnO (dopé ou non ) pour dispositifs optoélectriques organiques » , Thèse de Doctorat , Université de Limoges,(2010).
- [9] E. Savarimuthu, K.C. L\*alithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeviraaja, and M. Jayachandran, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68(7), p. 1380-1389, (2007).
- [10] J.Garnier, « Élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque », Thèse de Doctorat, L'école Nationale supérieure d'Arts et Matiers, (2009).
- [11] I. Stambolova, K. Konstantinov, Lanthanum doped SnO<sub>2</sub> and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity, Materials Chemistry and Physics, 2000, 63, p. 104-108.
- [ 12] C. Jie, G. Xin-shi, Single-laye.r heat mirror films and an improved method for evaluation of its optical and radiative properties in infrared, Solar Energy Materials & Solar Cells, 1998, 55, p. 323-329.
- [13] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these, Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(2), p. 127-156.

- [14] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F.
- [15] Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, *Nature Materials*, 2005, 4(1), p. 42-45.
- [16] Aktaruzzaman, A.F., Sharma, G.L., Malhotra, L.K., Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 198 (1-2), pp. 67-74.1991.
- [17] S. Kemache, « Élaboration et caractérisation de couches minces de  $Ni_{1-x} Zn_x O$  », Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [18] S. Awamat, « Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustibles type SOFC et aux barrières thermiques », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2008).
- [19] A. Bouzoubaa, « Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie- Paris VI (2008).
- [20] C. Minot, Water molecule dissociation at ice/Mg O (1 0 0) interface, *Surf. Sci*, 562 (2004) 237–246.].
- [21] 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.
- [22] O. Bengone, M. Alouani, P. Bl. Ochl, J. Hugel, Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO, *Phys. Review B* 62 (2000) 16392–16401.
- [23] B. Chavillon, « Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant », Thèse de doctorat, Université de Nantes (2011).
- [24] S. Capdeville, « Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres », Thèse de doctorat, Université Toulouse III (2005).
- [25] 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).
- [26] H. Benzarouk «Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par

- pulvérisation chimique (ZnO, NiO) », thèse de magister, Université de Annaba, (2008).
- [27] S. Kasmouri « Elaboration par spin coating et caractérisation des couches minces de NiO dopé en Zn.», mémoire de master, université de Biskra, (2016).
- [28] Y. Berredjam, N. Karst, A. Boulmokh, A. Drici and J.C. Bernède, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 40, 163-167 (2007).
- [29] Leonardo MENDOZA BLANCO, Thèse de doctorat, Université PARIS 6, (2003).
- [30] U.S. Joshi, R. Takahashi, Y. Matsumoto and H. Koinuma, Structure of NiO and Li-doped NiO single crystalline thin layers with atomically flat surface, Thin Solid Films, Volume 486, Issues 1-2, 22 August (2005).
- [31] Yves. Quere, Physique des matériaux, X. école polytechnique.
- [32] Jean. François LE MARÉCHAL, UMR ICAR groupe COAST, Université Lyon 2 (2004).
- [33] C.Giovanar di, A.di Bona, S.Altieri, P.Luches, M.Liberati, F.Rossi, S.V aleri, Structure and morphology of ultrathin NiO layers on Ag(001), Thin Solid Films xx xxx–xxx (2002).
- [34] H. Belkacemi, « Dépôt et caractérisation des couches minces de Zno avec différentes source de Zinc », Mémoire de Master, Université Mohamed khaidar-Biskra,(2011).
- [35] S. Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », Université mentouri constantine, (2010).
- [36] M. MEKHNACH, « Synthèse et étude des Oxydes transparents Conducteurs (TCO) de type (ITO, SnO<sub>2</sub>) destinés à la réalisation des cellules photovoltaïques hybrides ».
- [37] 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 (2016).
- [38] K. Medjnon, « Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,(2009).
- [39] A. BEDIA, « Synthèse et caractérisations des nanostructures D'oxyde de Zinc (ZnO) pour des dispositifs a Applications Biomédicales », these doctorat , université Abou Bakr Belkaid, Telmcen, (2015).
- [40] M. Bourahla, (Elaboration des couches minces d'oxydes transparents non dopées et dopées par voie sol-gel), Mémoire de Magister, Université Mohamed Bougara de Boumardès, (2017).

- [41] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 1, (2003), 45 – 54
- [42] [https:// rescoll.fr](https://rescoll.fr), dossier Technique: Le Procédé Sol-Gel. Centre Technologique.
- [43] [www. certech.be](http://www.certtech.be), cahier Technologique Sol-Gel. p 59.

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons les techniques expérimentaux d'élaboration, parmi les plus utilisés pour obtenir des couches minces de NiO dopé potassium K, en utilisant la technique spin-coating. Nous parlons aussi sur quelques méthodes de caractérisation des couches minces comme (diffraction de rayon X, spectroscopie UV-Visible, Méthode de quatre pointes.).

## II.2.Méthode expérimentale

### II.2.1. La méthode sol-gel « spin-coating »

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm<sup>2</sup>) [1].

La méthode de spin-coating est utilisée pour la fabrication de couches minces inférieures à 1 μ m [2]

### II.2.2. Les étapes principales de la méthode « spin-coating »

Cette technique est réalisée en quatre étapes principales :

#### 1<sup>ère</sup> étape : dépôt de la solution sur le substrat

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat ; ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. La quantité du solution versée sur le substrat est de quelques gouttes, "utilisation "un micro – filtre s'avère parfois nécessaire afin d'éliminer les particules qui sont précipitées dans la solution, et qui pourraient entraîner des défauts dans la couche déposée. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité du sol versé est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière [3].



**2<sup>ème</sup> étape : rotation accélérée du substrat (Spin –up)**

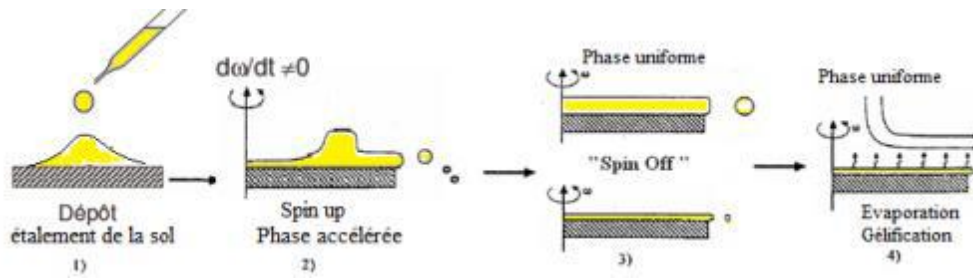
La seconde étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation (typiquement entre 300 et 4000 tr/min). Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Au début la solution s'étale lentement puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat. Lorsque le substrat atteint sa vitesse finale désirée, la couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges [3].

**3<sup>ème</sup> étape : rotation à vitesse constante (Spin- Off)**

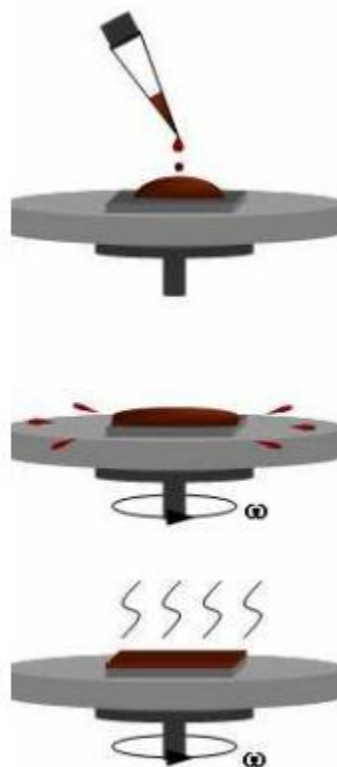
Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement (l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes). Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution en amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité augmente à un niveau où l'écoulement cesse. L'étape de spin- off prend place après environ quelques secondes après de l'étape de « spin –up.» [3].

**4<sup>ème</sup> étape : évaporation**

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante -phase décélééré-, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié. A ce stade, la solution est gelée sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable. Ce comportement a été étudié par Meyerhofer. Il est clair que les étapes 3 et 4 décrivent deux processus qui doivent se produire simultanément (écoulement visqueux et évaporation). L'évaporation peut déjà prendre place en partie lors de ces deux derniers étapes [3].



**Figure (II.1):** Dépôt de couches minces par spin-coating : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat) [4].



**Figure (II.2) :** Principe du dépôt par spin-coating [5].

La technique de dépôt des couches minces de (NiO) et de (K) est peinture sphérique. La méthode de dépôt est placée en plaçant des gouttelettes de la solution préparée au milieu du substrat puis tourné de 2500 t/ min à 30 min.



*Figure (II.3) : Technique de préparation de films mince de peinture (NiO)et ( K) sphérique.*

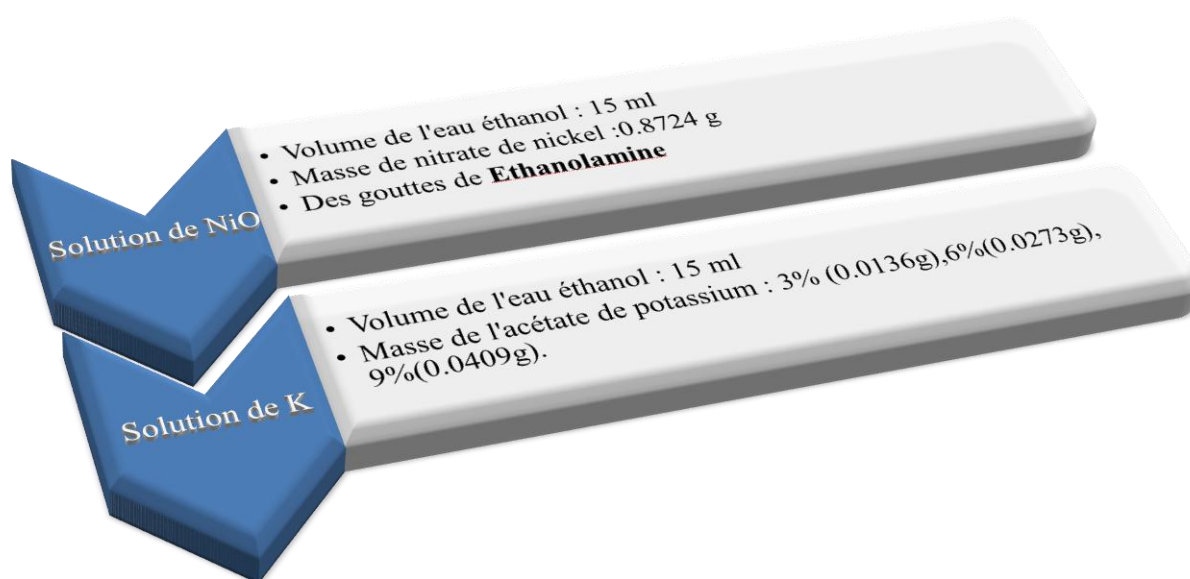
## II.3. Procédure expérimentale d'élaboration des couches minces

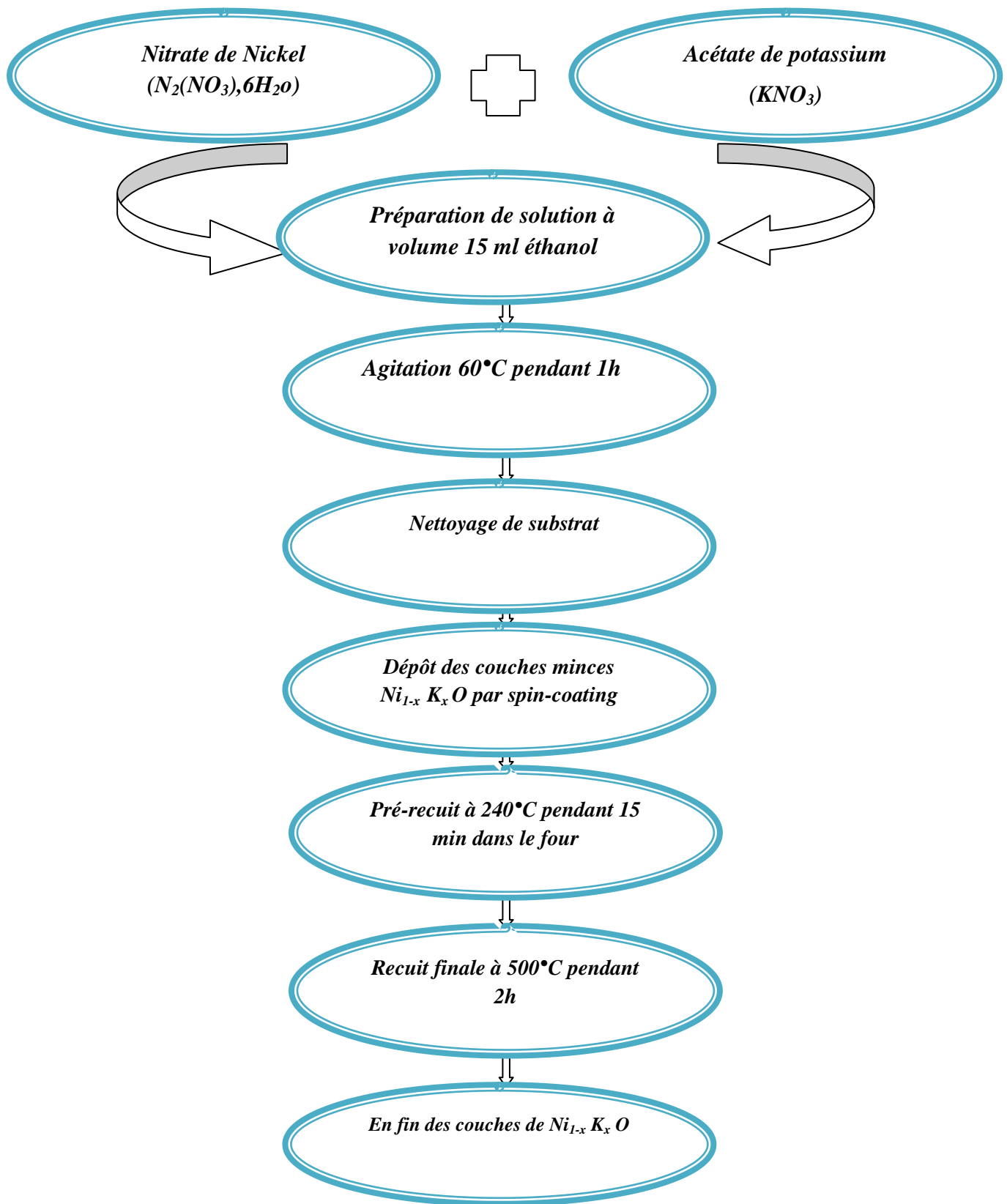
### II.3.1. Préparation des solution de NiO et NiO dopé K

Les solutions des NiO et de NiO dopé K ont été préparées à partir de nitrate de nickel ( $N_2(NiO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) et l'acétate de potassium ( $CH_3CO_2K$ ) dans des volumes d'eau éthanol, puis en ajoutant quelque gouttes de

Les solutions ont été agitées à  $60^\circ C$  pour obtenir des solution très homogènes.

*Tableau(II.1) : Masse des produits utilisés pour la préparation.*





**Figure (II.4) :** Schéma de la procédure de dépôt des couches minces par spin-coating.

## II.3.2. Propriétés des éléments utilisés dans le dépôt

- Propriété de nitrate de nickel

**Apparence :** vert émeraude solide hygroscopique.

**La formule moléculaire :**  $N_2(NiO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

**La masse molaire :** 290.8 g/mol

**État physique :** Solide.

**Densité :** 2.05 g/cm<sup>3</sup>.

**Point de fusion :** 56.7 °C.



*Figure (II.5) : Nitrate de nickel*

- Propriété de l'acétate de potassium

**Apparence :** Poudre blanche déliquescente.

**La formule moléculaire :**  $CH_3CO_2K$

**La masse molaire :** 98.15 g/mol

**État physique :** Solide

**Densité :** 1.57 g/cm<sup>3</sup>

**Point de fusion :** 292 °C.



*Figure (II.6) : L'acétate de potassium*

### II.3.3. Procédure de nettoyage de substrat

Les propriétés et l'état de surface des substrats sont très importants au cours des travaux de l'aboratoire, quelques que soient ses méthodes et ses solutions, a fin d'obtenir des couches minces sans impuretés et d'avoir une bonne structure morphologique, il faut bien nettoyer et préparer le substrat pour se protéger contre les défauts de résistance, dans la ristivité soit dans le rendement.

La préparation du substrat et donc une étape essentielle en les étapes suivants :

- Les substrats sont coupés à l'aides d'un stylo à pointe en diamment.
- Rinsage à l'eau distillé
- Nettoyage à l'éthanol
- Nettoyage à l'acétone
- Rinsage à distillé
- Séchage

### II.3.4. Les conditions opératoires

Les dépôts des couches minces de  $Ni_{1-x}K_xO$ , ont été élaborés par la méthode de sol-gel (spin-coating) la molarité de la solution Nio est 0.2 mol/l . Les films de  $Ni_{1-x}K_xO$  ont été déposés sur des substrats enverre à une vitesse de 2500 t/m. Pour un dépôt de film.

De  $Ni_{1-x}K_xO$  se compose des plusieurs couches déposée est séché par séchoir pendant 15 min, le tableau (II.2) indique les valeurs utilisées.

**Tableau (II.2) : Les conditions opératoires de dépôt de  $Ni_{1-x}k_xO$**

Dépôt	Concentraton de solution (M)	Temps de dépôt (s)	Vitesse déposition (rpm)	Pre-recuit (°c)	Recuit finale (°c)
0	0.2	30	2500	240	500
3	0.2	30	2500	240	500
6	0.2	30	2500	240	500
9	0.2	30	2500	240	500

### II.3.5. Densification des couches minces

Pendant la formation des couches minces dopant sédimentaires nous suivent deux étapes très importantes au cours du processus : La séchage et le recuit, où la méthode de séchage a lieu à des températures comprises entre 200 c -2000c. a fin d'éliminer presque tous les solvants, une fois le processus de séchage terminé, il est suivi d'un processus beaucoup plus important c'est un traitement thermique pour le convertir en film épais.

- **Séchage :**

Le processus de séchage est une étape très importante pour que le substrat produise un matériau de haute qualité, tandis que la sédimentation est une étape importante après le dépôt et avant traitement thermique, où le temps de séchage des couches minces est très court.

- Dans notre laboratoire, nous avons séché des couches minces déposées à différentes vitesses sous 240°C en 15 minutes, cette évaporation coïncide avec l'effondrement de la structure des forces poétiques, entraînant des pressions mécaniques très élevées, ce qui provoque une diminution des pores lors du séchage, et certains peuvent se fermer complètement et après séchage vient le rôle du traitement thermique de tous les composés organiques laissés par la décomposition thermique.

- **Recuit :**

Le recuit élimine tous les groupes organiques d'alkyle (OR) présents dans la solution et l'intensification du matériau. Le processus de recuit est donc une étape nécessaire et importante pour la formation d'un matériau de haute qualité.

- La deuxième caractérisation est la contraction mécaniques apparaissent dans les couches minces déposées, se ferment rapidement au cours du recuit accompagné de la diminution de leur taille.

- Au cours de nos travaux d'élaboration, pour les membranes minces et greffées, nous déposons ces substrats à une température de 500°C. a fin D'éliminer les types de carbone à une température l'oxygène gazeux est injecté dans le four pendant le processus d'incubation.

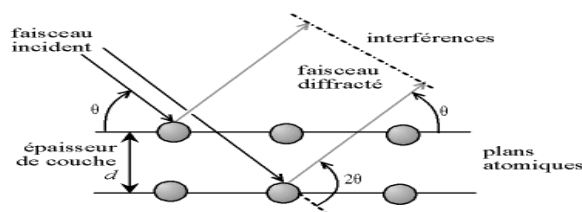
## II.4. Technique de caractérisation des couches minces

### II.4.1. Caractérisation structural

#### II.4.1.1. Diffraction de rayon X

La découverte des rayons X a été faite par wilhem Röntgen en 1895. Ce rayon de caractérisation est souvent utilisé à fin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau, et pouvoir montrer la direction cristallographique préférentielle des grains constituant le matériau [6].

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de réaction Cu K( $\alpha$ ), ayant une longueur d'onde de 1.5418 Å, 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 constructrices.

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  $\theta$ ) et leurs intensités relatives [7].

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

- RIGAKU MENU- SLEX 600, les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK, ayant une longueur d'onde de 1.541838 Å, 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 :

- Identification de phases (amorphes et cristallisées)
- Identification de textures/contraintes
- Taille de cristallites
- Suivi de cristallisation in situ [8].

Nous allons utiliser les spectres DRX des échantillons pour calculer :

a) La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  :

On calcule la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  à partir de la forme de Bragg [6]:

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

- ✓  $\theta$  : 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.
- ✓  $\lambda$  : la longueur d'onde de rayon X.
- ✓  $n$  : nombre entier appelé ordre de diffraction [9].

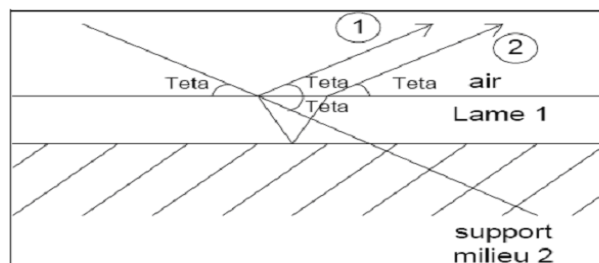


Figure (II.8) : Principe de Bragg [10].

**b) Les paramètres de maille :**

La distance inter réticulaire  $d$  (h k l) est donné d'après la loi de Bragg par la formule suivant :

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

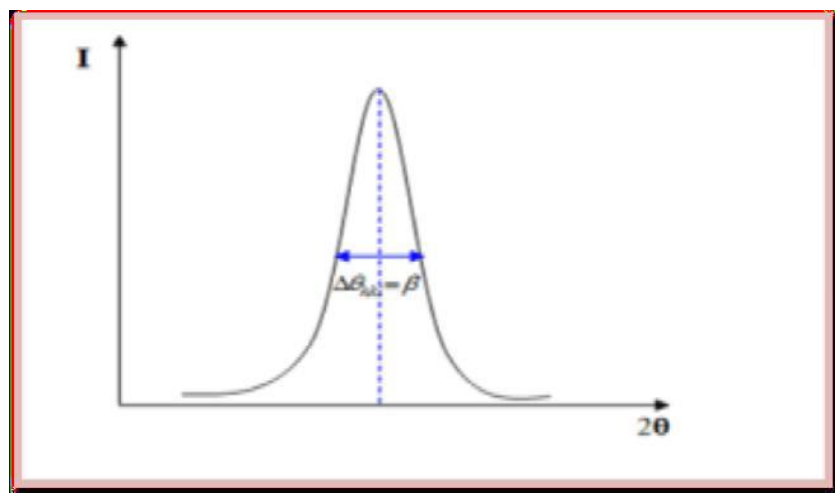
**II.4.1.1.2 Détermination de la Taille de grain**

La taille approximative des grains est calculée par l'équation de Debye-Scherrer [9] :

$$G = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta(hkl)} \quad (\text{II.3})$$

Ou :

- ✓  $D$  : la taille des grains exprimés en (nm).
- ✓  $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayon X, utilisé égale à 1,54183 Å.
- ✓  $\theta$  : l'angle de diffraction en degré.
- ✓  $\beta$  : la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum).



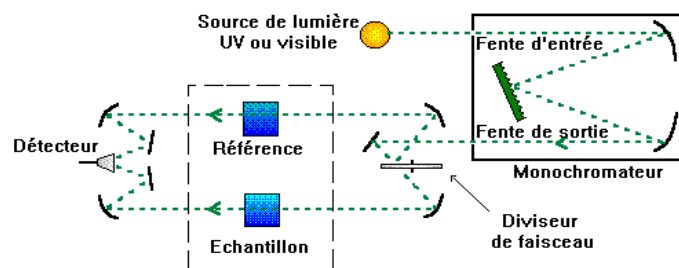
**Figure (II.9):** Illustration montrant de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X[10].

## 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'Urbach, et le coefficient d'absorption [11].

### II.4.2.1. Spectroscopie UV-visible

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.10, 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 et proche de l'infrarouge (200-800nm). 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 [12].



Figure(II.10) : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [12].

#### II.4.2.1.1. 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.

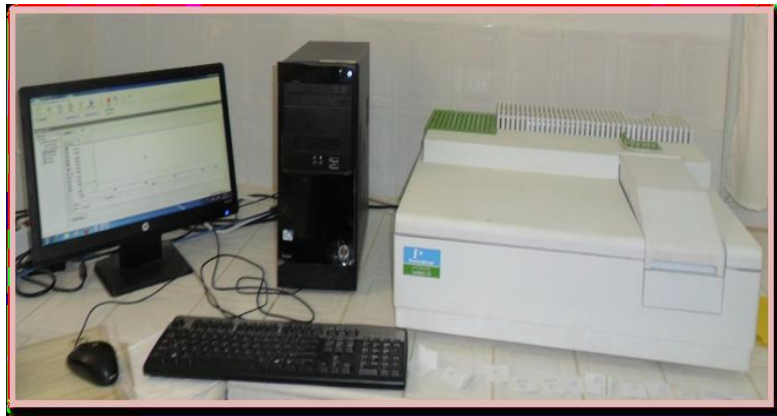
Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur  $d$  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) Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission  $T$  (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm) [13].

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 :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(E)x} \quad (\text{II.4})$$

Avec  $I(x)$  est l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction  $x$  et  $I_0$  l'intensité lumineuse incidente. [14].



**Figure II.11** : Spectrophotomètre à UV-visible d'université de Biskra.[14]

**II.4.2.1.2. Mesure des propriétés optiques****II.4.2.1.2.1. Détermination du coefficient d'absorption**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation [15] :

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

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

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{100}{t(\%)}\right) \quad (\text{II.6})$$

et le coefficient d'extinction par la relation suivant :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.7})$$

Où  $t$  est l'épaisseur du revêtement et  $T$  la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes [15].

### II.4.2.1.2.2. 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 [16].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.8})$$

Où  $A$  est une constante qui ne correspond pas à l'énergie des photons,  $\alpha$  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.12)[16].

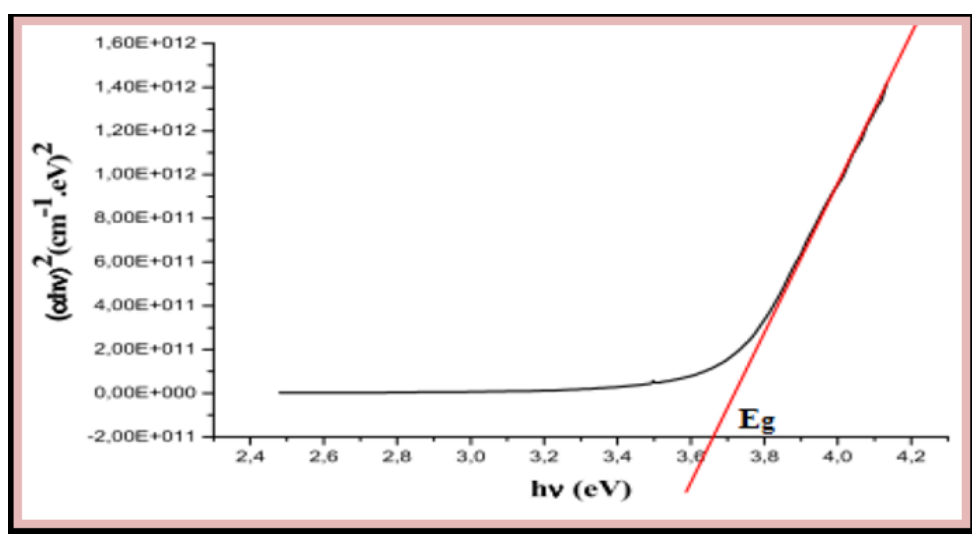


Figure II.12: Détermination du gap d'énergie [17].

- **Énergie de d'Urbach ( $E_u$ )**

En général, en absorption optique, les bords de bande rapprochés, un électron du haut de la bande de valence est excité dans le bas de la bande de conduction à travers la bande interdite d'énergie. Au cours de ce processus de transition, si ces électrons arrivent en désordre, il provoque la densité de leur les états  $\rho(h\nu)$ , où  $h\nu$  est l'énergie des photons, se prolongeant dans le fossé énergétique. Cette queue de  $\rho(h\nu)$  se prolongeant dans l'espace, l'énergie est appelée «queue d'Urbach» (voir figure II.19). Par conséquent, le coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  se détache également en mode exponentiel et la L'énergie associée à cette queue est appelée énergie d'Urbach et peut être calculée par le équation suivante [16].

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.9})$$

Où  $\alpha_0$  est une constante,  $h\nu$  est l'énergie des photons et  $E_u$ , l'énergie d'Urbach. L'énergie européenne est déterminé en utilisant le tracé  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  et en ajustant la partie linéaire de la courbe avec ligne droite .A partir de la région linéaire de l'inverse de la pente, abandonnez la valeur  $E_u$ . L' $E_u$  valeurs des échantillons qui diminuent dans le cas d'une cristallisation à des températures plus élevées. Parce que l'énergie d'Urbach des semi-conducteurs vitreux définit fondamentalement le niveau de désordre, la cristallisation et l'ordre résultant de ce processus diminuent la valeur de l' $E_u$  [16].

En traçant  $(\ln \alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ , on peut déterminer la valeur de  $(E_0)$  comme il est indiqué sur (la figure II.13) [17].

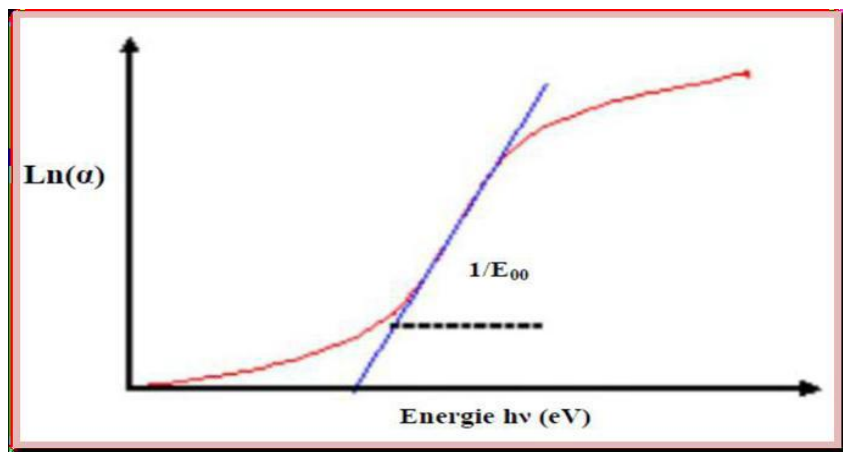


Figure (II.13) : Variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  [17].

### II.4.3. Caractérisation électrique

Pour les mesure électriques nous avons utilisé la méthode quatre points est une sonde composée de quatre contacts métalliques alignés et appliqué sur la surface de l'échantillon espacé de 1mm [9].

Cette mesure permet de connaître la résistance par carré d'un film rapidement, couplées à une mesure d'épaisseur pour déterminer la résistivité des films selon la relation [9].

$$\rho = \left( \frac{\pi u}{\ln 2 I} \right) \quad d = R_s d \quad (\text{II.10})$$

$$R_{sq} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.11})$$

$R_{sq}$  : résistance carrée exprimée en  $\Omega\text{sq}$

$\rho$  : résistivité exprimée en  $\Omega\text{cm}$

$e$  : épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

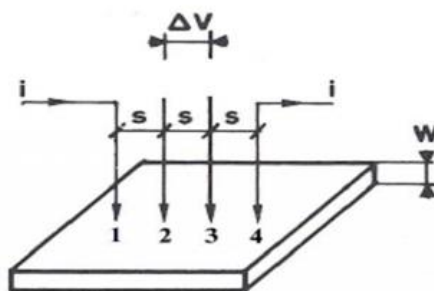


Figure (II-14) : Méthodes quatre points [9].



## *Référence bibliographique*

- [1] www. certech.be, cahier Technologique Sol-Gel. p59.
- [2] J. Porque, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2 (1998).
- [3] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993-97.
- [4] E.I. Ko, Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94.
- [5] L.E. Scriven, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1998) 717-29.
- [6] A .Bouraiou, « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe<sub>2</sub> par électrodéposition »Thèse Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [7] 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).
- [8] Alexis.Boileau, « Elaboration de films minces de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique », Thèse Doctorat, Université de Lorraine, (2013).
- [9] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [10] F.YNINEB, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [11] S .Boulmelah, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », MÉMOIRE de magister, Université de Frères Mentouri Constantine,( 2015).
- [12] M. Maâche « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Université de Biskra, (2005).
- [13] 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 de Boumerdès, (2017).

[14] 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).

[15] N. Bouchenak Khelladi, « Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique », Thèse de doctorat, Université Abou - Bekr belkaid de Tlemcen.

[16] S. benhamida, « Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – BISKRA, (2018).

[17] 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 (2016).

### III.1. Introduction

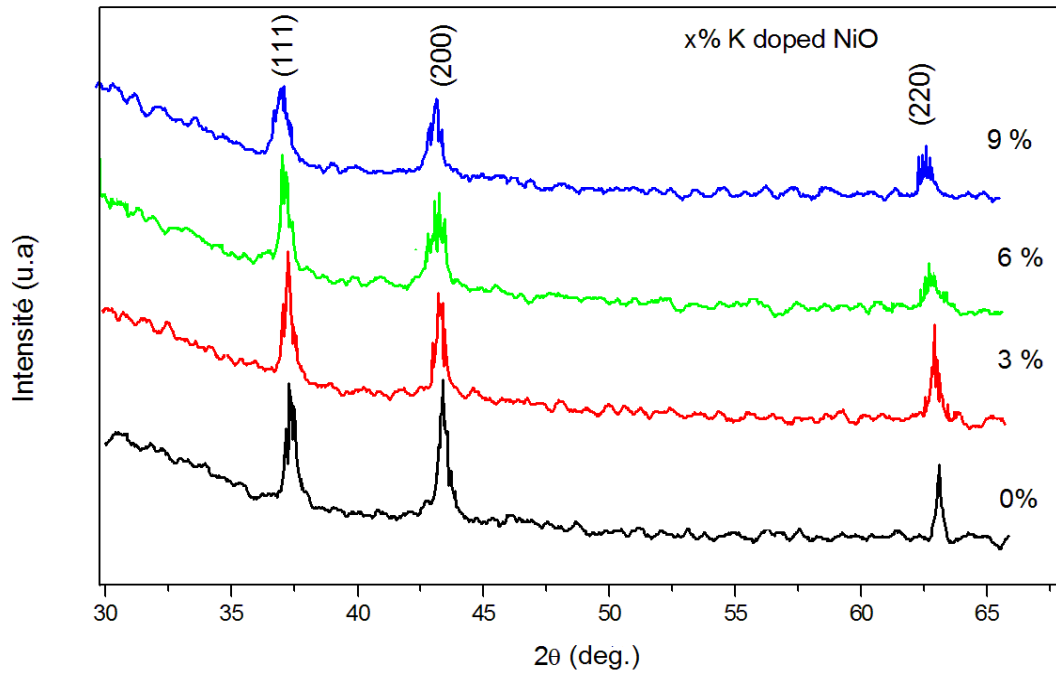
Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) pure et dopées par le Potassium. Les couches obtenues ont été caractérisées par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour étudier l'effet du dopage sur les propriétés structurales, la taille des grains et les contraintes. La spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et la méthode de quatre pointe pour l'étude des propriétés électriques. Nous intéressons dans ce travail à l'amélioration des propriétés physiques des couches minces de NiO et nous décrivons l'effet du dopage par le Potassium (K) sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches déposées sur des substrats de verre.

### III.2. Les propriétés structurales des couches minces $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$

#### III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) des couches minces $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$

La figure III.1 montre le diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de NiO dopées au potassium. On peut constater que l'échantillon de NiO non dopé présente des pics de diffraction à  $37,39^\circ$ ,  $43,38^\circ$ ,  $63,08^\circ$  correspondant aux plans (111), (200) et (220) de NiO, respectivement, avec le groupe spatial de Fm3m (JCPDS N° 47 -1049) [1], indiquant que NiO a été préparé avec succès par le présent procédé simple sol-gel (Technique Spin Coating).

Dans tous les films NiO dopées K, nous avons observé plusieurs orientations dans les plans (111), (200) et (220) avec des intensités variables, indiquant une structure polycristalline. On observe que les pics de diffraction du NiO dopées au K montrent un léger décalage vers des valeurs de  $2\theta$  plus petit par rapport à celui du NiO non dopé, ce qui indique que les ions  $\text{K}^+$  se sont logés au site Ni et en sites interstitiels sans modifier la structure FCC. On remarque aussi que l'addition d'ions de potassium ( $\text{K}^+$ ) élargit les pics de NiO et aucune phase d'impureté n'est observée dans les couches minces de  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ .



Figure(III.1): Les spectres de diffraction de rayons X des couches minces de NiO dopé K.

### III.2.2. Détermination des paramètres structuraux des couches minces $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$

#### III.2.2.1. Détermination de paramètre de maille $a$ (Å)

Les valeurs du paramètre de maille ' $a$ ' des films de  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$  sont calculées à partir du spectre de diffraction des rayons X(DRX), en utilisant la relation suivante [2] :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{hkl})} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

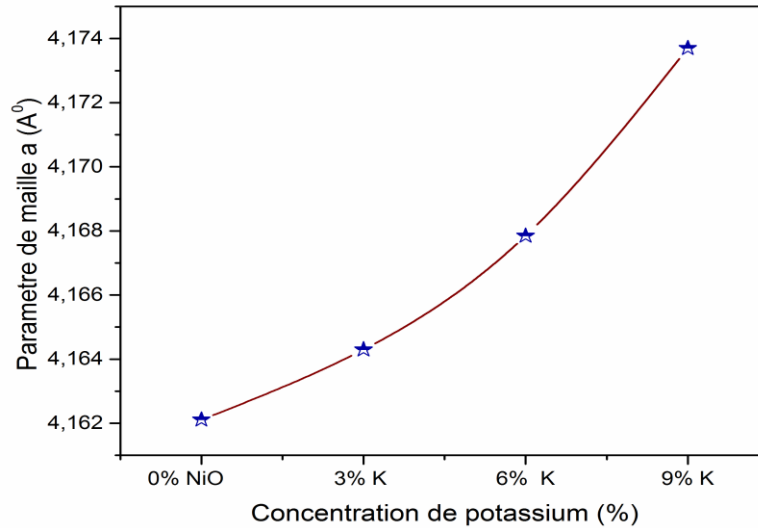
$$\text{avec } d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{hkl})} \quad (\text{Loi de Bragg}) \quad (\text{III.1})$$

Où,  $d_{hkl}$  est la distance séparant les plans définis par les indices de Miller ( $hkl$ ).

Pour déterminer les distances inter réticulaires  $d_{hkl}$  on utilise la loi de Bragg (II-1). Les valeurs du paramètre de maille ' $a$ ' sont regroupés dans le Tableau (III.1).

La variation du paramètre de maille  $a$  avec le taux du dopage est illustré dans la Figure (III.2). On observe que les paramètres de réseau augmentent avec

l'augmentation de la concentration en  $K^+$ . Du fait que le rayon ionique de  $K^+$  (0.136 nm) est plus grand que le rayon ionique de  $Ni^{+2}$  (0.069 nm) [3].



**Figure (III.2) :** La variation du paramètre de maille  $a(\text{Å})$  en fonction du concentration du dopant  $K\%$ .

**Tableaux III.1 :** Variation des paramètres de la structure des films minces de NiO en fonction du concentration du dopant  $K\%$ .

Concentration de K%	FWHM= $\beta$ (deg)	G(nm)	$d_{111}(\text{nm})$	a(Å)	$\epsilon$ (%)	$\sigma$ (GPa)
0	0.43	19.504	0.2402	4.162	0.177	0.479
3	0.33	25.413	0.2404	4.164	0.136	0.368
6	0.43	19.501	0.2406	4.167	0.177	0.479
9	0.58	14.555	0.2409	4.173	0.238	0.642

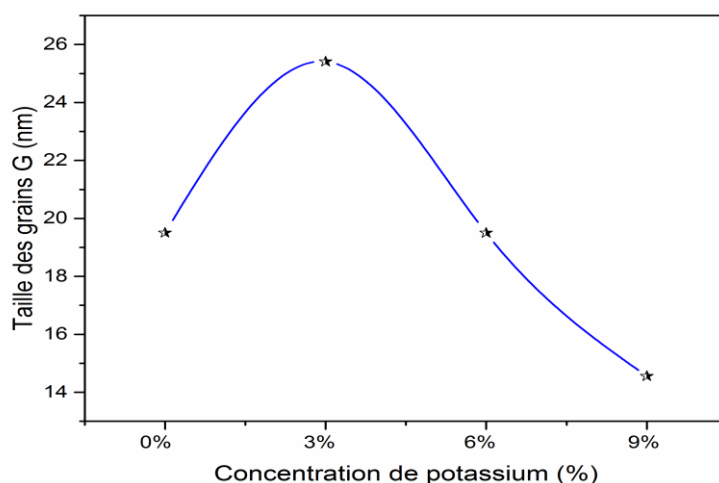
### III.2.2.2. Détermination de la taille des grains G des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$

La taille des cristallites de couches minces de NiO non dopé et dopées au K sont calculée à l'aide de la formule de Scherrer [4, 5] :

$$G = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $\text{FWHM} = \beta_{\text{hkl}}$  (rad) est la largeur à mi-hauteur du pic (hkl),  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $\theta_{\text{hkl}}$  l'angle correspondant au pic (hkl).

La connaissance de  $\beta_{\text{(hkl)}}$ ,  $\lambda$ , et  $\theta_{\text{(hkl)}}$  permet donc de calculer la taille des grains 'G' de nos couches .



**Figure (III.3) :** La variation de taille des grains G(nm) en fonction du concentration du dopant K%

La figure (III.3) représente la variation de la taille des grains des couches minces NiO non dopée et dopée au K en fonction du pourcentage de concentration de potassium.

A partir de cette figure, nous remarquons que la taille des grains augmente de 0% à 3% , puis décroissant avec l'augmentation de la concentration de K.

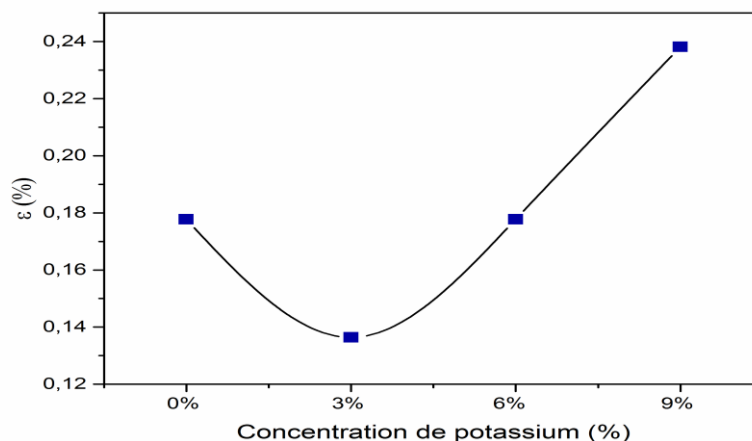
### III.2.2.3. Détermination de la déformation des couches minces Ni<sub>1-x</sub> K<sub>x</sub> O

La déformation moyenne  $\varepsilon$  est calculée à l'aide de la relation suivante [6]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{III.3})$$

ou :  $\beta$  : La largeur du pic a mi-hauteur.

$\theta$ : est l'angle de diffraction.



**Figure (III.4) :** La variation de la déformation  $\varepsilon$ (%) en fonction du concentration du dopant K%.

A partir de la figure (III.4), on remarque que la déformation  $\varepsilon$  diminue avec l'augmentation du dopage jusqu'à 3%, puis augmente avec l'augmentation de la concentration de potassium.

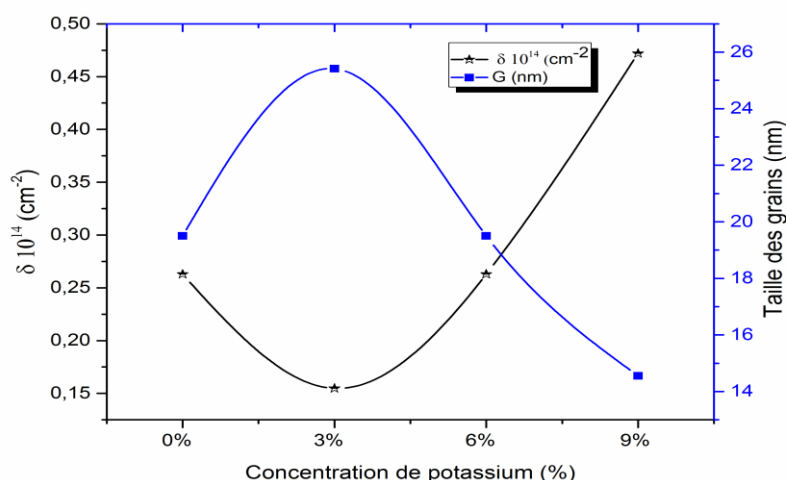
#### III.2.2.4. Détermination de la densité des dislocations $\delta$ des couches minces $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$

La densité de dislocation  $\delta$ , définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de surface du cristal, a été évaluée à partir de la formule [7]

$$\delta = \frac{1}{G^2} \quad (\text{III.4})$$

**Tableau (III.2) :** Variation de la densité de dislocation et la tailles des grains en fonction de concentration de potassium %.

X %	0%	3%	6%	9%
G (nm)	13.504	25.413	19.501	14.555
$\delta \times 10^{14}(\text{cm}^{-2})$	0.263	0.155	0.263	0.472



**Figure (III.5):** La variation de la densité des dislocations  $\delta$  et de taille des grains  $G$  (nm) en fonction du concentration du dopant K(%).

La figure (III.5), représente la variation de la densité de dislocation en fonction du dopage. On remarque que la densité des dislocations  $\delta$  diminue avec l'augmentation du dopage jusqu'à 3%, puis augmente avec l'augmentation de la concentration de potassium.

### III.2.2.5. Détermination des contraintes internes $\sigma$

Les contraintes internes  $\sigma$  peuvent être calculées à partir de l'expression suivante [6] :

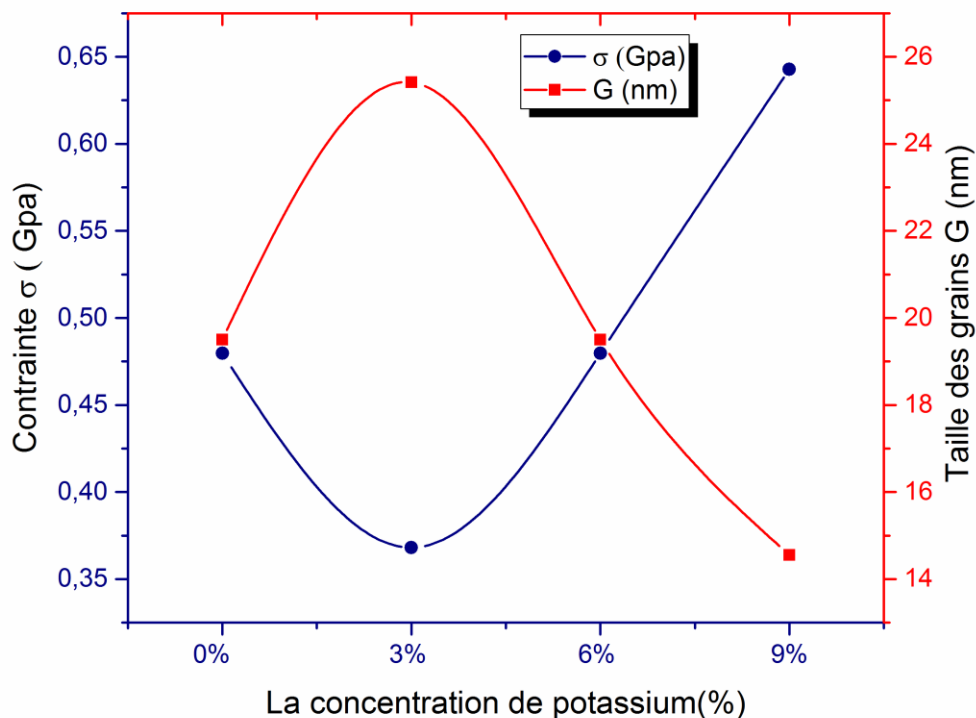
$$\sigma = \left[ (C_{11} + C_{12}) - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}} \right] \varepsilon \quad (\text{III.5})$$

Où :  $C_{ij}$  les constantes élastiques de NiO données par les valeurs suivantes [8]:

- ✓  $C_{11} = 279,32 \text{ GPa}$ ,
- ✓  $C_{12} = 148,52 \text{ GPa}$ ,
- ✓  $C_{44} = 55,3 \text{ GPa}$ .

Les valeurs des contraintes estimées à partir des rayons X sont résumées dans le Tableau (III.1). On observe que les contraintes diminuent avec l'augmentation de la concentration du dopant jusqu'à 3 %, puis augmentent avec l'augmentation de la concentration de potassium. Nous observons que la contrainte a une variation inverse à celle de la taille des grains qu'elle détermine à la Figure (III.6) .





**Figure III.6.** La variation des contraintes et la taille des grains G (nm) en fonction du concentration du dopant K(%).

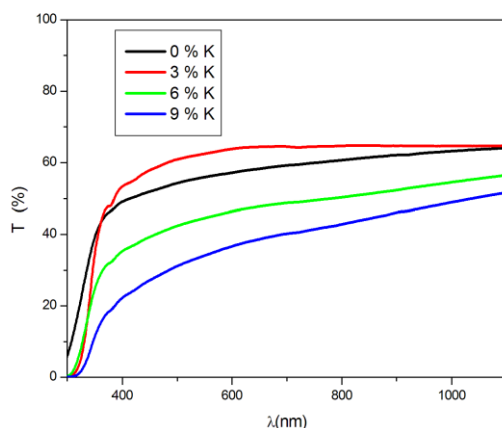
**Tableau (III.3) :** Variation de la densité de dislocation et la tailles des grains en fonction de concentration de potassium %.

X %	0%	3%	6%	9%
G (nm)	13.504	25.413	19.501	14.555
$\sigma$ (Gpa)	0.479	0.368	0.479	0.642

## II.3. Résultats des mesures optiques

### III.3.1. La transmittance des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$

La caractérisation optique de nos films minces de NiO pure et NiO dopé K a été faite par spectroscopie UV-VIS-NIR dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 300 nm jusqu'à 1100 nm. Cette spectroscopie qui donne la transmittance en fonction de la longueur d'onde. Les courbes de transmittance de nos échantillons de  $Ni_{1-x}K_xO$  sont illustrées dans (figure III.7).



**Figure III.7 :** Spectre de transmittance optique des couches  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction de la longueur d'onde.

L'allure des spectres de transmission (figure III.7) montre qu'il existe deux régions :

- Une région où il existe une forte absorption ( $\lambda < 350$  nm), cette absorption est dû à la transition inter bande ou on peut calculer l'énergie de gap.
- Une région de transmission varie de 40 à 65% ( $\lambda > 350$  nm).

La figure III.7 montre clairement que, pour tous les films, la transmittance est faible dans la région UV, puis elle augmente brusquement dans la région visible. On observe aussi que la transmittance augmente avec l'augmentation de la concentration de dopage par K jusqu'à 3%, puis diminue dans le cas de NiO dopé à 6% et 9% K.

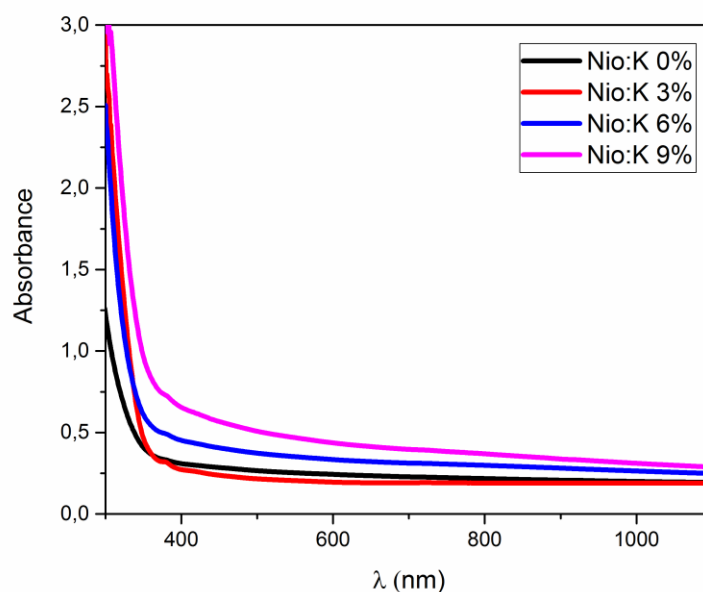
### III.3.2. L'Absorbance des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$

L'absorbance ( $A$ ) et le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) sont données par les relations suivante :

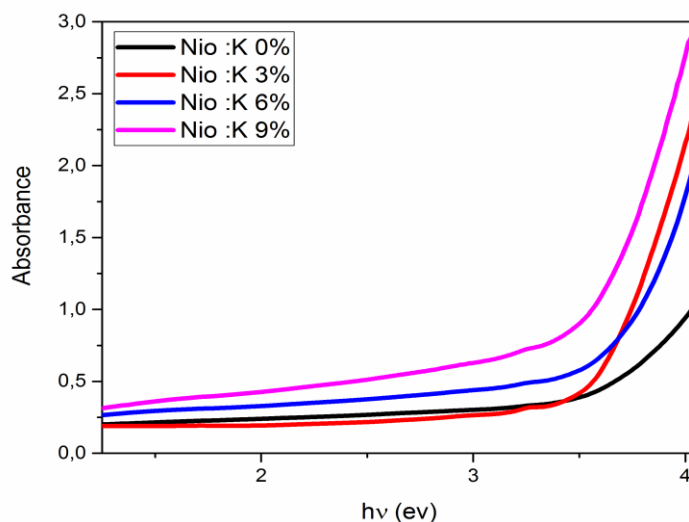
$$A = \text{Log} (1/T) \quad (\text{III.6})$$

$$\alpha = 2.303 A/t \quad (\text{III.7})$$

La figure (III.8) montre la dépendance de l'absorbance des couches de  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction de la longueur d'onde, ces couches présentent une large absorbance dans la région U-V et une faible absorbance au-dessus de 400 nm, c'est-à-dire dans la région du visible et dans la région IR.



**Figure (III.8) :** Spectre d'absorbance des couches de  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction de la longueur d'onde.



**Figure (III.9) :** Spectre d'absorbance des couches de  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction de l'énergie des photons.

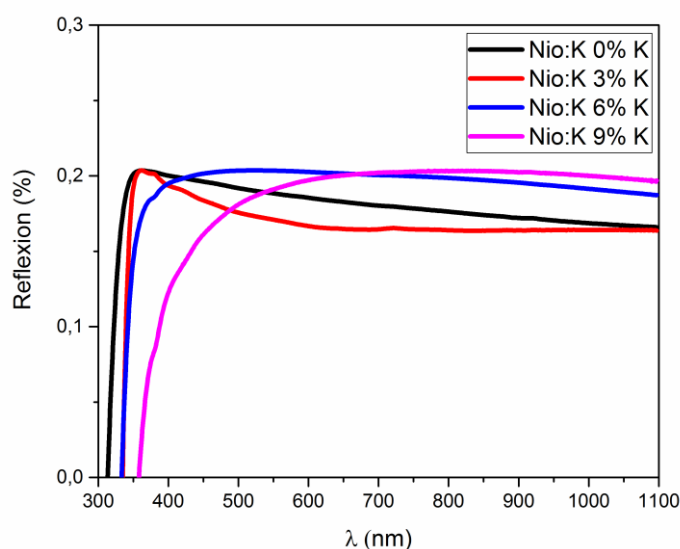
On remarque sur la figure (III.9) que l'absorbance dans la région IR et dans la région du visible est faible, puis il augmente dans la région de l'Ultra-violet. En général, plus la concentration augmente plus l'absorbance augmente dans la région du visible.

### III.3.3. La réflectance des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$

L'expression de réflectance R et donné par [9] :

$$T + A + R = 1 \longrightarrow R = 1 - T - A \quad (III.8)$$

La figure III.10 montre clairement que les spectres de la réflectance augmentent brusquement dans la région de l'ultra-violet jusqu'au 18 %, puis ces spectres reste constante dans le domaine visible et infrarouge. On remarque que la couche dopée 9% K présente la plus grande réflectance.



*Figure III.10. Spectre de réflexion des couches minces  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction de la longueur d'onde.*

### III.3.4. Détermination du gap optique ( $E_g$ ) des couches minces $Ni_{1-x}K_xO$

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 [10] :

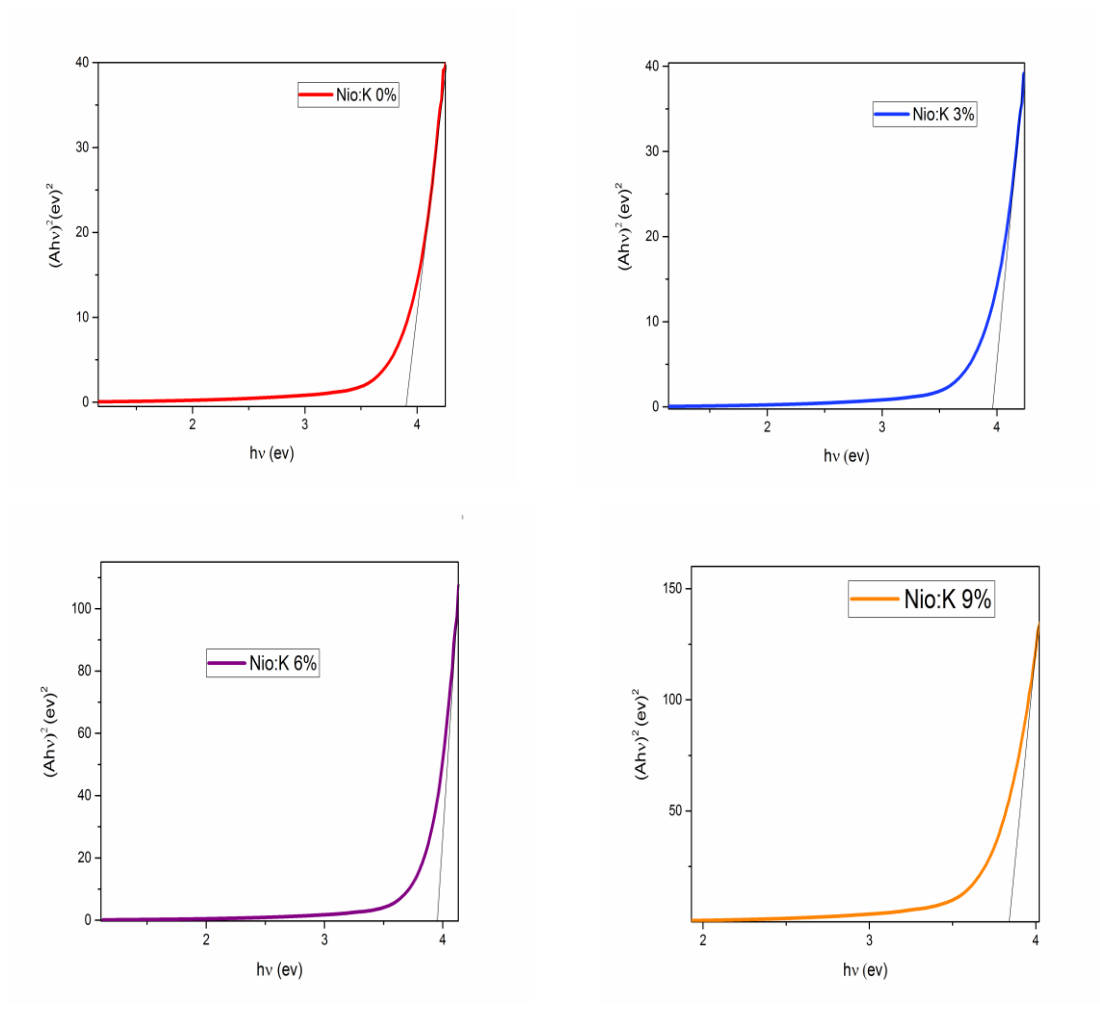
$$(Ahv)^2 = C(hv - E_g) \quad (II.9)$$

Avec :

- ✓ A : est l'absorbance du couche,
- ✓ C : est une constante,

- ✓  $E_g$ : est le gap optique exprimé en eV,
- ✓  $h\nu$  : est l'énergie d'un photon en eV.

Le tracé de produit  $(A h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$ , puis par extrapolation de la partie linéaire de la couche obtenue, jusqu'à l'axe des abscisse ( $A h\nu=0$ ), on peut calculer la valeur du gap optique  $E_g$ , comme le montre la figure (III.11).



**Figure (III.11) :** Variation de  $(A h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour détermination du gap d'énergie par l'extrapolation des couches mince  $Ni_{1-x}K_xO$

A partir de ces courbes figure (III.11), on a extraite les valeurs d'énergie de gap optique en fonction de la concentration de K, les résultats sont illustrées dans le tableau (III.4).

A partir du tableau (III.4) et la figure (III.11), on remarque que l'énergie de gap optique  $E_g$  diminue avec l'augmentation de la concentration de potassium.

**Tableau (III.4) :** Tableau des valeurs de l'énergie de la bande interdite optique  $E_g$  et de l'énergie d'Urbach  $E_u$  des couches minces de  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction de la concentration de potassium K.

La concentration de K(%)	$E_g$ (ev) énergie de gap	$E_u$ (mev) énergie d'Urbach
0	3.983	200
3	3.960	345
6	3.9516	277
9	3.839	247

### III.3.5. 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 [11] :

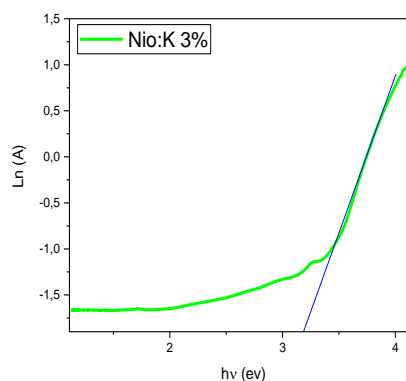
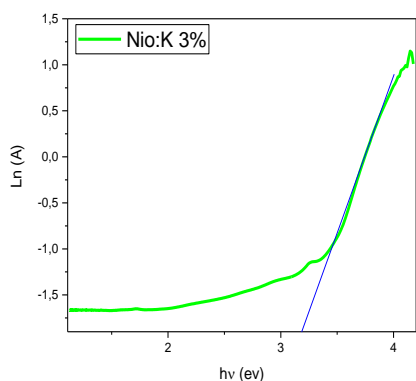
$$A = A_0 \exp ( hv / E_u ) \quad (III.10)$$

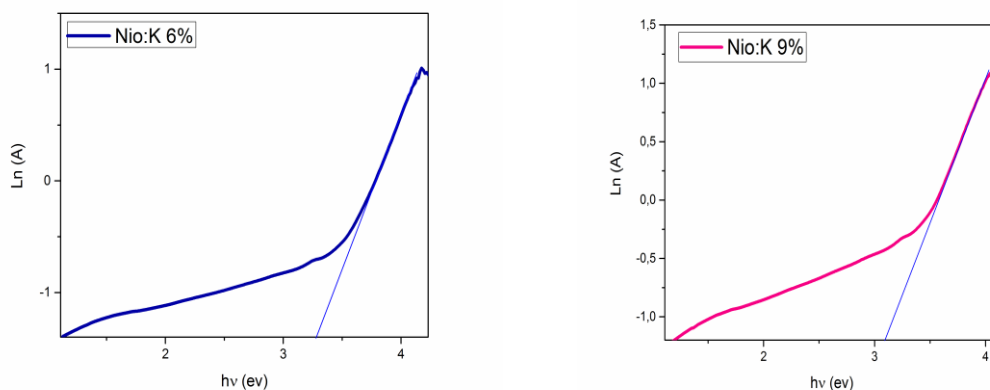
Ou :

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

- Les valeurs calculées de  $E_u$  varient entre 345 et 200 nm.
- Les valeurs  $E_u$  évaluées sont répertoriées dans le tableau (III.4)

En traçant  $\ln(A)$  en fonction de  $hv$  figure (III.), on peut déterminer la valeur de  $E_u$





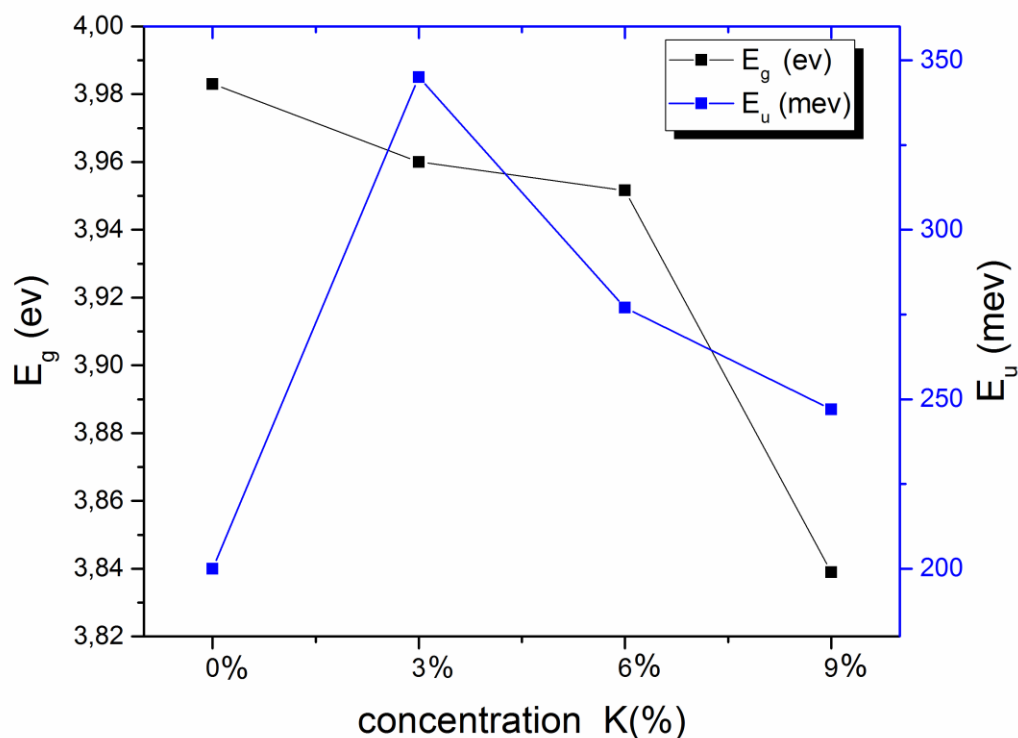
**Figure (III.12) :** L'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) des couches minces de Nio dopé par K

A partir de ces courbes (figure III.12), on extrait les valeurs l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration de K. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.5).

**Tableau (III.5) :** Tableau des valeurs de l'énergie de la bande interdite optique  $E_g$  et de l'énergie d'Urbach  $E_u$  des couches minces de  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction de la concentration de potassium K

La concentration de K(%)	$E_g$ (ev) énergie de gap	$E_u$ (mev) énergie d'Urbach
0	3.983	200
3	3.960	345
6	3.9516	277
9	3.839	247

Les variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration de K est illustrées dans la figure (III.13).



**Figure (III.13) :** Les variations de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration de K.

### III.4. Caractérisations électriques

La résistance des couches minces de  $Ni_{1-x}K_xO$  déposées sur des substrats en verre a été mesurée par la technique des quatre pointes. Pour les mesures précises de la résistance  $R_s$  on utilise la relation suivante [12] :

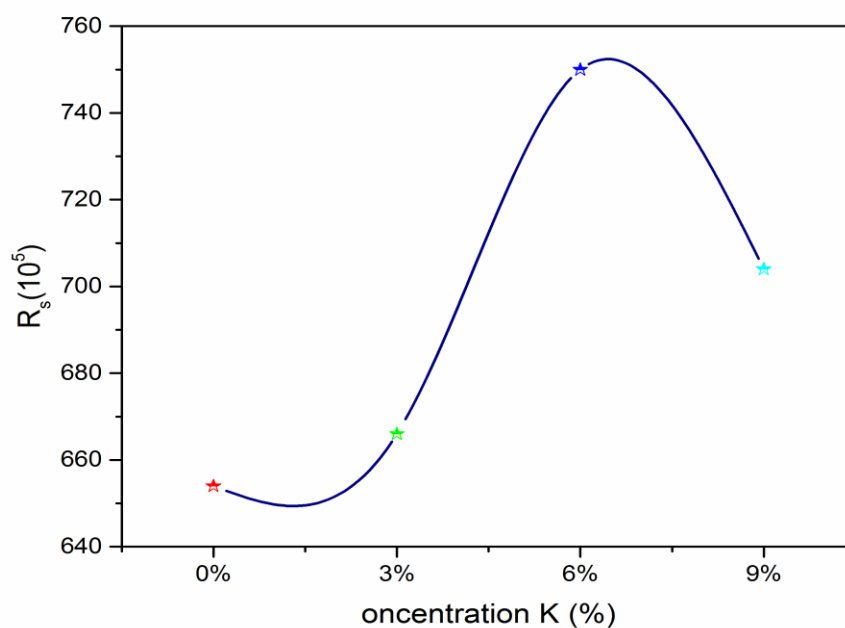
$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \left( \frac{V}{I} \right) \quad (\text{III.11})$$

- ✓ I: Le courant appliqué entre les deux extérieurs.
- ✓ V: La différence de potentiel mesurée entre les deux sondes internes.
- ✓  $R_s$  : la résistance de la couche.

**Tableau(III.6):** Variation de la résistance des films de  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction du taux de dopage x.



La concentration de K (%)	0%	3%	6%	9%
$R_s (10^5 \Omega)$	654.92	666.25	750.10	704.78



**Figure (III.14) :** La variation de  $R_s$  on fonction de taux de dopage.

La figure (III.14), représente la variation de la résistance des couches de  $Ni_{1-x}K_xO$  en fonction de la concentration de potassium K. On remarque que la résistance des couches augmente avec l'augmentation du dopage (jusqu'à 6%), puis diminue (jusqu'à 9%).

## Référence bibliographiques

- [1] A.D. Mighell, C.R. Hubbard, J.K. Stalick, M.A. Holomany, NBS\* AID 83. JCPDS- International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, U.S.A, 1983.
- [2] C. Kittel, Physique de l'état solide (Dunod Université, Paris, 1983), 5th ed.
- [3] R. D. Shannon "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". Central Research and Development Department, Experimental Station, E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 19898, U.S.A. Published in Acta Crystallographica. (1976). A32, Pages 751-767. (Voir aussi le site: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>)
- [4] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1987) 294.
- [5] S. Benramache, Y Aoun, Said Lakel, H Mourghade, R Gacem, B Benhaoua . Effect of Annealing Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Method , Journal of Nano-& Electronic Physics Vol. 10 No 6, 06032(4pp) (2018)
- [6] S. Kasmouri « Elaboration par spin coating et caractérisation des couches minces de NiO dopé en Zn. », mémoire de master, université de Biskra, (2016).
- [7] G. B. Williamson, R. C. Smallman, Dislocation densities in some annealed and cold worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, Philos. Mag. 1, 34 (1956).
- [8] S. Gheurd "Caractérisation par calculs ab initio des propriétés physiques de l'oxyde de nickel NiO dopé par Zn" mémoire de master, université de Biskra, (2016).
- [9] K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc. Graw-Hill, New York, (1985).

- [10] J. Taux, A. Menthe ,states in the gap, J.Non-Cryst. Solids 8 (10) (1972) 585.
- [11] H. U. Lgwe, O. E. Ekpe and E. I. Ugwu, J. Applied science , Engineering and technology, vol. 2, P. 447, (2010) .

## Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) dopé au potassium ( $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ ) par la technique spin coating. Ainsi on étudie l'effet du dopage au potassium K sur les propriétés structurales, optiques, et électriques de nos couches.

Afin de caractériser les échantillons par des différentes méthodes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et la méthode quatre pointes pour l'étude des propriétés électriques.

L'analyse par les rayons X montre que les échantillons de NiO pure présente des pics de diffraction à  $37,39^\circ$ ,  $43,38^\circ$ ,  $63,08^\circ$  correspondant aux plans (111), (200) et (220) de NiO, indiquant que NiO a été préparé avec succès par la technique Spin Coating). Les films de NiO dopé K présentent aussi plusieurs orientations dans les plans (111), (200) et (220) avec des intensités variables, indiquant une structure polycristallins. Ces pics de diffraction de  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$  montrent un léger décalage vers des valeurs de  $2\theta$  plus petit par rapport à celui du NiO non dopé. On remarque aussi que l'addition d'ions de potassium ( $\text{K}^+$ ) élargit les pics de NiO et aucune phase d'impureté n'est observée dans les couches minces de  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ . Le paramètre de maille des couches de  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$  augmente avec l'augmentation de la concentration en  $\text{K}^+$ . Les déformations, les contraintes et les dislocations dans les couches minces de  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$  diminue de 0% à 3% , puis augmente avec l'augmentation de la concentration de K. La taille des grains augmente de 0% à 3% , puis diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant( K).

L'analyse par la spectroscopie UV-Visible, a permis de savoir quelques propriétés optiques qui incluent les spectres de transmission, d'absorbance, de réflexion et la détermination du gap optique et de l'énergie d'Urbach, des couches minces  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ . La transmission est faible dans la région UV, puis elle augmente brusquement dans la région visible. En générale la transmittance augmente avec l'augmentation de la concentration de

dopage dans la région visible et infrarouge. Les couches de  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$  présentent une large absorbance dans la région U-V et une faible absorbance au-dessus de 400 nm, c -à - d dans la région du visible et dans la région IR.

La réflectance augmente brusquement dans la région de l'ultra-violet jusqu'au 18 %, puis ces spectres restent constants dans le domaine visible et infrarouge. On remarque que la couche dopée 9% K présente la plus grande réflectance.

L'énergie de gap optique  $E_g$  diminue avec l'augmentation de la concentration de potassium elle est variée dans l'intervalle de [3.98 -3.83] eV. L'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) varie dans l'intervalle de [200 – 345] meV .

Les mesures électriques par la méthode de quatre points montre que tous les couches de  $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$  présentent une résistance variée avec l'augmentation de la concentration de potassium.

## Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de l'oxyde nickel non dopées et dopées par le potassium (K) sur des substrats de verre par la technique spin coating. L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet du dopage par le potassium sur les propriétés structurales, optiques et électriques, des couches minces de l'oxyde de nickel, a fin de les améliorer . Pour cela on a varié la concentration du dopant (de 3% , 6% et 9%) notons que les autres paramètres sont fixés. Afin d'étudier les propriétés des couches minces élaborés on a utilisé différentes techniques de caractérisations qui sont : DRX, UV-VIS et la méthode de quatre point. L'étude structurale des films a montré que les films dopés sont polycristallins et ont une structure cubique, la taille des grains varie dans l'intervalle de [25.41 - 13.50] nm. Les valeurs de la transmittance dans la gamme visible et l'infrarouge varie dans l'intervalle [40% - 65%] et le gap optique varies dans l'intervalle de [3.98 - 3.83eV].

**Les mots clé :** NiO dopé K, Couches minces  $Ni_{1-x}K_xO$  , Spin coating, propriétés structurales, propriétés optiques.

### ملخص

قمنا في هذا العمل بترسيب شرائح رقيقة من أكسيد النيكل غير المطعمة و المطعمة بلبوتاسيوم (K) على مساند زجاجية بطريقة الطلاء الدوراني ، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد النيكل، وذلك لتحسينها . من أجل ذلك قمنا بتغيير تركيز المطعم (K) من 3 % الى 9 % مع تثبيت الوسائط الأخرى. و لدراسة خصائص الشرائح المتحصل عليها استخدمنا تقنيات تشخيص مختلفة : انعراج الأشعة السينية ، المطيافية فوق البنفسجية-المرئية ، طريقة النقاط الاربعة. الدراسة البنيوية بينت أن الشرائح الرقيقة متعددة البلورات من النوع المكعبي، و حجم الحبيبات يتغير في المجال [25,41 nm - 13,5 nm] و نتائج الدراسة الضوئية وضحت ان شرائح اكسيد النيكل المحضرة تمتاز بنفاذية تتراوح بين [40 % - 65 %] في المجال المرئي و تحت الحمراء و فجوة الطاقة البصرية تتغير في المجال [3.83 - 3.98 eV].

الكلمات الدالة : أكسيد النيكل المطعم بلبوتاسيوم (K) ، الطبقات الرقيقة  $Ni_{1-x}K_xO$  ، الطلاء الدوراني ، الخصائص البنيوية ، الخصائص الضوئية.

### summary

In this work we have developed thin layers of undoped nickel oxide and doped with potassium (K) on glass substrates by the spin coating method. The objective of our work is to study the doping effect on the structural, optical and electrical properties of nickel oxide thin films in order to improve them. For this purpose, the concentration of the doping (3%, 6% and 9%) has been varied. The other parameters are fixed.

In order to study the properties of elaborate films various characterization techniques have been used which are: DRX, UV-VIS and the four point methods. The structural study of the films showed that the doped films are polycrystalline and have cubic structure, the grain size varies in the range of [25,41-13,5 nm]. The values of transmittance in the Visible and infrared regions varies in the range of [ 40% -65% ] and the optical gap varies in the range of [3,98 - 3.83 eV].

**Key words:** K doped NiO, Thin films  $Ni_{1-x}K_xO$ , spin coating, structural properties, optical properties.