

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB BLIDA 1**

**U.S.D.B**

**FACULTÉ DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**MEMOIRE**

**PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MASTER (LMD)**

**En : PHYSIQUE**

**SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX**

**Par : IBTISSEM HABECHE**

**Sujet :**

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE COUCHES  
MINCES D'OXYDES MÉTALLIQUES**

**Soutenue publiquement le : 20 /07 / 2022, devant le jury composé de :**

Mme.	F. BOUAMRA	MCA/ Univ. Blida 1	Présidente
Mme.	H. OULD ARAB	MAA/ Univ. Khemis Miliana	Examinatrice
Mme.	K. M'HAMMEDI	MCB/ Univ. Blida 1	Promotrice

(2021 / 2022)

## Remerciement

Premièrement, je remercie Allah le tout puissant pour la volonté, la santé, la Patience et le courage qu'il m'a donné pour terminer ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire LASICOM du département de physique au sein de la Faculté des sciences de la matière de l'université Saad Dahlab Blida 1.

Je tiens à exprimer mes profondes gratitude à ma promotrice Mme K. M'HAMMEDI, qui ma soutenue tout au long de cette recherche avec patience et savoir, tout en laissant la possibilité de travailler à Notre manière ce travail n'aurait pas être réalisée sans sa contribution et son soutien. Ses qualités humaines et pédagogiques, et sa compétence scientifique sont largement responsables de la réalisation de ce mémoire.

J'aimerais exprimer ma gratitude aux membres de jury Mme F. BOUAMRA et Mme H. OULD ARAB qui mon l'honneur de présenté comme jury de soutenance

J'adresse mes vifs remerciements à Mme F. BOUAMRA, directrice de LASICOM, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe.

Je remercie aussi tous les autres membres de l'équipe de LASICOM: Mme S. Ouïr, Mr A. BOUMEDDIENN, Mr Z. MELIANI.

Je tiens à remercier avec Cœur mes parents, ma famille, mes amis pour leur soutiens et encouragements.

Enfin, on remercie tout ce qui, de près ou de loin, a contribué à la réalisation de ce travail de mémoire.

## Dédicace

**Je dédie ce modeste travail à :**

Mes **parents** qui ont œuvré pour ma réussite, par leurs amours soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toutes leurs Assistances et leurs présences dans ma vie

A ma sœur **Meriem**

A mon frère **Abde al Ghani**

A mes chères copine **Roufaida** et **Chahinez**

A toute la promotion **master 2 physique**

A Tous les gens qui ont participé à ce travail

A tous ceux et celles qui me sont chère(s)

## ملخص :

يركز هذا العمل على تطوير وتوصيف طبقات رقيقة من أكاسيد المعادن. على الرغم من أن أشباه الموصلات ذات الأكسيد المعدني في الطبقات الرقيقة كانت موضوعاً للعديد من الأعمال البحثية مثل اكتشاف الغاز والتحفيز الضوئي والخلية الشمسية وما إلى ذلك.

الهدف من هذا العمل هو تطوير طبقات رقيقة من أكسيد المعدن (MOx) نقي ومخدر بواسطة طلاء غمس سول-جل على ركائز زجاجية وعينات التوصيف المورفولوجية (SEM) والهيكلية (DRX) والضوئية التي تم الحصول عليها ( FTIR / (UV-ViS).

**الكلمات المفتاحية:** تقنية الغمس ، أكسيد النيكل (NiO)

## Résumé :

Ce travail porte sur l'élaboration et caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques. Bien que, les oxydes métalliques semi-conducteurs en couches minces, ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherches comme la détection de gaz, photocatalyse, photopile...

L'objectif de ce travail est l'élaboration des couches minces d'oxyde métallique (MOx) pur et dopé par voie sol-gel dip-coating sur des substrats en verre et la caractérisation morphologiques (MEB), structural (DRX) et optique des échantillons obtenus (FTIR /UV-ViS).

**Mots clé :** dip-coating, oxyde de nickel (NiO).

## Abstract:

This work focuses on the development and characterization of thin layers of metal oxides. Although, thin films metal oxide semiconductors have been the subject of numerous research such as gas detection, photocatalysis, solar cell, etc.

The objective of this work is the development of thin layers of pure and doped metal oxide (MOx) by sol-gel (dip-coating) on glass substrates and the structural (DRX) and optical characterization samples obtained (FTIR / UV-ViS).

**Keywords:** dip-coating, nickel oxide (NiO).

# Table des matières

Remerciement .....	
Dédicace.....	
INTRODUCTION GENERALE .....	1
<b>CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes métalliques et état de l'art</b>	
<b>d'oxyde de nickel</b>	
I. 1. Généralité sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs).....	4
I.1.1 Classification des oxydes .....	5
a. Les oxydes non métalliques.....	5
b. Les d'oxydes métalliques.....	5
I.1.2 Application des oxydes métalliques.....	6
I.2 Définition d'une couche mince .....	7
I.2.1 Méthode d'élaboration des couches minces .....	7
I.3. Présentation de l'oxyde de nickel (NiO) .....	8
I.3.1. L'oxyde de nickel (NiO) .....	8
I.3.2. Propriétés générales d'oxyde de nickel.....	9
I.3.3 Défauts et impuretés dans le cristal de NiO.....	11
I.3.3. Applications de NiO .....	13
Conclusion.....	16
<b>CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation</b>	
II.1 Techniques de caractérisations structurelles .....	19
II. 1.1. Analyse structurale et microstructurale par Diffraction des rayons X .....	19
a. Définition et principe.....	19
b. Diffractomètres RX utilisés .....	20
II.2. Techniques de Caractérisations Optiques .....	23
II.2.1 Spectroscopie infrarouge (FT-IR) .....	23

a. Principe de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	23
II.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible .....	25
a. Principe de fonctionnement .....	25
b. Mesure des propriétés optiques .....	26
II. 3. Caractérisation électrique des films .....	28
a. Principe de la méthode des 4 points.....	29
II. 4. Technique d'élaboration de NiO.....	30
II.4.1. Le procédé sol-gel .....	31
a. Le procédé sol-gel Principe de la technique :.....	31
b. Les différents types de déposition par sol-gel :.....	31
c. Les paramètres influençant la cinétique des réactions : .....	32
II.5. Dépôt de NiO par Dip-Coating .....	33
II.5.1. Montage utilisé .....	33
II.5.2 Choix et étape de nettoyage des substrats .....	34

## **CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel**

III.1. Effet du stabilisant sur le dépôt des couches minces d'oxyde de nickel.....	40
III.1.1 Synthèse des couches minces d'oxyde de nickel .....	40
III.1.2 Caractérisation structurale du film d'oxyde de nickel .....	41
III.2. Effet de la température sur les propriétés physiques de NiO .....	43
III.2. 1. Caractérisation structurale.....	43
a. Caractérisation par diffraction des RX .....	43
III.2. 2. Caractérisation optique.....	44
a. Caractérisation par FTIR .....	44
b. Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis .....	46
Références bibliographiques.....	54

## Liste des figures

### Chapitre I

Figure I. 1: Schéma d'un film mince déposé sur un substrat de verre. ....	7
Figure I. 2: Structure cristalline de NiO.....	10
Figure I. 3: Structure cristalline de NiO.....	11
Figure I. 4: Schéma d'un cristal de NiO pur non stœchiométrique. ....	13

### Chapitre II

Figure II. 1: Faisceau de rayons X diffracté par un réseau. ....	19
Figure II. 2: Schéma de la configuration rasante dans un diffractomètre de rayons X.....	20
Figure II. 3: Illustration montrant de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X. ....	21
Figure II. 4: Illustration du phénomène de décalage.....	22
Figure II. 5: Fiche JCPDS N ° 01-075-0269 relative à l'oxyde de nickel. ....	23
Figure II. 6: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier .....	24
Figure II. 7: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	25
Figure II. 8: Détermination du gap d'énergie .....	27
Figure II. 9: Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ .....	28
Figure II. 10: Dispositif de mesures électriques « 4 pointes ». ....	29
Figure II. 11: Schéma de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes. ....	29
Figure II. 12: Etapes principales de la méthode Sol-Gel : (a) spin-coating,(b) dip coating .....	32
Figure II. 13: Dispositif expérimental du Dip-Coating.....	34

### Chapitre III

Figure III.1: Solution préparée à partir de l'acétate de nickel dans l'éthanol en utilisant : (a) sol 1: sans additif, (b) sol 2: HCl, (c) sol 3: DEA comme stabilisant, (d) solution de NiO41	
Figure III.2: Diffractogramme de RX du film NiO Déposé sur un substrat de verre sol 1 : sans	

additif, (b) sol 2: HCl, (c) sol 3: DEA. ....	42
Figure III.3: Diffractogramme du film NiO déposé sur un substrat de verre après recuit à (a) 300°C et (b) 400°C .....	44
Figure III. 4: Spectre FTIR d'une couche de NiO/verre après recuit à (a) 300°C et (b) 400°C...	45
Figure III.5: (a) Spectre de transmission de la couche d'oxyde de nickel NiO déposée sur du substrat en verre après recuit à 300°C et 400°C. (b) Détermination du gap optique du NiO .....	46
Figure III.14. Variation de la tension en fonction du courant appliqué.....	49

## **Liste des tableaux**

### **Chapitre I**

Tableau I. 1: liste des principaux oxydes métalliques. ....	5
Tableau I. 2: Quelques propriétés générales de NiO.....	9
Tableau I. 3: Propriétés cristallographiques de NiO.....	10
Tableau I. 4: Quelques propriétés électriques de NiO.....	11

### **Chapitre III**

Tableau III. 1: Détermination des paramètres structuraux des couches minces de NiO sous différentes température de recuit.....	44
Tableau III. 3: Paramètres optiques des couches minces NiO sous l'effet de la température de recuit. ....	48



---

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

### INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs) en couches minces, sont des matériaux importants pour jouer de double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible. Les études portées sur les semi-conducteurs à base d'oxydes transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de l'optoélectronique [1]. Loin de leurs utilisations comme revêtements – couches protectrices ou intelligentes dans la catalyse, les TCOs se trouvent dans différents types de cellules solaires [2]. Ils sont employés comme électrodes transparentes et peuvent être utilisés dans tous les types de cellules utilisant les polymères comme couches actives (jonction active)[1]. La première coexistence d'une conductivité et transmittance a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO.

Les TCO sont en réalité des semi-conducteurs, et en tant que tel, ils peuvent être de deux types : type n (conduction assurée par les électrons) et type p (conduction assurée par les trous).

Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de nickel (NiO) est un semi-conducteur de type p à large bande interdite avec des propriétés chimiques stables [3]. L'oxyde de nickel (NiO) est utilisé de nos jours dans plusieurs applications technologiques: dispositifs d'affichage électrochromique, capteurs de gaz, catalyse, condensateurs électrochimiques ou électrodes de batteries lithium-ion, en raison de ses propriétés électroniques et catalytiques. Les propriétés physiques de tout nanomatériau, et donc la faisabilité réelle de son application, dépendent fortement de la stœchiométrie, de la densité des défauts et de la cristallinité, qui sont très sensibles aux conditions de croissance [4]. Les couches minces NiO sont synthétisées en utilisant différentes techniques, telles que le dépôt laser pulsé, la pulvérisation RF, le dépôt électrochimique et le Dip-coating (sol-gel)[5]. Le Dip-coating (sol-gel) est une méthode simple et moins onéreuse à mettre en œuvre; de plus, c'est la technique couramment employée dans l'industrie.

Le présent travail est consacré à l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de Nickel sur des substrats en verre par la méthode sol-gel (dip-coating).

Pour ce faire, nous allons subdiviser le présent manuscrit en trois chapitres [6].

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

- Le premier englobe quelques généralités et définitions sur les oxydes métalliques et l'oxyde de nickel.
- Le deuxième chapitre est consacré à une présentation des techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées.
- Le troisième chapitre est divisé en deux parties : Dans une première partie, nous abordons le protocole d'élaboration des couches minces du NiO par Dip-coating (sol-gel). Les résultats des caractérisations structurales, optiques et électriques obtenues par cette méthode y sont présentés.

# Chapitre I.

## Généralités sur les oxydes métalliques et état de l'art

### D'oxyde de nickel

---

Nous rappelons dans ce chapitre les principales propriétés des oxydes métalliques transparents conducteurs (TCOs) et en particulier celles de l'oxyde de nickel, les propriétés de NiO et les méthodes d'élaborations. Nous décrivons également les mécanismes de dopage des (TCOs).

---

## I. 1. Généralité sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap. Ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électriques et transparent dans le domaine du visible [7]. En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux. Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Baedeker, il a remarqué qu'après expositions à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient tout en maintenant son aspect conducteur [8,9].

Les avancées dans le domaine de TCOs n'ont réellement émergé que dans les années 1930 - 1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942 [8,10], il y a aussi ( $\text{CuAlO}_2$ ) en 1997. Durant les années 2000, les recherches sur les TCOs sont concentrés sur l'étude et la synthèse des oxydes Transparent conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O, l'oxydes de zinc étain ZTO, l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  [11] et l'oxyde de nickel NiO c'est le but de ce sujet.

En générale les TCOs se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type n par exemple ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ),  $\text{SnO}_2$ : Sb et  $\text{ZnO}$ : Al. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés et le plus majorité est l'oxyde de nickel (Sato et al. 1993). Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement, dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique [12].

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Les oxydes transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage par un métal. Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que

la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [13].

### I.1.1 Classification des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques constituent une classe importante de matériaux du point de vue scientifique et technologique. Ils ont trouvé d'énormes applications intéressantes dans différents domaines technologiques.

#### 1. Oxydes métalliques types n et types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (tableau I.1). La première concerne les types p (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types p sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupe les types n (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption [14].

##### a. Les oxydes non métalliques

Les éléments non métalliques les plus courants sont le soufre S (sous sa forme anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  ou anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$ ), le phosphore P (sous sa forme anhydride phosphoreux  $\text{P}_2\text{O}_3$ ), l'azote N (sous sa forme anhydride nitrique  $\text{NO}_5$  ou anhydride nitreux  $\text{NO}_3$ ), le carbone C (sous sa forme anhydride carbonique  $\text{CO}_2$ ).

##### b. Les d'oxydes métalliques

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient sont simples ou complexes [8].

**Tableau I. 1:** liste des principaux oxydes métalliques.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
$\text{SnO}_2$	$\text{NiO}$
$\text{WO}_3$	$\text{PdO}$

ZnO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O
Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>

### I.1.2 Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie ; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteur de gaz, anticorrosion, peinture, biotechnologie [15], photo catalyse, nanotechnologie, dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes [16]. Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux techniques d'élaboration, paramètres, et conditions de préparation de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nanostructurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes [17].

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- Une composition chimique bien définie.
- Une taille homogène.
- Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les matériaux sont constitués de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configurations : monolithes, poudre, particules, fibres ou tubes et couches minces [18].

## I.2 Définition d'une couche mince

Par définition, une couche mince d'un matériau donné est une partie de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnalité sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [19].

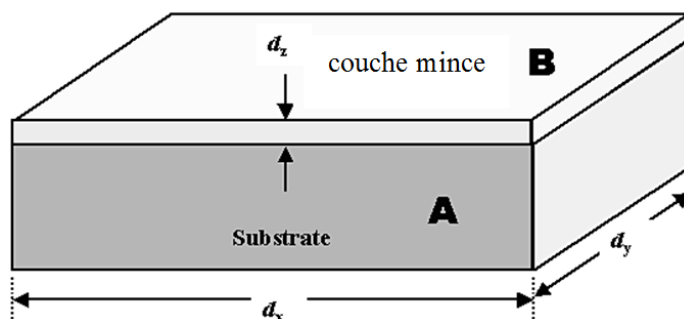


Figure I. 1. Schéma d'un film mince déposé sur un substrat.

### I.2.1 Méthode d'élaboration des couches minces

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

- Méthodes physiques.
- Méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant [20]



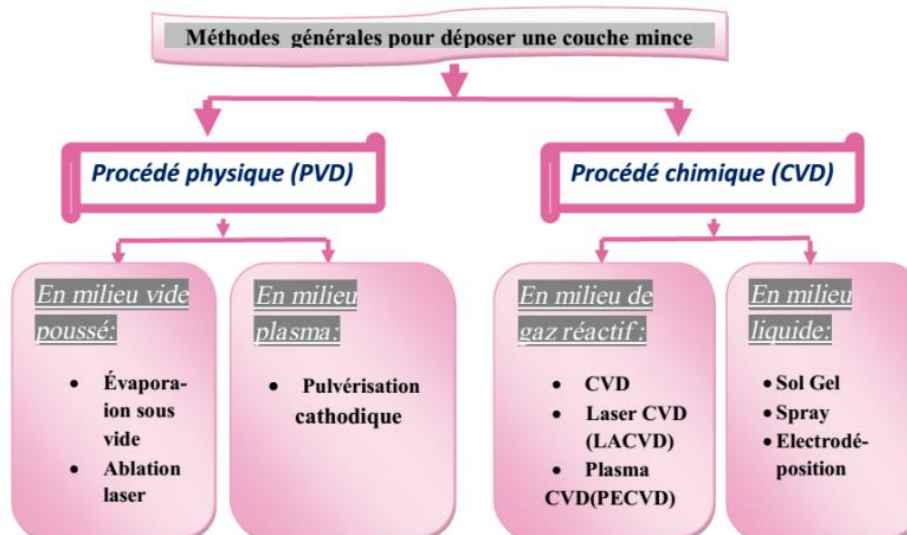


Figure I.12: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [21].

### 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 moins noire [22].

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 [23].

Le NiO possède une grande stabilité chimique et thermodynamique, très résistant à l'oxydation. Il peut être obtenu par différentes méthodes telles que [24, 25] :

- 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

## Généralités sur les oxydes métalliques et état de l'art d'oxyde de nickel

- 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[26]. Le tableau ci-dessous illustre quelques propriétés physiques de NiO.

**Tableau I. 2:** propriétés générales de NiO [27].

Formule	NiO
Structure cristalline	structure cubique (type NaCl)
Configuration électronique	3d <sup>8</sup>
Cation	Ni <sup>++</sup>
Énergie de liaison (O <sub>1s</sub> )	530 eV
Basicité optique	0.195
Oxyde ion polarisabilité	Haut
Masse molaire	74,6928 g/mol
Densité	6,67 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	1957°C
ΔH <sub>f</sub> pour la formation d'oxyde métallique par atome d'oxygène à 298 K	245.2KJ/mol
Energie de gap	2.0-4.3 eV
Type de conductivité	P-type
Résistivité	10 <sup>9</sup> -10 <sup>11</sup> (Ohm.m)
Coefficient de réaction	2.23
Constante Diélectrique	10
Indice de Réfraction (n <sub>D</sub> )	2.18
Numéro atomique moyen	18
Masse atomique moyenne (g)	27.35
Point d'ébullition (°C)	>2000

Solubilité dans l'eau (mg/L)	1.1 à 20 °C .insoluble
Enthalpie de formation a 298k	-240 KJ/mole d'atomes
Enthalpie So (JK <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	38.00

### I.3.2. Propriétés générales d'oxyde de nickel

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

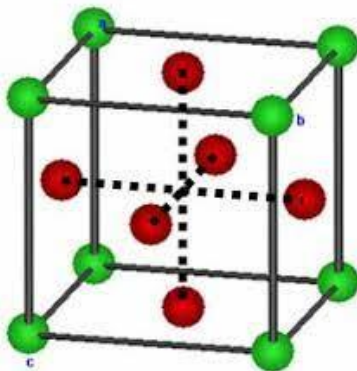
#### a. Propriétés cristallographiques

La forme minéralogique de la bunsenite NiO est rare. Par conséquent, il est synthétisé. Il existe de nombreux types de voies pour synthétiser le NiO. Parmi Ceux-ci, la voie la plus connue est la pyrolyse de Ni<sup>2+</sup>. Des composés tels qu'hydroxyde, nitrate et carbonate, ce qui donne une poudre vert clair. Le recuit sous atmosphère d'oxygène ou d'air conduit à une poudre de NiO noir, Ce qui indique un état non stœchiométrique [28]. L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl et de paramètre de réseau  $a = 4,176 \text{ \AA}$  (JCPDS, 47-1049) [28]. Les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumées dans le tableau (I.3).

**Tableau I. 3.** Propriétés cristallographiques de NiO [26].

	Structure cristalline	Paramètre de maile (A°)	Rayon ionique (pm)	Coordonné	Groupe d'espace
NiO	Cubique CFC	$a = 4.17$	(Ni <sup>+2</sup> ) = 72.0 pm (O <sup>-2</sup> ) = 140 pm	Ni = (0,0,1/2) O = (0,0,0)	Fm3m

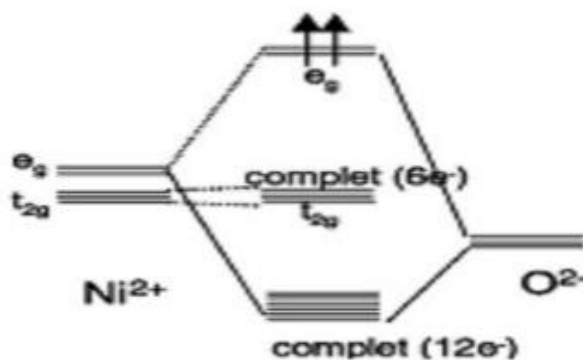
La Figure I. 2 présente la structure cristallographique d'oxyde de nickel et le spectre de DRX de NiO de phase Cubique (CFC) dans les littératures [30].



**Figure I. 2.** Structure cristalline de NiO

### b. Propriétés électriques de NiO

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bande, selon les valeurs des bandes interdites l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur. L'oxyde de nickel parmi les métaux de transition qui forme une famille importante par leur application. Leur propriété magnétique est due à la présence d'une bande d'énergie dite « bande d » [31]. Les fonctions d'onde de type 3d sont relativement localisées au voisinage du noyau atomique. La bande d pouvant contenir n totale de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV [32].



**Figure I. 3.** Structure électronique de NiO [33].

**Tableau I. 4 :** Quelques propriétés électriques de NiO [34].

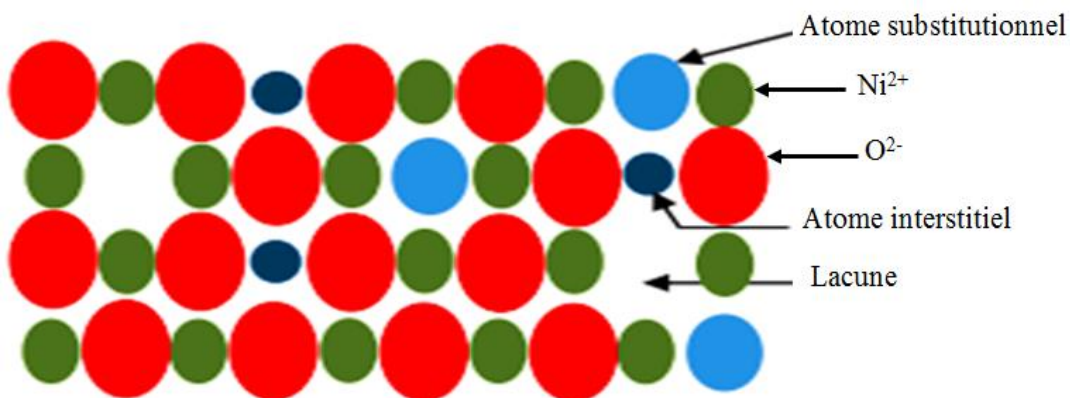
Élément	Unité	Gamme
Conductivité $\sigma$	$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	0.1-1
Mobilité $\mu$	$\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$	0.1-1
Densité électronique	$\text{cm}^{-3}$	$10^{18} - 10^{19}$
Constante diélectrique	Sans unité	11.9

### I.3.3 Défauts et impuretés dans le cristal de NiO

Les solides cristallins présentent une périodicité des atomes dans la structure cristalline. Un oxyde métallique parfait stœchiométrique est un isolant et en introduisant différents défauts à l'intérieur du cristal, les propriétés mécaniques, optiques et électriques de l'oxyde changent.

Différentes catégories de défauts peuvent exister à l'intérieur du cristal, tels que les défauts ponctuels, linéaires, planaires et en volume. Les défauts ponctuels sont courants dans différents cristaux en raison de la petite taille des atomes d'impureté. Les atomes interstitiels, substitutifs et vacants sont des exemples courants de défauts ponctuels [35].

La figure I.4 montre différents défauts ponctuels dans un cristal. Les dislocations (arête, vis ou mixte) sont des exemples de défauts linéaires. Les défauts planaires peuvent être divisés en deux catégories grains et les défauts d'empilement. Les joints de grains apparaissent lorsque différents plans cristallographiques se rejoignent [36].

**Figure I. 4.** Schéma d'un cristal de NiO pur non stœchiométrique.

La structure des défauts d'empilement est courante dans les structures fermées et compactes telles que le FCC et le HCP, et est causée par un mauvais alignement de plusieurs couches d'atomes dans une orientation préférée. Les propriétés physiques d'un échantillon peuvent être altérées en modifiant le nombre de défauts dans le cristal.

Les procédés de fabrication, le pourcentage d'impuretés et température de recuit ont des paramètres importants qui affectent les propriétés du film [37].

### **I.3.3. Applications de NiO**

Des couches minces d'oxyde de nickel sont utilisées en tant que [38],[39],[40] :

- 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.
- 

### **Conclusion**

Dans ce premier chapitre nous avons, décrit les principales caractéristiques des oxyde métallique transparents sur lequel est basé notre travail. Nous avons aussi présenté une définition sur les couches minces et ses méthodes d'élaboration. Nous avons présenté l'oxyde de nickel (NiO) comme couche de base de notre étude, ses propriétés structurales et électroniques.

# Chapitre II.

## Techniques expérimentales de caractérisation

---

La connaissance des propriétés structurales, microstructurales et électriques d'un matériau donné synthétisé en laboratoire requière l'utilisation de techniques de caractérisation diverses. Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre travail, avec une brève définition et principe de fonctionnement.

---

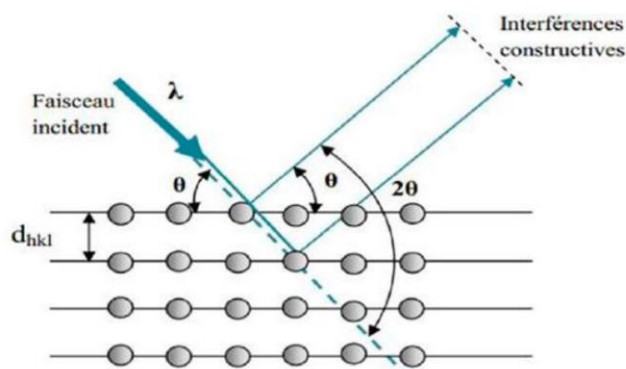
## II.1 Techniques de caractérisations structurales

### II. 1.1. Analyse structurale et microstructurale par Diffraction des rayons X

#### a. Définition et principe

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive, elle permet d'obtenir différentes caractéristiques d'un matériau cristallin à partir d'un ensemble de raies, dites raies de diffraction qui constituent un diffractogramme. Si un rayon X incident de longueur d'onde  $\lambda$ , ayant un angle d'incidence  $\theta$  sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (Fig.II.1), il n'y a alors diffraction que si la loi de Bragg est vérifiée [46].

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



**Figure II.1.** Faisceau de rayons X diffracté par un réseau.

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice

$\theta$ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : Ordre de la réflexion (nombre entier).

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Un diffractogramme permet de remonter à plusieurs caractéristiques du matériau:

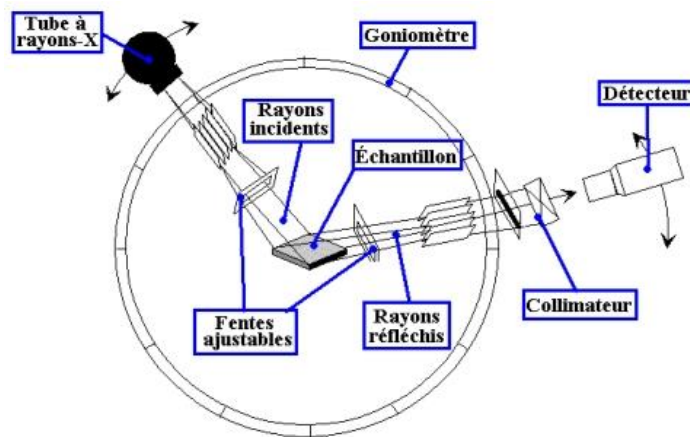
- La position : la position des pics permet l'identification des phases cristallines et le calcul des paramètres de mailles ; c'est l'étude structurale de la phase présente ;



- La forme et la largeur : la forme des pics donne des informations sur la taille des domaines cohérents (cristallites) et sur le taux de défauts de structure et de contraintes présents dans l'échantillon et ceci est connu comme l'étude microstructurale ;
- L'intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents plans atomiques de la maille cristalline.

### b. Diffractomètres RX utilisés

Nous avons utilisé le diffractomètre Bragg-Brentano de type «Bruker-AXS-D8», Université de Blida 1, laboratoire de CPIMAE de département chimie des procédés, Faculté de Technologie, en configuration rasante fonctionnant avec une anticathode au Cu ( $\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$ ). L'angle d'incidence  $\varpi$  est défini comme l'angle entre l'échantillon et le rayon X incident. L'angle de diffraction,  $2\theta$ , est défini comme l'angle entre le faisceau incident et le détecteur (Figure.II.2). En configuration Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ), le tube est fixé et l'échantillon tourne à  $\theta$  °/min, et le détecteur quant à lui tourne à  $2\theta$  °/min, d'où son nom.



**Figure II.2.** Schéma de la configuration rasante dans un diffractomètre de rayons X.

#### b.1 Détermination des distances inter-réticulaire et des paramètres de maille :

Les distances interréticulaires des différentes familles des plans  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda, \text{ avec } n = 1$$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Dans le cas de NiO (maille cubique), la relation reliant les distances interréticulaires des plans ( $hkl$ ) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \dots\dots\dots (II.2)$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  avec les valeurs mentionnées dans la fiche (JCPDS), donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

## **b.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites**

### **b.2.1. La méthode de Scherrer**

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans: ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi – hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction (Figure. II.3) [55,56].

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer: [56,57]

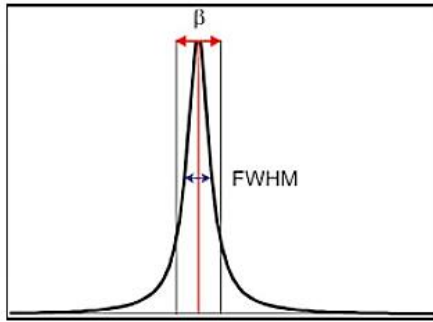
$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \dots\dots\dots (II.3)$$

Où :  $k$ : Facteur de forme ( $k \cong 0.9$ )

$D$  : la taille moyenne des cristallites en (Å),

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage (FWHM) en (rad).



**Figure II. 3.** Illustration montrant de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [55].

**b. 2. 2. Détermination de la densité de dislocation**

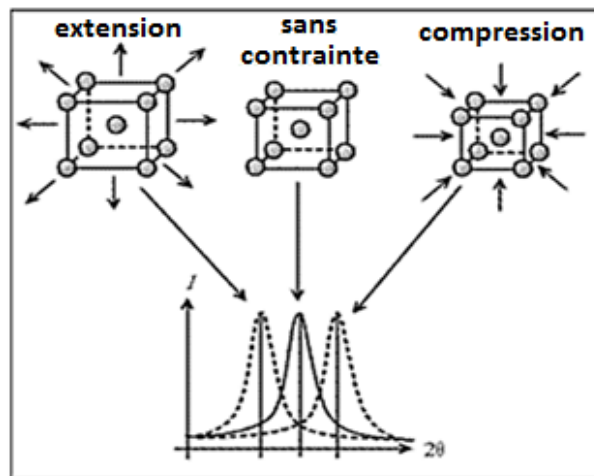
La densité de dislocation  $\delta$ , qui est définie comme la ligne de dislocation par unité de volume, [60].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (II.4)$$

Où  $\delta$ : est la densité de dislocation, D : est la taille des cristallites.

**b. 2. 3. Détermination des cristallites par la méthode de Williamson-Hall**

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches (JCPDS) et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles.



**Figure II.4.** Illustration du phénomène de décalage.

Les déformations " $\varepsilon$ " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [60].

$$\beta \cos\theta = \varepsilon (4\sin\theta) + \frac{k\lambda}{D} \dots\dots\dots (II.5)$$

Où  $\varepsilon$  : est la déformation.

$\beta$ : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

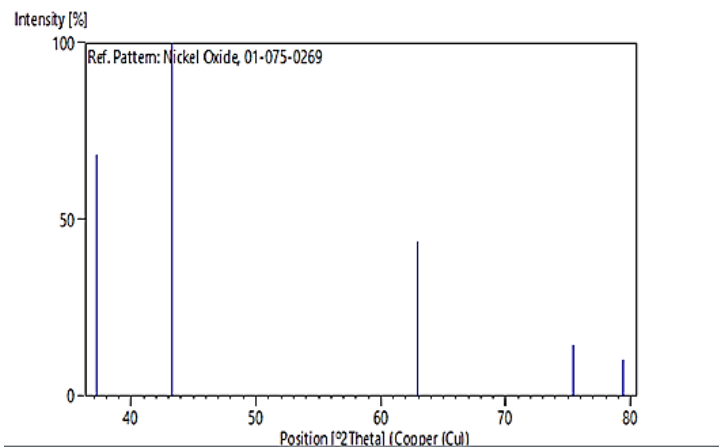
$\theta$  : l'angle de diffraction

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*  
 Structure: *Kededy, H., Drukalsky, A., J. Am. Chem. Soc., 76, 5941, (1954)*

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2,41113	37,263	68,4
2	2	0	0	2,08810	43,296	100,0
3	2	2	0	1,47651	62,893	43,7
4	3	1	1	1,25917	75,433	14,4
5	2	2	2	1,20557	79,427	10,4

**Stick Pattern**



**Figure II.5.** Fiche JCPDS N ° 01-075-0269 relative à l'oxyde de nickel.

## II.2. Techniques de Caractérisations

### II.2.1 Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les impuretés, les porteurs de charges libres, la porosité, l'épaisseur des couches et sur la qualité des interfaces tupe de liaison .

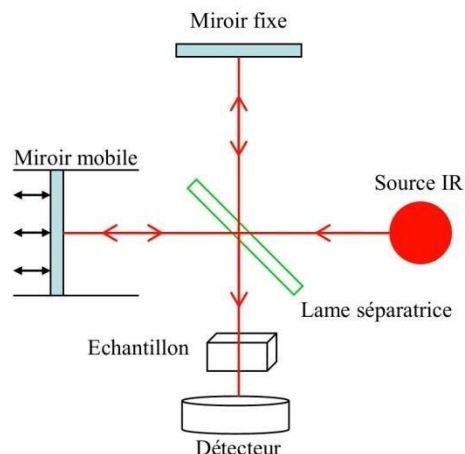
### **a- Principe de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement. Par conséquent on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge se situant entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Le phénomène de l'absorption dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La (figure II.6) décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigé sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur qui le transforme en signal électrique.



**Figure II.6.** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

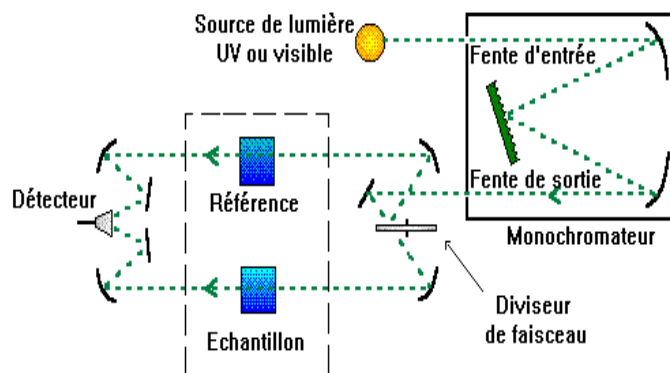
Le dispositif avec lequel les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus est un spectromètre à transformée de Fourier de type «Thermo-Nicolet», équipé d'un détecteur DTGM KBr. Tous les spectres ont été collectés en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et 32 balayages.

## II.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible

### a. Principe de fonctionnement

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'**absorption du rayonnement par les molécules** dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm par exemple.

Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles (Figure II.7) :



**Figure II.7.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.



$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{100}{T\%} \dots\dots\dots (II.7)$$

$I_0$  : L'intensité de la lumière incidente ;

$I$  : L'intensité lumineuse transmise ;

$\alpha$  : Coefficient d'absorption ;

$e$  : L'épaisseur de la couche.

**b. 2. Détermination de la valeur de bande interdite**

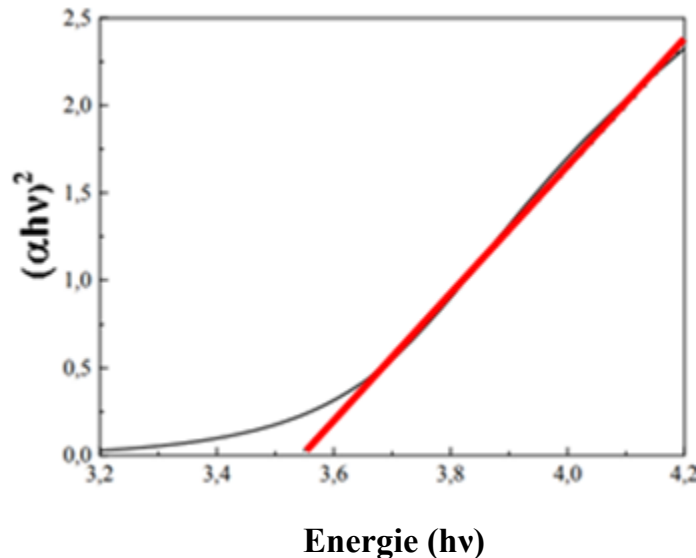
Dans le domaine de forte absorption, pour un gap direct tel que celui du NiO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [57] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(II.8)$$

$A$  : Constant,  $E_g$  [eV]: Gap optique,  $h\nu$  [eV]: L'énergie d'un photon,

$n$  : indique le mécanisme d'absorption optique 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.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$ . On extrapole la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de la bande interdite directe  $E_g$  (figure II.8) :



**Figure II.8.** Détermination de gap [57].



**b. 3. Énergie de d'Urbach ( $E_u$ )**

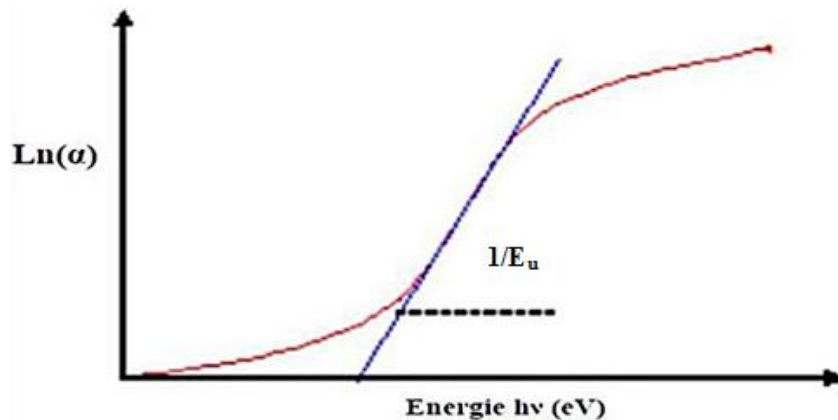
En général, en absorption optique, les bords de bande rapprochés, un électron du haut de la bande de valence est excité dans le bas de la bande de conduction à travers la bande interdite d'énergie. Au cours de ce processus de transition, si ces électrons arrivent en désordre, il provoque la densité de leurs 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» (figure II.9). Par conséquent, le coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  se détache également en mode exponentiel et l'énergie associée à cette queue est appelée énergie d'Urbach et peut être calculée par l'équation suivante [58].

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots \dots \dots (II.10)$$

Où :  $\alpha_0$  est une constante,  $h\nu$ : l'énergie des photons et  $E_u$ : l'énergie d'Urbach.

L'énergie d'Urbach est déterminée 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 l'inverse de la pente de la région linéaire, on détermine la valeur d' $E_u$  [58].

En traçant  $(\ln \alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ , on peut déterminer la valeur de  $(E_u)$  comme il est indiqué sur la (figure II. 9) [58].



**Figure II.9.** Variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  [58].

## II. 3. Caractérisation électrique des films

### III.3.1 Méthode des quatre pointes

Les propriétés électriques sont très importantes dans la caractérisation des matériaux. La résistivité des couches minces est déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes, composé d'un générateur/mesureur KEITHLEY 237, d'une tête quatre pointes. Ce type de générateur permet de mesurer au maximum des résistances de  $10^{14}\Omega$ . La figure II.10 représente le dispositif de mesure. Les électrodes d'amenée de courant (électrodes extérieures) et de collecte de potentiel induit par la résistance de la couche (électrodes intérieures) sont en carbure de tungstène. La couche mince est posée sur la plaque.



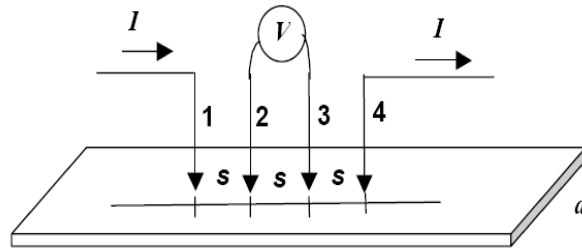
**Figure II.10.** Dispositif de mesures électriques « 4 pointes ».

Les pointes sont alignées manuellement sur le dépôt et espacées d'environ un millimètre (figure II.10). Le courant injecté entre les deux pointes extérieures est délivré par un générateur Keithley 237. Il peut varier de quelques nano-ampères à quelques milliampères selon le caractère résistif de la couche. La tension est mesurée entre les bornes internes par un voltmètre Keithley 2700. La mesure de la résistance est moyennée sur 10 valeurs pour chaque mesure. L'ensemble du dispositif est maintenu dans une cellule noire sous atmosphère.

#### a- Principe de la méthode des 4 pointes

Le principe de la méthode est simple et il est schématisé sur la figure II.11. Des contacts métalliques sont déposés en ligne sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant  $I$  entre les deux pointes les plus éloignées l'un de

l'autre et on mesure la tension  $\Delta V$  entre les deux autres pointes. Le rapport  $V/I$  est lié à la résistivité en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon.



**Figure II.11.** Schéma de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes.

De manière générale, lorsque l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, la résistance peut s'exprimer sous la forme [49] :

$$R = \frac{U}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e} \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

Où :  $\rho$  la résistivité de la couche;  $e$ : l'épaisseur

$R_s$  : définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche

Dans cette méthode, lorsque les quatre contacts sont placés de manière symétriques et alignés, la résistance peut alors s'écrire :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot eR = 4.532 e(cm)R(\Omega) \dots\dots\dots (\text{II.12})$$

Le coefficient 4.53 est un coefficient correcteur qui n'est valable que si la distance  $s$  entre les pointes est très petite par rapport à la longueur et à la largeur de la couche. Lorsque ces dimensions deviennent plus proches de  $s$  le coefficient correcteur diminue.

## II. 4. Technique d'élaboration de NiO

### II. 4. 1. Le procédé Sol-gel

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a

rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux.

### a. Principe de la technique :

Il présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques.

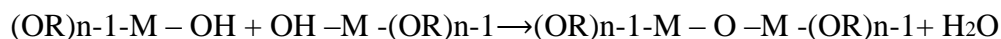
- **Formation du sol :**

Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable " **SOL** " à partir de précurseurs chimiques en solution. C'est la réaction d'hydrolyse [60].



- **Formation du gel :**

Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interaction entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " **GEL** ". Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcolgel [52]. Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants [52]. C'est la réaction de Condensation-polymérisation.



Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

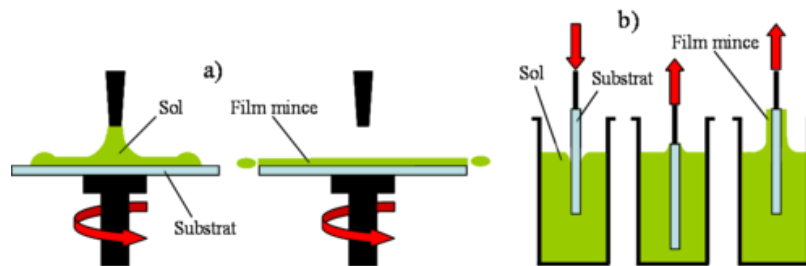
- ❖ **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ❖ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

### b. Les différents types de déposition par sol-gel :

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- le " spin-coating " ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (Figure II.12.a).
- le " dip-coating " ou trempé : il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt (Figure II.12.b).
- Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.



**Figure II.12.** Etapes principales de la méthode Sol-Gel : (a) spin-coating, (b) dip coating [53].

### c. Les paramètres influençant la cinétique des réactions :

- **Influence de PH:**

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique [52]. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique », on obtient après gélification une structure ouverte.

- **Vieillissement du gel:**

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel, elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire:

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à des nouvelles liaisons) ;
- Le mûrissement (processus de dissolution et de réprécipitation) ;
- La transformation de phase ou synérèse.

- **Séchage :**

La phase de séchage est une étape délicate et très importante dans la réalisation des couches [64], elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure [52], provenant des forces capillaires induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [53].

- **Traitement thermique ou recuit des couches minces :**

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage, cette phase est primordiale dans la formation du matériau [52].

Le recuit a trois fonctions principales [53] : L'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation des espèces et la densification du matériau. En effet, après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création des contraintes. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 C° et 1400 C°.

## **II.5. Dépôt de NiO par Dip-Coating**

### **II.5.1. Montage utilisé**

La préparation d'oxyde de nickel (NiO) par la méthode sol-gel est assurée par Dip-coating. Le schéma suivant (figure II.13) présente l'instrumentation nécessaire à la technique du dip-coating, ce montage se trouve au Laboratoire LASICOM - Université de Blida.

Le substrat est disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient en verre. On descend alors l'échantillon fixé à une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié du programme pilotant le moteur ; une fois le substrat immergé, on le laisse se stabiliser une minute à la surface du liquide et on remonte à vitesse constante, la vitesse utilisée est de 70 mm/min. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon, stries qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert ; immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Le séchage est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Le séchage s'effectue à basse température par infrarouge [47].

La dernière étape du procédé est le recuit ou le traitement thermique. Cette étape a deux fonctions principales:

- L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ
- Densification du matériau [47].

C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré (Figure II.13).



1. Écran LCD
2. clavier
3. béc en verre
4. Chauffage IR
5. capteur de température
6. couvercle chauffant

**Figure II.13.** Dispositif expérimental du Dip-Coating.

**II.5.2 Choix et étape de nettoyage des substrats**

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation Thermique, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible

Les étapes du nettoyage des substrats sont comme suit :

- Nettoyage avec une eau savonneuse ou un détergent. Ensuite, ils sont rincés à l'eau distillée pendant 5 min.
- Nettoyage avec de l'acétone pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Nettoyage dans l'éthanol pendant 5 min à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5min.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination

**Conclusion**

Dans ce chapitre, on a présenté l'ensemble des équipements et des techniques de caractérisation utilisées pour l'observation et la qualification de la qualité cristalline, optique et électrique des échantillons dans les travaux de mémoire.

Enfin, on a présenté la technique de dip-coating nécessaire à la préparation des couches minces d'oxyde de nickel non dopé et codopé cobalt et cuivre, ainsi que les différents traitements et les nettoyages utilisés pour la préparation des substrats avant la croissance.



# Chapitre III.

## Elaboration et caractérisation des couches minces

### d'oxyde de nickel

---

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail, il est divisé en deux parties : La première partie de ce chapitre aborde l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes de nickel (NiO) ainsi que l'effet du stabilisant sur les propriétés physique du NiO.

Dans la deuxième partie nous allons étudier l'effet de la température sur les propriétés physiques des couches minces du NiO.

---

Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des films élaborés, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. Dans cette étude, nous allons intéresser aux effets des différents paramètres (stabilisant et température de recuit) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces NiO préparées par dip-coating.

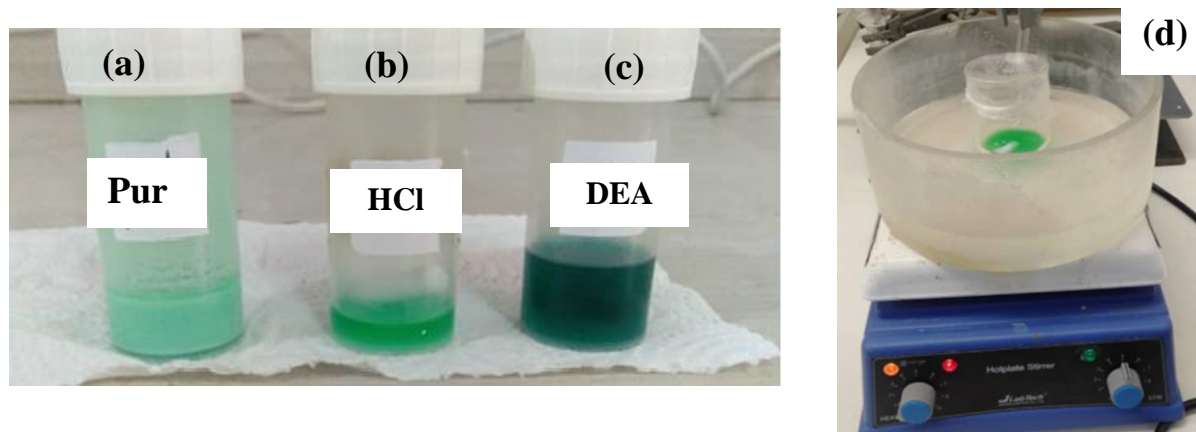
### III.1. Effet du stabilisant sur le dépôt des couches minces d'oxyde de nickel

#### III.1.1 Synthèse des couches minces d'oxyde de nickel

Les dépôts de NiO ont été préparé en diluant une quantité d'acétate de nickel hydraté ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans le solvant éthanol. Après homogénéisation, le mélange est ensuite chauffé pendant une quinzaine de minutes. Afin de réduire l'agglomération des particules de la solution, nous avons préparé trois solutions contenant l'acétate de nickel et l'éthanol :

- i) Pour la 1<sup>ère</sup> solution, sans additif ;
- ii) Dans la 2<sup>ème</sup> solution, nous avons ajouté quelques gouttes d'acide chloridrique (HCl) ;
- iii) Dans la 3<sup>ème</sup> solution, nous avons ajouté quelques gouttes de la diéthanolamine (DEA).

On met les solutions sous chauffage et agitation. La solution a été déposée par Dip-Coating sur des substrats en verre, avec une vitesse de tirage de 70 mm/min. Les couches déposées sont ensuite séchées par infrarouge à 100°C pour quelques minutes afin d'éliminer le solvant en excès. L'opération est répétée 10 fois afin d'obtenir l'épaisseur voulu. Un traitement thermique est par la suite appliqué aux dépôts obtenus à 300°C à l'air pendant 1 h.



**Figure III.1.** Solution préparée à partir de l'acétate de nickel dans l'éthanol en utilisant : (a) sol 1: sans additif, (b) sol 2: HCl, (c) sol 3: DEA comme stabilisant, (d) solution de NiO.

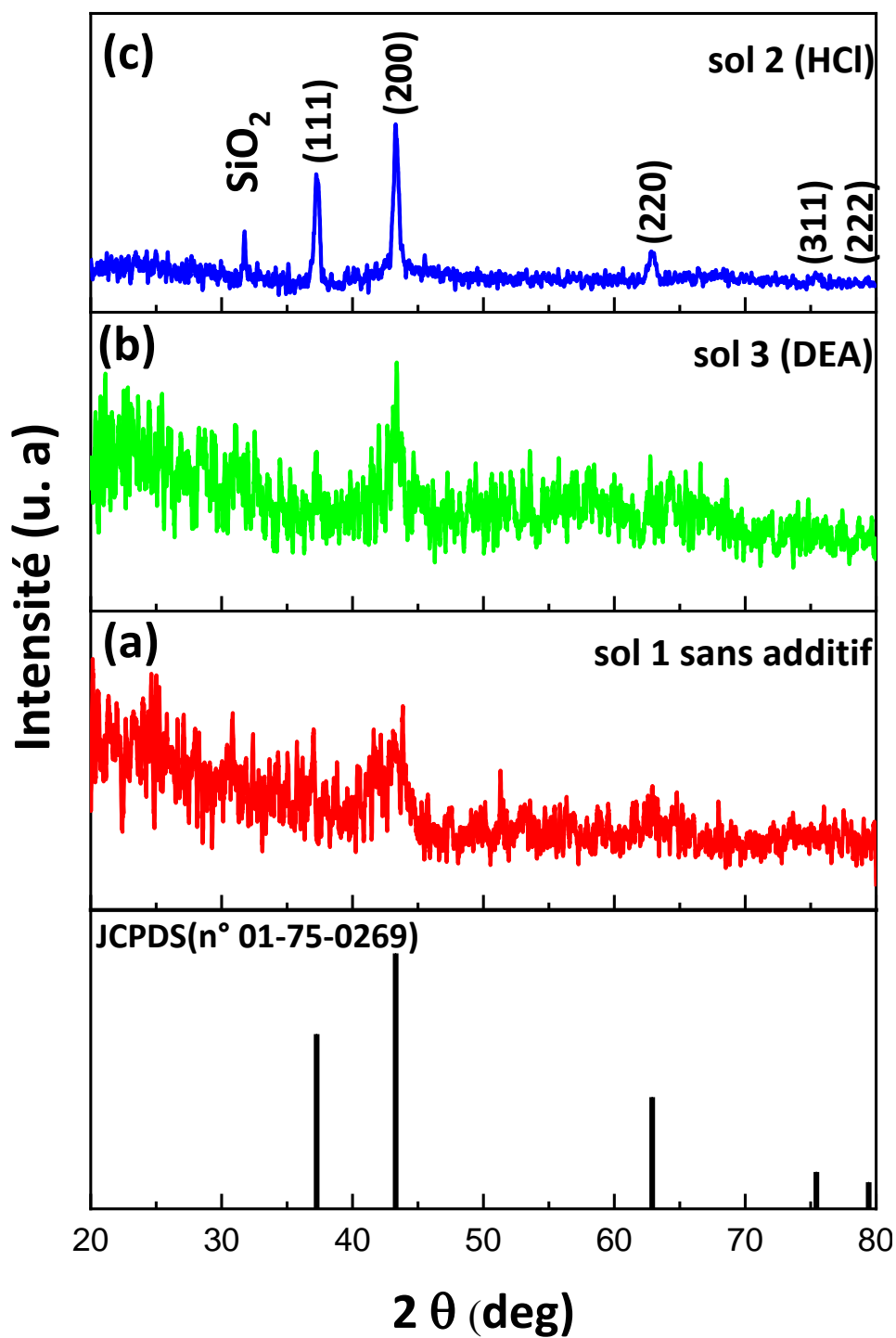
### III.1.3 Caractérisation structurale du film d'oxyde de nickel

#### a. Caractérisation par diffraction de RX

Les diffractions des rayons X des films de NiO non dopé à différentes concentrations sont illustrées dans la Figure.III.2, ces spectres sont traités par le logiciel « Bruker-AXS-D8 ». L'identification des pics s'effectue en comparant le diffractogramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards).

L'identification des pics par la fiche « JCPDS » montre que le film NiO cristallise dans le système cubique à faces centrées de type NaCl groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (JCPDS, n°. 01-75-0269). Les pics correspondant aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) sont localisés à  $2\theta \approx 37,4^\circ$ ;  $43,4^\circ$ ;  $62^\circ$ ;  $75^\circ$  et  $79^\circ$  respectivement, conformes à ceux rapportés dans la littérature [61], sans aucune phase secondaire. Tous les films présentent une orientation préférentielle suivant le plan (200) quel que soit le type du solvant. L'existence d'une phase à  $2\theta \approx 31,4^\circ$  correspond au dioxyde de silicium ( $SiO_2$ ) selon JCPDS (n° 01-082-1409) du au substrat verre.

Au début des essais on a testé en premier lieu l'acide chloridrique (HCl) et le diéthanolamine (DEA) comme stabilisant pour éviter l'agglomération des particules, mais d'après les résultats de DRX, on a remarqué que le film formé par la solution contenant (HCl) présente une meilleure cristallisation. C'est ce stabilisant qu'on a alors retenu dans toutes les préparations.



**Figure III. 2.** Diffractogramme de RX du film NiO déposé sur un substrat de verre

(a) sol1: sans additif, (b) sol 2: HCl, (c) sol 3: DEA.

### III.2. Effet de la température sur les propriétés physiques de NiO

Pour étudier l'influence du traitement thermique sur les propriétés physiques des couches, on a suivi le même procédé, dans un bécher on mélange une quantité d'acétate de nickel hydraté ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'éthanol sous chauffage et agitation. Le recuit a été effectué aux températures de  $300^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  pendant 1h en gardant les mêmes paramètres de dépôt. Les films déposés ont été caractérisé par DRX, FTIR et UV-Vis.

#### III.2. 1 Caractérisation structurale

##### a. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure ci-dessous présente les diffractogrammes des rayons X des couches minces NiO déposées sur un substrat de verre après recuit à  $300^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ .

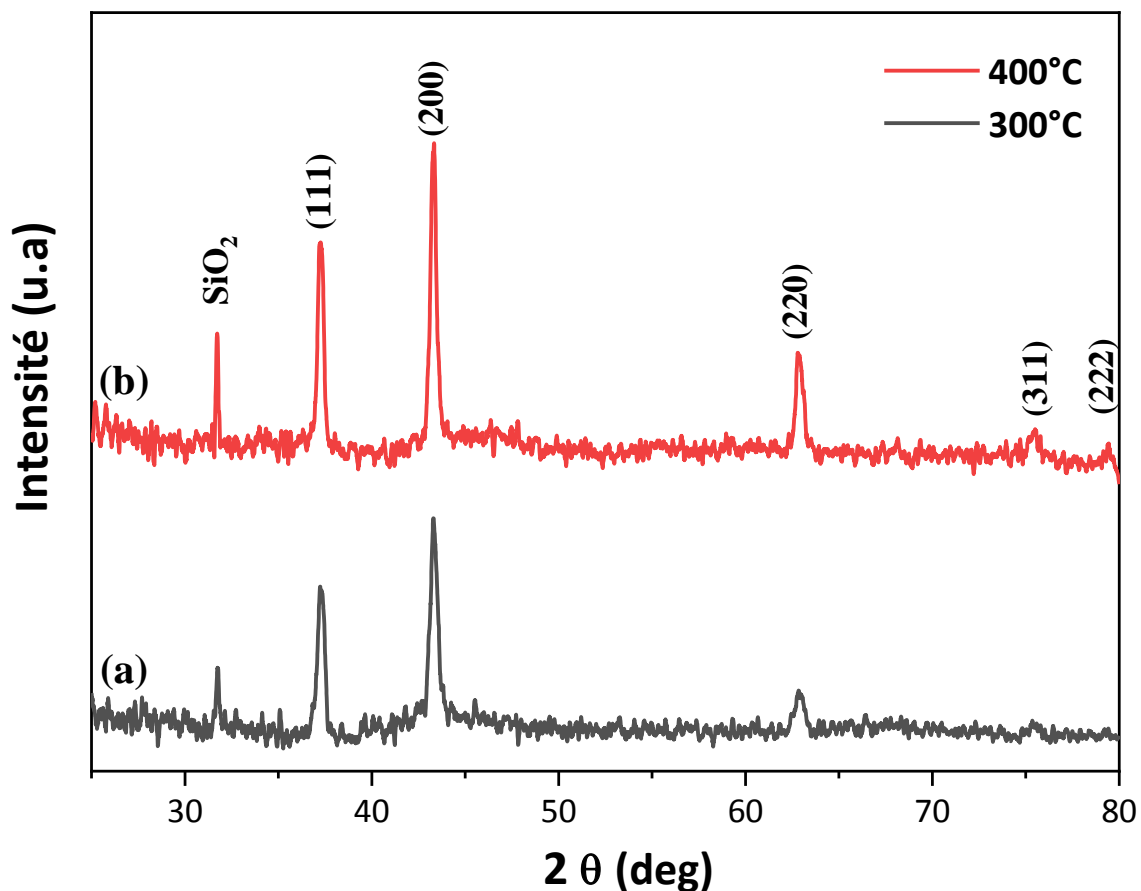


Figure III.3. Diffractogramme du film NiO déposé sur un substrat de verre après recuit à

(a)  $300^\circ\text{C}$  et (b)  $400^\circ\text{C}$ .

Les deux diffractogrammes présentent les mêmes pics qui sont parfaitement compatibles avec le NiO cristallin de structure cubique de type NaCl (Fm3m) selon la fiche (JCPDS, n°. 01-75-0269), avec une orientation préférentielle suivant le plan (200) situé à 43,3°. Les pics de diffraction de NiO sont plus intenses après recuit à 400°C.

Le paramètre de maille (a) des films calciné à 300°C et 400°C est de 4,67Å et 4,17Å, respectivement, supérieur à celui de NiO standard ( $a_0 = 4.176 \text{ \AA}$ ).

Une taille de cristallites moyenne a été estimée en utilisant la formule de Scherrer (eq.II.3), allant de 20,67 Å à 32,5Å pour les échantillons calciné à 300°C et 400°C, respectivement. Ceci a été également observé par S. RANJIT et al. [62] qui a montré que l'amplitude du pic (200) dépend principalement du nombre de cristallites qui suivent cette orientation. Lorsque la température de dépôt augmente, les cristallites s'orientent plus facilement selon le plan (200) et l'amplitude du pic (200) augmente.

**Tableau III. 1 :** Détermination des paramètres structuraux des couches minces de NiO sous différentes température de recuit.

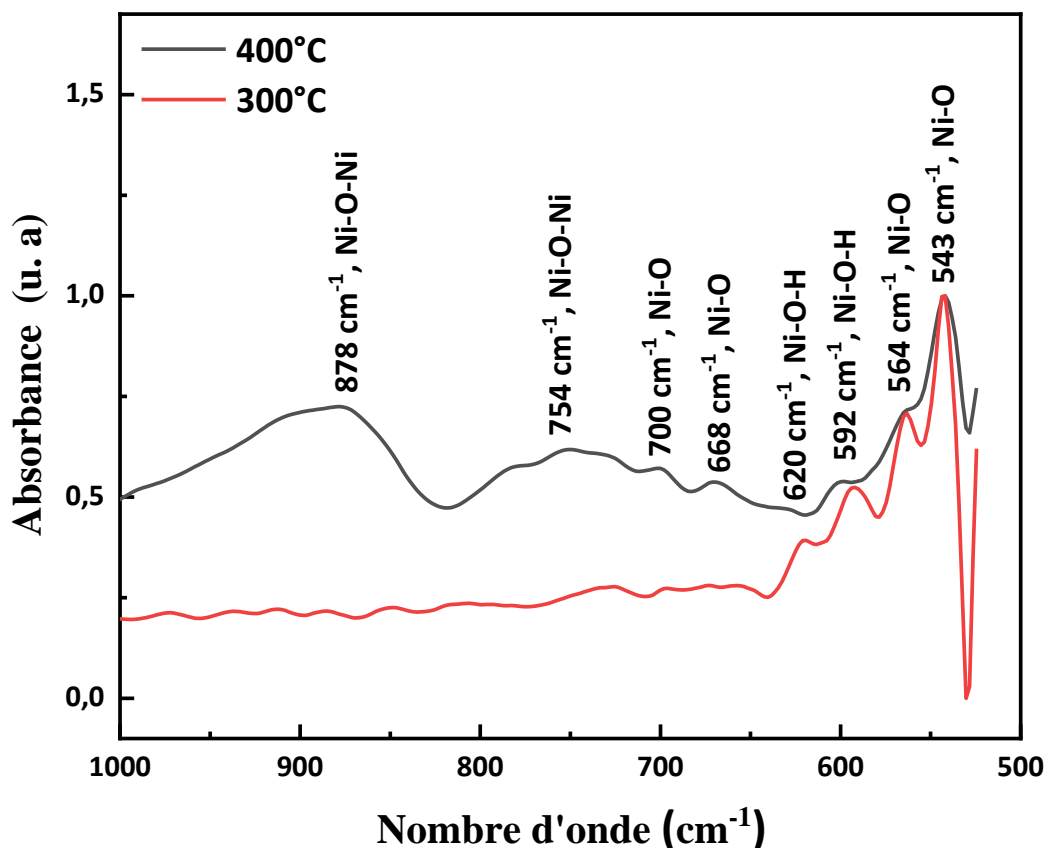
Température de recuit (°C)	Taille de cristallite D (nm) Scherrer	Densité de dislocation $\delta(\text{lignes/m}^2) \cdot 10^{16}$	Angle $2\theta_{(200)}$ (deg)	Paramètre de réseau a (Å)	$d_{(200)}$
300	20,76	0,232	43,309	4,67	2,334
400	32, 5	0,094	43,310	4,17	2,098

## III.2. 2 Caractérisation optique du film d'oxyde de nickel

### a. Caractérisation par FTIR

Les spectres FTIR ont été enregistrés sur une gamme de fréquences allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre infrarouge (Thermo-Nicolet). Les fréquences de vibration d'Infrarouge des films NiO pur déposés sur verre après traitement thermique, ont été étudiées (figure III.4). En général, les oxydes et les hydroxydes des nanoparticules métalliques donnent

des pics d'absorption dans la région des nombres d'onde inférieure à  $1000\text{ cm}^{-1}$  qui provient des vibrations interatomiques [63-65].



**Figure III. 4.** Spectre FTIR d'une couche de NiO/verre après recuit à (a)  $300^{\circ}\text{C}$  et (b)  $400^{\circ}\text{C}$ .

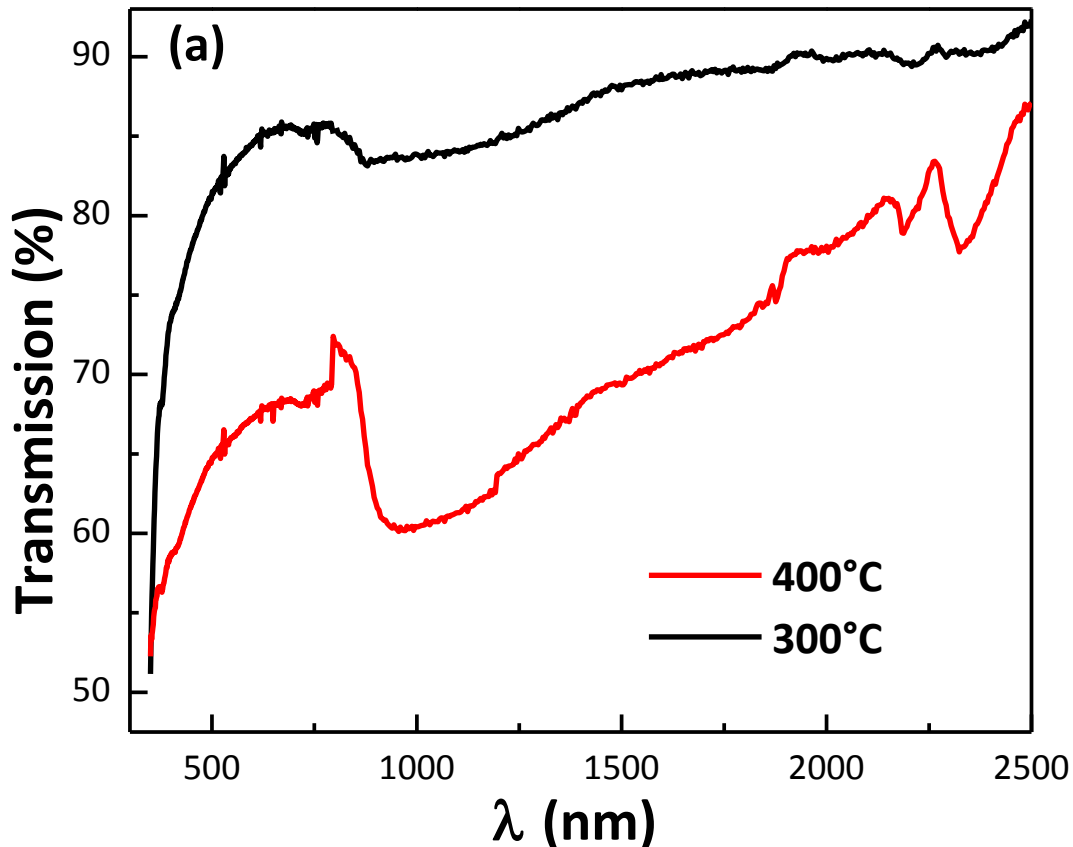
Comme indiqué dans le spectre, pour tous les échantillons, les bandes caractéristiques à :

- $543$  et  $564\text{ cm}^{-1}$ , correspondent à la vibration d'étirement de la liaison Ni-O [66-68].
- $658$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au mode de vibration d'élongation de Ni-O [66-68].
- $592$  et  $620\text{ cm}^{-1}$ , correspondent à la vibration d'étirement de la liaison Ni-O-H [66-68].
- $739$  et  $878\text{ cm}^{-1}$  se réfèrent au mode de flexion de la liaison Ni-O-Ni [65].

### b. Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis

L'utilisation de la transmission optique permet de déterminer les paramètres et les propriétés optiques des couches minces déposées essentiellement sur un substrat en verre.

Les courbes de transmittance montrent que les dépôts étaient relativement transparents après recuit à 300°C et que cette propriété diminue significativement en augmentant la température de recuit à 400°C (Figure III.5). En effet, la couche est verte avant recuit et elle devient brune après recuit ce qui explique la diminution de la transparence qui fluctue légèrement dans la gamme de longueurs d'onde du visible.



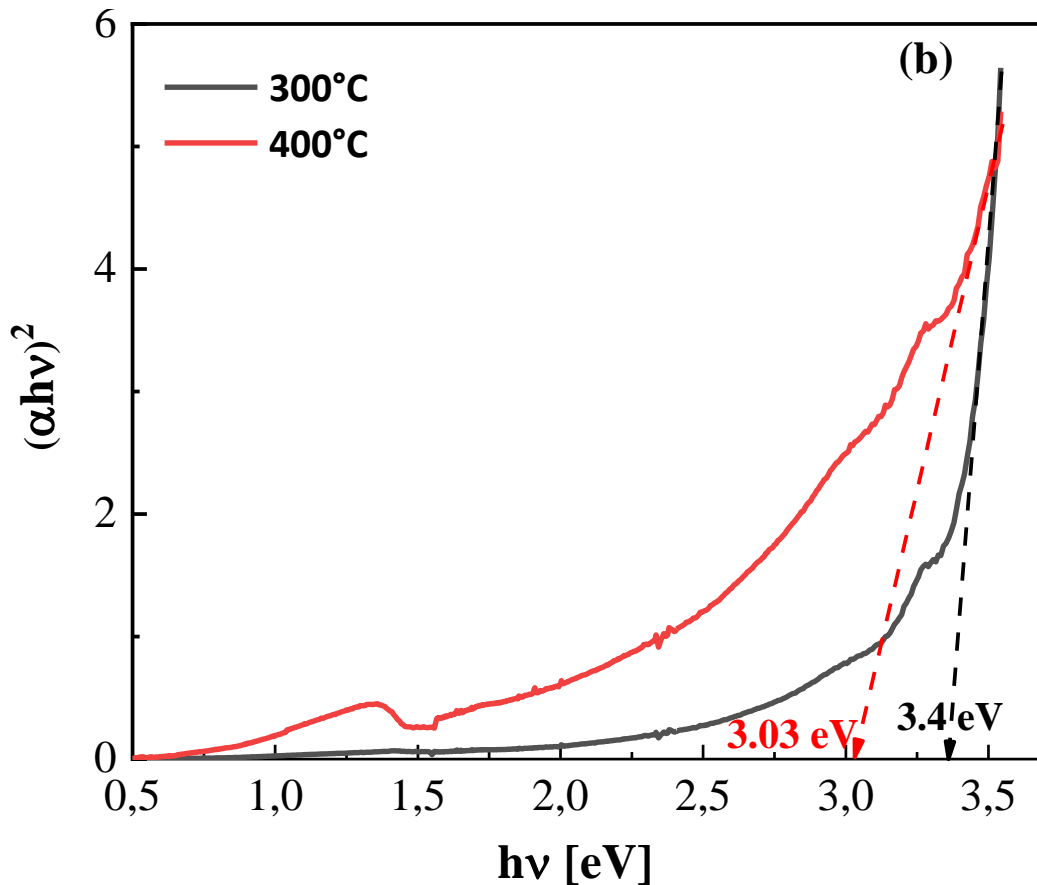
**Figure III. 5. (a)** Spectre de transmission de la couche d'oxyde de nickel « NiO » déposée sur du substrat en verre après recuit à 300°C et 400°C.

Nous pouvons remonter à  $E_g$  en utilisant la relation (eq II.8) :

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



La Figure III.5 illustre la variation du  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  d'une couche mince NiO déposée sur verre après recuit à 300°C et 400°C, où l'extrapolation de la partie linéaire nous donne le gap optique ( $E_g$ ) pour une couche NiO/verre, un gap d'une valeur de 3.4 eV et 3.03 eV, respectivement [62]. On remarque une diminution du gap optique lorsque la température augmente.



**Figure III. 5. (b)** Détermination du gap optique de la couche d'oxyde de nickel « NiO » après recuit à 300°C et 400°C.

L'énergie d'Urbach est également connue sous le nom de largeur de queue de bande et est due au désordre dans le film mince. La variation de la longueur de liaison et de l'angle de liaison par rapport à leur valeur standard dans le matériau cristallin est appelée désordre [69]. L'énergie

d'Urbach des films minces de NiO dépend des défauts structuraux, de la densité des dislocations, de certains défauts de lacune et des états interstitiels dans les films [70]. L'énergie d'Urbach est déterminée à partir de la partie linéaire des tracés  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ . Les valeurs de l' $E_u$  sont résumées dans le tableau III.3. On voit évidemment que l' $E_u$  diminue si la température de recuit augmente comme le montre le tableau III.3.

Le tableau suivant donne les différentes valeurs du gap optique et de l'énergie d'Urbach des couches minces NiO pour différentes température de recuit.

**Tableau III.2** : Paramètres optiques des couches minces NiO sous l'effet de la température de recuit.

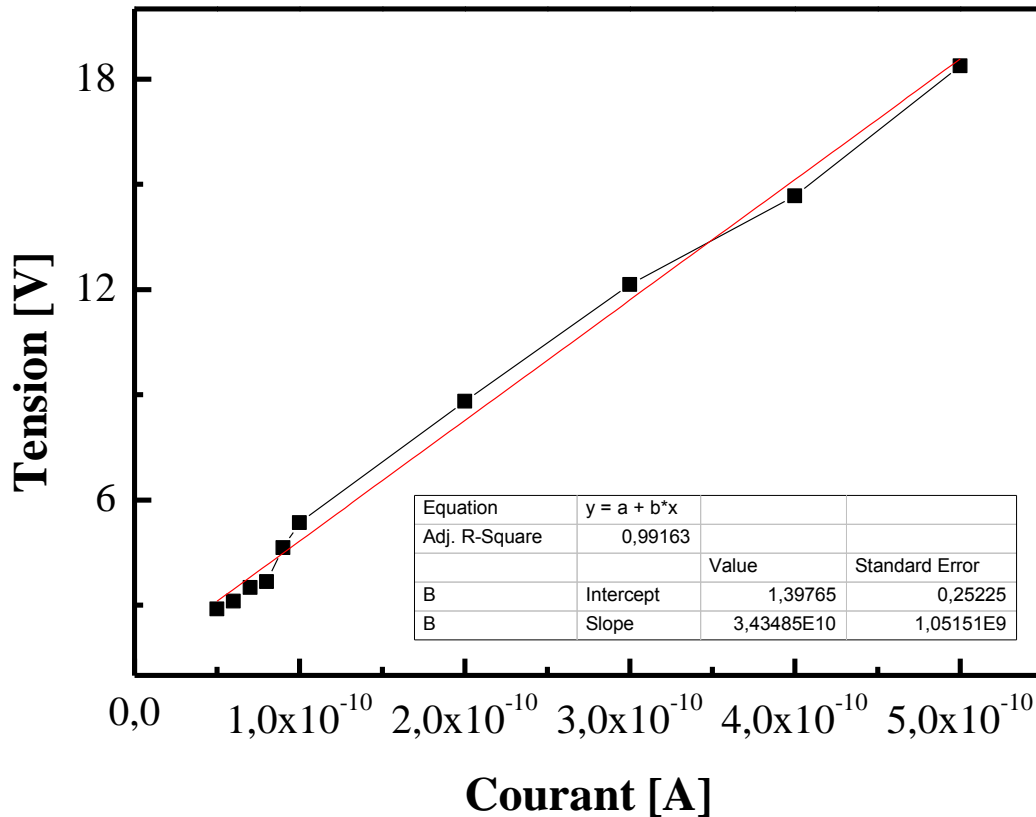
Température de recuit (°C)	$E_g$ (eV)	$E_u$ (eV)
300	3,4	0,331
400	3,03	0,266

### III.3.4 Caractérisation électrique du dépôt d'oxyde de nickel

#### a. Mesure par la méthode des 4 pointes

Les tensions mesurées pour différents courants appliqués par la méthode des quatre pointes (chap II), sont reportés sur le graphe de la figure III.14.

L'allure de la courbe est linéaire, sa pente permet d'en déduire la résistance entre les pointes mesurant la tension:  $R = 3 \cdot 10^{10} \Omega$ . La valeur de la résistivité de l'échantillon d'épaisseur mesurée par ellipsométrie,  $d = 113 \text{ nm}$ , est alors calculée par la formule (Eq II.12)  $\rho = 1.7 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cette valeur montre que la couche NiO est résistive.



**Figure III.6.** Variation de la tension en fonction du courant appliqué.

## Conclusion

Dans ce chapitre, des couches minces de NiO ont été déposées par la méthode sol-gel (dip-coating) sur des substrats en verre. L'effet de la température et du stabilisant sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films a été étudié. Les résultats de DRX ont révélé que ces films présentent une orientation préférentielle selon le plan (200). Aussi, le spectre IR confirme la présence des liaisons Ni-O. La caractérisation optique a montré que les couches minces ont une forte transmission de l'ordre de 70 à 80 %. L'énergie de gap calculé à partir du spectre de transmission présente une valeur de 3.4 eV en bon accord avec celles trouvées dans la littérature. Enfin, les résultats de la spectroscopie UV-Vis montrent une diminution du gap après recuit de 3,4 à 3.03 eV).

---

## Références bibliographiques

- [1] D. Lamb, S. Irvine; Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD; Thin Solid Films, 518 (2009) 1222-1224.
- [2] K. Lagha-Menouer, Etude ET ralisation d'une cellule solaire multi couches du type SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD, Doctorat en Electronique. Universite Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [3] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [4] L. Diaz, C. Liauw, Edge, N. S. Allen, A. McMahon, N. Rhodes, Investigation of factors affecting the adsorption of functional molecules onto gel silicas: 1. Flow microcalorimetry and infrared spectroscopy, Journal of colloid and interface science, 287 (2005) 379-387.
- [5] B. Ouiza, Etude de j'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium, Mémoire du magister, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, (2001).
- [6] A. Benhaoua, Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016).
- [7] D. Lamb, S. Irvine; Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD; Thin Solid Films, 518 (2009) 1222-1224.
- [8] K. Lagha-Menouer, Etude ET ralisation d'une cellule solaire multi couches du type SiSiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD, Doctorat en Electronique. Universite Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [9] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [10] L. Diaz, C. Liauw, Edge, N. S. Allen, A. McMahon, N. Rhodes, Investigation of factors affecting the adsorption of functional molecules onto gel silicas: 1. Flow microcalorimetry and infrared spectroscopy, Journal of colloid and interface science, 287 (2005) 379-387.
- [11] B. Ouiza, Etude de j'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium, Mémoire du magister, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, (2001).
- [12] A. Benhaoua, Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016)
- [13] M. Othmane, mémoire de magister ,Université de Mohamed kheider-Biskra, 2010
- [14] Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/ pyrochlore de formule Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>1.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>CuO<sub>7</sub> : Application catalytique. BERRAHAL Mohamed (2017).
- [15] F.Khenatcha, « Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique », Mémoire de Magister, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran (2011).

- [16] C.Nassiri, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) dopé (Fer, Antimoine, Fluor) », Thèse Doctorat, Université Mohammed v Rebat, 2017.
- [17] K.A.Fayçal, Thèse de Doctorat En Physique Des Matériaux à L'université D'Oran EsSenia, 2009.
- [18] A.El Hajj, « Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques », Thèse Doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [19] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc .
- [20] S. Kemache, « Élaboration et caractérisation de couches minces de Ni<sub>1-x</sub> Zn O », Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [21] M. Ohring, «The Materials Science of Thin Films», Academic Press San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, (1992).
- [22] S. Kemache, « Élaboration et caractérisation de couches minces de Ni<sub>1-x</sub> Zn O », Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [23] 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).
- [24] S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni<sub>1-x</sub>O films by DC sputtering, Journal of materials science, 42 (2007) 5766-5772.
- [25] S. Perusin, Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
- [26] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, Nanoscale research letters, 10 (2015) 119.
- [27] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de magister, université badji mokhtar, Annaba.
- [28] A. Yousef .Sqleh. Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films, in, Faculty of Graduate Studies Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films, Thesis Master of Science in Physics, An-Najah National University, 2012.
- [29] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, Nanoscale research letters, 10 (2015) 119
- [30] M. Gerl, J.-P. Issi, Physique des matériaux, EPFL-Centre Midi, CH -1015 Lausanne ed., PPUR presses polytechniques, (1997).

- [31] M. Duclot, C. Deportes, Nombre de transport et conductivité cationique dans l'oxyde de nickel : NiO, *Journal of Solid State Chemistry*, 30 (1979) 231-246.
- [32] S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni<sub>1-x</sub>O films by DC sputtering, *Journal of materials science*, 42 (2007) 5766-5772
- [33] S. Chen, T. Kuo, Y. Lin and H. Lin, 519 (2011) 4944–4947.
- [34] L. Smaoun, C. Bellagh, *Électrodéposition des Couches Minces de l'oxyde de Nickel et étude de leur activité électro catalytique vis-à-vis de l'oxydation du Méthanol et du Propanol*, Mémoire de Master, Université A. MIRA, Bejaïa, 2015.
- [35] W.D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering- An intergrated approach*.  
Second ed., USA: John Wiley & Sons, 2005.
- [36] Wu. Hongbin, L.S. Wang, A study of nickel monoxide (NiO), nickel dioxide (ONiO), and Ni(O<sub>2</sub>) complex by anion photoelectron spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, 1 (1997) 107.
- [37] A. M. Soleimanpour, "Synthesis, fabrication and surface modification of nanocrystalline nickel oxide for electronic gas sensors", Doctoral Thesis, Toledo University, (2013), U.S.A.
- [38] H.Kim, R.C.Y.Auyeung and A. Piqué, Transparent conducting F-doped SnO<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5052-5056.
- [39] B. Polteau, *Etude de semiconducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p*, Thèse de doctorat, Université De RENNES 1, (2016).
- [40] R. NOUI, *Caractérisation des couches minces de NiO:Cu élaborées par la technique spray pneumatique*, Mémoire de Master, Biskra, 2018.
- [41] Kyung Ho Kim, Sho Fujii, Yoshio Abe. Incorporation of Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> ions into nickel oxide thin films and their enhanced electrochemical and electrochromic performances. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17 (2022) Article Number: 220125, doi: 10.20964/2022.01.39
- [42] Jean. François LE MARÉCHAL, UMR ICAR groupe COAST, Université Lyon 2 (2004).
- [43] N. BENBELKACEM, *Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées*, mémoire de magister, université mouloud mammeri, Tizi-ouzou, 2012.
- [44] A. Mahroug, *Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant*, Mémoire de d

- [45] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure\\_de\\_cuivre\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_cuivre(II))
- [46] Suryanarayana C., Norton M-G.: X-Ray diffraction a practical approach, Springer Science Business Media, New York, (1998)
- [47] Jacques LIVAGE, Source : Revue VERRE – Vol 6, n°5, Université de pierre et marie curie – Parie, Octobre 2000
- [48] L. C. Klein, “Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes“, Noyes Publications (1988).
- [49] M. Sébastien RABASTE, thèse de doctorat CLAUDE BERNARD - LYON 1, avril 2002
- [50] L.D. Landau, B.G. Levich, Acta Physiochim, U.R.S.S., 17 (1942), p. 42 - 54.
- [51] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys., 49 (1978), p. 3993 - 3997.
- [52] L. C. Klein, “Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes“, Noyes Publications (1988).
- [53] C. J. Brinker, G. W. SCHERER, “Sol - Gel Science“, Academic Press, New York (1990).
- [54] R. Guinebrière, et al, Sol gel fabrication of heteroepitaxial zirconium films on MgO (001) substrates, Phil. Mag. A79, 1517 (1999).
- [55] K.Ouzaouit, A.Benlhachemi, H.Benyaich, L.Aneflous, A.Marrouche, J.R.Gavarri, J.Musso, J.Phys.IV, 123 (2005) 125 – 130.
- [56] X.C.Zheng, S.H.Wu, S.P.Wng, S.R.Wang, S.M.Zhang, W.P.Huang, Applied CatalysisA: General 283 (2005) 217 – 223.
- [57] S.Saitzek, S.Villain, J.R.Gavarri, Materials Science Forum V.513 (2006) 1-14.
- [58] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, physica status solidi (b), 15 (1966) 627-637.
- [59] H.A. Juybari et al, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 2770-2775.
- [60] R. Barir et al , Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, Journal of Nanomaterials, 2017 (2017), doi.org/ 10.1155/2017/5204639.
- [61] Ho Soonmin, Preparation and Characterization of Nickel Oxide Thin Films: A review. International Journal of Applied Chemistry. ISSN 0973-1792 Volume 12, Number 2 (2016) pp. 87-93
- [62] RANJIT S. KATE,<sup>1</sup> SURAJ C. BULAKHE,<sup>1</sup> and RAMESH J. DEOKATE. Effect of Substrate Temperature on Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films by Spray Pyrolysis. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07074-0>. Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 48, No. 5, 2019

- [63] S. Al-Heniti, A. Al-Hajry, A. Umar, M. Vaseem, M. Al-Assiri, F. El-Tantawy, M. Bououdina, Y.-B. Hahn, Low-temperature growth and properties of flower-shaped  $\beta$ -Ni (OH) 2 and NiO structures composed of thin nanosheets networks, (2008).
- [64] P. Oliva, J. Leonardi, J. Laurent, C. Delmas, J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. De Guibert, Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxyhydroxides, *Journal of Power Sources*, 8 (1982) 229-255.
- [65] X. Song, L. Gao, Facile synthesis of polycrystalline NiO nanorods assisted by microwave heating, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 3465-3468.
- [66] N. Das, B. Saha, R. Thapa, G. Das, K. Chattopadhyay, Band gap widening of nanocrystalline nickel oxide thin films via phosphorus doping, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42 (2010) 1377-1382.
- [67] F. Davar, Z. Fereshteh, M. Salavati-Niasari, Nanoparticles Ni and NiO: synthesis, characterization and magnetic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 476 (2009) 797-801.
- [68] D. Fernandes, A.W. Hechenleitner, M. Silva, M. Lima, P.S. Bittencourt, R. Silva, M.C. Melo, E.G. Pineda, Preparation and characterization of NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>0.04</sub> Zn<sub>0.96</sub> O and Fe<sub>0.03</sub> Zn<sub>0.97</sub> O nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 118 (2009) 447-452.
- [69] C. Lokhande, K. Gadave, "Chemical deposition of MnS thin films from thiosulphate bath", *Turkish Journal of Physics*, Vol.18, (1994), 83-87.
- [70] F. Al-Shaikley, "Electrical and optical properties dependence on annealing temperature for CdS thin films", *Indian Journal of Applied. Research*, Vol. 3, (2013), 544-548.



---

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Dans ce travail de master nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de NiO déposées par la technique dip-coating (sol-gel) sur des substrats de verre.

L'étude structurale montre que les films de NiO cristallisent dans une structure NaCl avec une orientation préférentielle selon le plan (200). La taille cristalline (D) est augmentée par recuit thermique.

A partir des spectres de transmittance, il a été observé pour tous les échantillons que les valeurs de transparence optique étaient modérées à relativement faibles, elle diminuait par recuit thermique, en augmentant la concentration molaire de la solution de précurseur. Il a également été constaté que la température diminuait l'énergie de la bande interdite pour les raisons susmentionnées, et que ses valeurs allaient de 3.4 à 3.03 eV pour les films de NiO.