

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique
Option : **Physique des Matériaux**

Thème :

**ÉTUDE DE L'EFFET DU DOPAGE SUR LES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES, OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES DES COUCHES
MINCES D'OXYDE DE NICKEL.**

Réalisé par :

BACHIR IKRAM

Soutenu le 22 / 06 / 2023 devant le jury composé de :

Mr.	B. REKIK	PROFESSEUR/ Univ. Blida 1	Président
Mme.	H. OULD ARAB	MAA/ Univ. Khemis Miliana	Examinatrice
Mme.	K. M'HAMMEDI	MCB/ Univ. Blida 1	Promotrice

2022/2023

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers **Dieu** le Tout-Puissant pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre mes études à l'Université de Blida 1.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire "**LPCMIA**" du département de physique, de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida 1. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance envers Madame **K. M'HAMMEDI** pour avoir accepté d'être ma promotrice de mémoire. Sa précieuse guidance, son encouragement constant et la confiance qu'elle m'a accordée ont été d'une valeur inestimable pour moi. Je lui suis également reconnaissant d'avoir contribué à l'enrichissement de mes connaissances scientifiques.*

*Mes remerciements vont également à Madame **F. BOUAMRA**, Directrice du Laboratoire "**LPCMIA**".*

*Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Monsieur **B. REKIK** Président du jury de mémoire, pour avoir accepté cette responsabilité et pour l'intérêt qu'il a manifesté envers mon travail de recherche. Ses précieux commentaires et suggestions ont enrichi mon travail.*

*Je tiens à remercier chaleureusement Madame **H.OUELD ARAB**, membre du jury, pour son évaluation minutieuse et ses précieux commentaires qui ont contribué à améliorer la qualité de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont également aux membres du laboratoire "**LPCMIA**", notamment à Mr **A. BOUMEDIENNE**, Mme **S.OUIR**, Mr **B.BOUTAHRAOUI**, Mr **M.DERBAL**, Mme **ALIMESSAOUD**, et à tous les autres collègues, pour leur collaboration.*

*Un grand merci est également adressé à Monsieur **MOUZALI**, Chef du Département de Physique, pour son soutien et ses conseils avisés.*

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, ainsi qu'à ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements constants.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À l'âme de mon père, parti trop tôt, qui aurait été honoré d'être présent le jour de ma soutenance. Que Dieu le bénisse insh'Allah et lui accorde Sa miséricorde.

À ma chère mère

Pour sa grande douceur, son amour et sa grâce inspirante, merci et mille remerciements.

À mes frères

Amine, qui a été une source constante de conseils et de soutien inestimable. Sa présence et son encouragement ont été essentiels tout au long de ce parcours.

Fethi, pour son soutien indéfectible et son encouragement constant.

À mes sœurs

Khadidja et Manel, pour leur soutien inébranlable et leur présence bienveillante qui ont été une source de réconfort dans les moments les plus difficiles.

À mes belles-sœurs

Randa et Youssra, ainsi qu'à mon beau-frère Fouad, pour leur soutien et leurs encouragements sincères.

À mes adorables nièces

Melissa, Sahar et Sofia, ainsi qu'à mon neveu Zakaria, qui illuminent ma vie de leur joie et de leur bonheur.

À mes amies et à tous ceux qui m'ont apporté leur soutien, que ce soit de près ou de loin, je dédie ce modeste travail avec amour, reconnaissance et honneur.

IKRAM

Abstract

In the context of this study, thin films of nickel oxide doped with cobalt and co-doped with cobalt-copper, were fabricated using the sol-gel dip coating technique. We investigated the effect of cobalt doping and cobalt-copper co-doping on the structural and optical properties of the samples. Doping concentrations ranged from 1% to 4%.

Characterizations were conducted using X-ray diffraction (XRD) for structural analysis, and UV-Vis and FTIR spectroscopy for optical property analysis. The objective of this study was to enhance the performance of nickel oxide thin films by modifying their dopant composition.

Keywords:

Thin films, Nickel oxide doped, Sol-gel, Dip coating

Résumé

Dans cette étude, des couches minces d'oxyde de nickel dopé Cobalt et co-dopé Cobalt et Cuivre sur des substrats en verre, ont été élaborées en utilisant la voie sol-gel technique du dip coating. Nous avons exploré l'effet du dopage au cobalt ainsi que du co- dopage au cobalt et au cuivre sur les propriétés structurales et optiques des échantillons. Les concentrations de dopage variaient de 1% à 4%.

Les caractérisations structurales ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie UV-Vis et FTIR pour l'étude des propriétés optiques. L'objectif de cette étude était d'améliorer les performances des couches minces d'oxyde de nickel en modifiant leur composition en fonction du dopage.

Mots clés :

Couches minces, Oxyde de nickel dopé, Sol-gel, Dip-Coating

ملخص

في إطار هذه الدراسة، قمنا بتوضيح طبقات رقيقة من أكسيد النيكل المطعمة بالكوبالت و المطعمة المضاعفة بالكوبالت و النحاس , على مساند زجاجية بطريقة صول جل باستخدام تقنية التغليف بالغمس. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم بالكوبالت و النحاس على الخصائص البنيوية والضوئية الكسيد النيكل, و ذلك لتحسينها. لتحقيق هذه الدراسة قمنا بتغيير تراكيز المطعمات (الكوبالت و الكوبالت و النحاس معاً) من 1% الى 4%.

لدراسة خصائص هذه الشرائح المتحصل عليها قمنا باستخدام تقنيات تشخيص و تحليل مختلفة كنعراج الشعبة السينية (DRX) لتحليل الخصائص البنيوية, و تقنية المطيافية فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) و طيفية الشعبة تحت الحمراء (FTIR) لتحليل الخصائص الضوئية .

الكلمات المفتاحية :

طبقات رقيقة من أكسيد النيكل المطعمة, صول جل, تقنية التغليف بالغمس

Table des matières

Remerciements

Dédicace

INTRODUCTION GENERALE..... 1

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définition des oxydes transparents conducteurs (TCOs).....	4
I.3. Les propriétés des TCO.....	5
I.3.1. Propriétés optiques des TCO	5
I.3.1.1. Transmittance des TCO	5
I.3.1.2. Le facteur de réflexion R.....	5
I.3.1.3. L'absorption.....	5
I.3.2. Propriétés électriques des TCO.....	7
I.3.2.1. La largeur de la bande interdite.....	7
I.3.2.2. La conductivité électrique σ (Ω .cm) ⁻¹	7
I.3.2.3. La résistance surfacique R_s (Ω)	7
I.3.2.4. La mobilité μ	8
I.4. Domaine d'application des oxydes transparents conducteurs.....	8
I.5. L'oxyde de nickel (NiO)	9
I.5.1. Propriétés d'oxyde de nickel (NiO).....	9
I.5.1.1. Propriétés structurales	9
I.5.1.2. Défauts et impuretés dans le cristal du NiO	10
I.5.1.3. Propriétés optiques.....	11
I.5.1.4. Propriétés électriques	11
I.5.2. Production du NiO.....	12
I.5.3. Les applications de l'oxyde de nickel.....	12

I.6. Présentation des matériaux utilisées.....	13
I.6.1. Le nickel (Ni).....	13
I.6.2. Le cobalt (Co).....	13
I.6.3. Le cuivre (Cu).....	13
I.7. Mécanisme du dopage	14
I.7.1 Dopage extrinsèque (substitutionnels)	14
I.7.2. Dopage intrinsèque	15
I.8. Les couches minces	16
I.8.1. Définition de couche mince	16
I.8.2. Croissance de couches minces.....	16
1.8.2.1. La nucléation.....	16
1.8.2.2.La croissance	17
I.8.3. Méthodes des dépôts de couche minces.....	18
I.8.3.1. Méthode Sol-gel.....	18
a. Spin coating	19
b. Dip coating.....	20
Conclusion	21

Chapitre II : Synthèse et Caractérisation des matériaux

II.1. Introduction.....	23
II.2. Synthèse des couches minces.....	23
II.2.1. Préparation des solutions.....	23
II.2.2. Produits chimiques et matériels utilisées	25
II.2.3. Nettoyage des substrats.....	28
II.2.4. Dépôt d'oxyde de nickel par le dispositif dip-coating.....	29
II.2.5. Le recuit	30
II.3. Techniques de caractérisations	30
II.3.1. Techniques de caractérisations structurales par Diffraction des rayons X.....	30

a.	Calcul de paramètres de maille	32
b.	Détermination de la taille des grains	33
II.3.2.	Caractérisation chimique par spectroscopie infrarouge (FT-IR)	34
a.	Principe de fonctionnement	34
b.	Conditions d'analyse	35
II.3.3.	Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible	35
a.	Principe de fonctionnement	36
b.	Traitement du spectre de transmission	37
c.	Coefficient d'absorption	38
d.	Energie de gap et l'énergie d'Urbach.....	38
Conclusion	40

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1	Introduction.....	42
	Partie A : Caractérisation des couches minces NiO dopées cobalt.....	42
III.2.	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	42
a.	Calcul des paramètres structuraux.....	43
III.3.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR	47
III.4.	Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis... ..	48
a.	Energie du gap optique	49
b.	Energie d'Urbach	50
CONCLUSION GENERALE	52

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un TCO.....	6
Figure I.2: Illustration de quelques applications des TCO.....	8
Figure I.3: Structure CFC de l'oxyde de nickel.	10
Figure I.4: Schéma d'un cristal de NiO pur non stœchiométrique	11
Figure I.5: Dopage de type n.....	15
Figure I.6: Dopage de type p.....	15
Figure I.7: Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat	16
Figure I.8: Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.....	17
Figure I.9: Les trois modes de croissance d'une couche mince: Volmer-Weber (a), Frank-van der Merwe (b), Stranski-Krastanov (c).....	17
Figure I.10: Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.....	18
Figure I.11: Schéma illustratif du procédé sol gel.	19
Figure I.12: Schéma illustratif du dépôt par Spin coating	20
Figure I.13: Schéma illustratif du dépôt par dip coating.	20

Chapitre II

Figure II.1: Schéma de la procédure de dépôt des couches minces par Dip-Coating.....	24
Figure II.2: Différentes étapes suivies durant la synthèse	25
Figure II.3: Balance électronique de type Sartorius Basic.	26
Figure II.4: Agitateur magnétique.....	27
Figure II.5: Thermomètre	27
Figure II.6: Bêchers.....	28
Figure II.7: Substrats utilisés.	28
Figure II.8: Le principe de trempage – retrait (dip-coating).	29
Figure II.9: Chauffage des substrats.....	29
Figure II.10: Substrats après dépôt.....	29

Figure II.11: Four tubulaire de type Electro Therm.	30
Figure II.12: Schéma de principe du diffractomètre	31
Figure II.13: Diffractomètre de modèle « RIGAKU SmartLab ».	31
Figure II.14: Schéma illustrant la diffraction des rayons X.	32
Figure II.15: Illustration montrant de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	33
Figure II.16: Illustration du phénomène de décalage	34
Figure II.17: Spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670.	35
Figure II.18: Spectrophotomètre UV-Vis Agilent de type Cary 5000 UV-VIS-NIR	36
Figure II.19: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	37
Figure II.20: Spectre de transmission d'une couche mince d'un TCO.....	37
Figure II.21: Estimation de l'énergie de gap (E_g) à partir de la relation de Tauc des couches minces de NiO.....	39
Figure II.22: Détermination d'énergie d'Urbach de la couche	39

Chapitre III

Figure III.1: Diffractogramme de RX des couches minces NiO non dopées et dopées Co.....	43
Figure III.2: Détermination de la taille moyenne des cristallites (D) et de la déformation (ϵ) par la méthode de Williamson-Hall des couches minces NiO non dopées et dopées Co.	44
Figure III.3: Corrélation entre la taille des cristallites, la déformation et le paramètre de réseau des couches minces NiO non dopées et dopées Co.	47
Figure III.4: Spectres IR des couches minces NiO non dopées et dopées Co.....	47
Figure III.5: Transmittance optique des couches minces NiO non dopées et dopées avec différentes concentrations de Co.....	48
Figure III.6: Détermination du gap optique des couches minces NiO non dopées et dopées Cobalt	49
Figure III.7: Variation du gap optique et d'énergie d'Urbach des couches minces NiO non dopées et dopées avec différentes concentrations de Co.....	50

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Les oxydes métalliques les plus importants.....	4
Tableau I.2: La transmittance de quelques TCO.....	5
Tableau I.3: Largeur des bandes interdites de quelques TCO.....	7
Tableau I.4: Quelques propriétés de NiO	9
Tableau I.5: Quelques propriétés électriques de NiO	12
Tableau I.6: Quelques propriétés du Cobalt	13
Tableau I.7: Quelques propriétés du Cuivre.....	14

Chapitre II

Tableau II.1: Caractéristiques des produits utilisées.....	26
---	----

Chapitre III

Tableau III.1: Taille moyenne des cristallites déterminées par la méthode de Scherrer des couches minces NiO non dopées et dopées Co.	45
Tableau III.2: Détermination des paramètres structuraux des couches minces NiO non dopées et dopées Co.....	46
Tableau III.3: Paramètres optiques des couches minces NiO non dopées et dopées avec différentes concentrations de Co.....	50

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de la science des matériaux a apporté d'importants progrès dans les domaines physico-chimiques, ouvrant de nouvelles perspectives et possibilités de recherche.

Au cours des deux dernières décennies, les matériaux sous forme de couches minces ont connu un succès considérable. L'élaboration de ces matériaux revêt une importance cruciale dans de nombreux domaines d'application. Dans certains cas, l'objectif est de produire des couches minces d'épaisseur réduite, qui présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques pour des applications optiques et autres [1]. La formation d'un film mince est étroitement liée à l'interaction entre le matériau et le substrat. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont fortement influencées par cette interaction pendant le processus d'élaboration. Les propriétés physiques et chimiques du film résultant dépendent ainsi de manière critique de cette interaction fondamentale [2].

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

De nombreuses méthodes sont utilisées pour l'élaboration des couches minces. On peut distinguer les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation cathodique, des méthodes chimiques en phase vapeur ou liquide, parmi les méthodes chimiques, la voie Sol-gel est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires. Cette technique est parfaitement adaptée à la synthèse de matériaux nanostructures et des couches minces pures d'excellente qualité, de formes et d'états de surface bien contrôlés [3].

La recherche sur les matériaux à base de couches minces a également permis des avancées significatives dans le domaine des oxydes transparents conducteurs (TCO).

Ces oxydes, qui se distinguent par leurs propriétés physiques uniques combinant la conductivité électrique et la transparence optique dans le spectre visible, ont attiré une attention considérable ces dernières années. Leur intégration dans divers domaines optoélectroniques a été largement explorée [4].

Parmi ces oxydes, nous mettons en lumière l'oxyde de nickel (NiO). En tant qu'oxyde de type p. Ce dernier a suscité un vif intérêt en raison de leur stabilité électrochimique et de leur

activité électrocatalytique, ainsi que de leur faible coût, ce qui le rend adapté à de nombreuses applications. Ils trouvent des applications potentielles dans diverses technologies telles que les batteries Li+, les supercondensateurs, les capteurs de gaz, les photocatalyseurs et les matériaux électrochromes. De plus, il a été signalé que le NiO est un semi-conducteur prometteur pour les dispositifs optoélectroniques [5].

Notre étude se concentre spécifiquement sur l'amélioration des propriétés de l'oxyde de nickel (NiO) en le dopant avec du cobalt et du cuivre. En modulant le pourcentage de ces dopants, nous visons à optimiser les caractéristiques et les performances de l'oxyde de nickel, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour son utilisation dans des applications avancées. Nous avons réalisé une étude approfondie des couches minces de NiO dopées au cobalt et au cuivre, ainsi que des échantillons dopés au cobalt seul. Cette approche nous permet de mieux comprendre l'influence de ces dopants sur les propriétés structurales, électriques et optiques de l'oxyde de nickel. En combinant les avantages du dopage au cobalt et du dopage au cuivre, nous visons à obtenir des couches minces de NiO présentant des performances améliorées pour des applications spécifiques.

Le mémoire est structuré en trois chapitres, conformément à la disposition suivante : introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous abordons le contexte des oxydes conducteurs transparents (TCO), leur importance, leurs propriétés fondamentales et leurs domaines d'application. Nous examinons également l'état de l'art des films minces à base d'oxyde de nickel (NiO), en détaillant leurs propriétés chimiques et physiques ainsi que leurs applications. Ce chapitre traite également différentes méthodes de fabrication permettant le dépôt de couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la procédure expérimentale et à la description des différentes étapes de fabrication des couches minces de NiO dopées au cobalt et au cuivre, ainsi qu'aux méthodes de caractérisation structurale, optique et électrique utilisées.

Le troisième chapitre est dédié à la discussion et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus lors de notre étude.

Enfin, nous concluons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats de ce travail de recherche.

Recherche Bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons les propriétés essentielles des oxydes transparents conducteurs (TCO), avec une attention particulière portée sur l'oxyde de nickel « NiO » et ses propriétés physiques. Nous discutons également les caractéristiques clés des TCO obtenues à partir de différentes techniques de dépôt, proposant des critères pour la sélection de la technique sol-gel en particulier. Enfin, nous examinons les différentes applications des couches minces de NiO présentées dans la littérature.

I.2. Définition des oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCOs sont des semi-conducteurs à large gap. Ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électriques et transparent dans le domaine du visible [6].

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [7].

Tableau I.1 : Les oxydes métalliques les plus importants [8].

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

I.3. Les propriétés des TCO

I.3.1. Propriétés optiques des TCO

Les propriétés optiques des matériaux sont déterminées par trois phénomènes fondamentaux sont la transmission, la réflexion et l'absorption, et ces phénomènes sont caractérisés par : paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) [9].

I.3.1.1. Transmittance des TCO

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise I_T à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface I_0 [10].

$$T(\%) = 100 \times \frac{I_T}{I_0} \quad (\text{I.1})$$

La transmittance des oxydes transparents conducteurs peut varier en fonction de la technique de dépôt utilisée, comme le montre le tableau (I.2) :

Tableau I.2. : La transmittance de quelques TCO [10].

TCO	T (%) (400-800 nm)
CdO	78
NiO	40-88
ZnO	80
TiO ₂	60-70

I.3.1.2. Le facteur de réflexion R

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière I_R réfléchi par sa surface par rapport à l'intensité lumineuse incidente I_0 [11].

$$R(\%) = 100 \times \frac{I_R}{I_0} \quad (\text{I.2})$$

I.3.1.3. L'absorption

L'absorption est quantifiée comme le quotient de l'intensité de la lumière absorbée (I_A) et de l'intensité de la lumière incidente (I_0). Ce rapport est communément appelé Absorption A.

$$A(\%) = 100 \times \frac{I_A}{I_0} \quad (\text{I.3})$$

La conservation du flux donne les relations :

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (\text{I.4})$$

On obtient alors la relation :

$$1 = A + R + T \quad (\text{I.5})$$

En utilisant la loi de Beer-Lambert, il est possible d'établir une relation entre l'épaisseur de la couche, d , le coefficient d'absorption, α , et le flux transmis. Cela s'exprime mathématiquement comme suit [12] :

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (\text{I.6})$$

Avec : T et R : Transmission et réflexion du film d'oxyde transparent conducteur. α étant le coefficient d'absorption du film, lié au coefficient d'extinction k qui traduit l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

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

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs, permettent de déduire l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k) et le gap E [12].

Le spectre typique de la transmittance d'un film de TCO est représenté sur la figure.I.1 qui montre trois régions distinctes : absorption, transmission et réflexion.

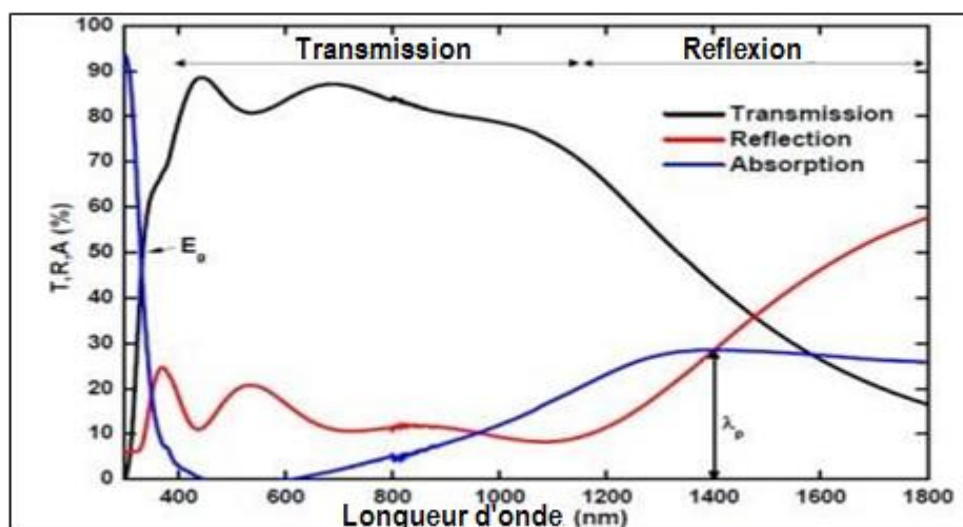


Figure I.1 : Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un TCO [13].

I.3.2. Propriétés électriques des TCO

Les oxydes transparents conducteurs sont caractérisés par des propriétés électriques importantes qui les rendent utiles dans de nombreuses applications électroniques.

I.3.2.1. La largeur de la bande interdite

Les TCO ont un écart important entre 3,01 et 4,6 eV (Tableau I.3). Selon la façon dont ils ont été déposés, les oxydes transparents ont des largeurs de bande interdite différentes [14].

Tableau I.3 : Largeur des bandes interdites de quelques TCO [11,15].

Le TCO	Le gap (eV)
<i>SnO₂</i>	(3.6 - 4.2)
<i>ZnO</i>	(3.2 - 3.3)
<i>ITO</i>	(4.2)
<i>NiO</i>	(3.6 - 4.0)
<i>TiO₂</i>	(3.0 - 3.2)

I.3.2.2. La conductivité électrique σ ($\Omega.cm$)⁻¹

En raison de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité est réduite à :

$$\sigma = q \times n \times \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I. 8})$$

Avec : q : la charge élémentaire de l'électron

n : la concentration des électrons

μ : la mobilité électronique

ρ : la résistivité électrique définie comme l'inverse de la conductivité électrique [11].

I.3.2.3. La résistance surfacique R_s (Ω)

Les oxydes transparents conducteurs étant utilisés en couches minces, leurs propriétés électriques sont déterminées par une grandeur importante, la résistance de surface R_s , appelée résistance carrée. Celle-ci est représentée par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde [15].

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I. 9})$$

I.3.2.4. La mobilité μ

Les propriétés électriques des TCO seront améliorées en augmentant la mobilité des porteurs, un paramètre qui affecte la conductivité électrique dans le réseau de matériau, la dispersion des porteurs est le principal déterminant de la mobilité. En effet, l'importance de leur diffusion augmente avec la concentration en porteurs, ce qui entraîne une diminution de la mobilité [16].

I.4. Domaine d'application des oxydes transparents conducteurs

Les oxydes transparents conducteurs sont largement utilisés dans différents domaines en raison de leurs propriétés optiques transparentes et de leur conductivité électrique. Ils sont couramment utilisés dans les applications électroniques et photovoltaïques, telles que les écrans tactiles, les panneaux solaires, les écrans d'affichage à cristaux liquides (LCD) et les diodes électroluminescentes (LED). Les oxydes transparents conducteurs sont également utilisés dans l'industrie automobile pour les capteurs solaires, les écrans de contrôle de la température et pour améliorer l'adhérence du pare-brise. En architecture et construction, ils sont utilisés pour les vitrages intelligents, les fenêtres thermochromiques, les éclairages à LED et les panneaux solaires intégrés aux bâtiments. Les oxydes transparents conducteurs sont également utilisés dans les applications optiques pour les filtres infrarouges, les revêtements anti-reflets, les lentilles, les prismes et les miroirs. Dans le domaine de la biotechnologie, ils sont utilisés dans les électrodes pour la stimulation électrique des cellules et dans la production de dispositifs médicaux [17].

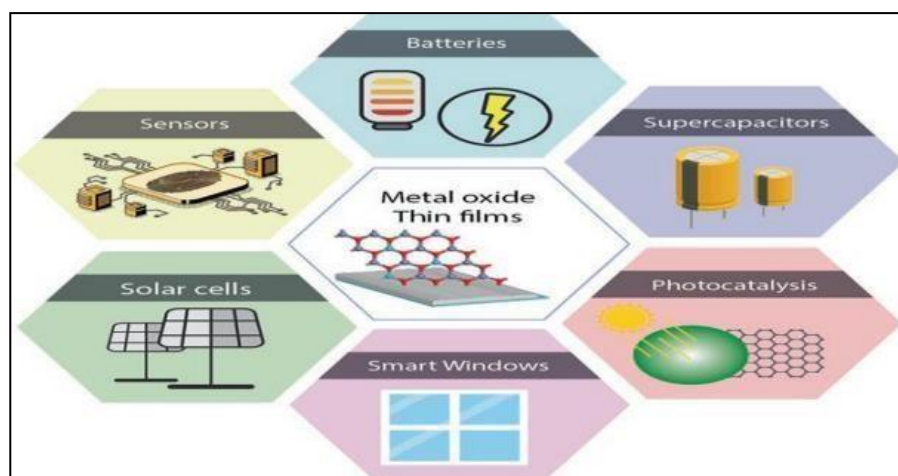


Figure I.2 : Illustration de quelques applications des TCO [18].

I.5. L'oxyde de nickel (NiO)

L'oxyde de nickel est un composé chimique de formule NiO qui existe dans la nature sous forme d'octaèdres [20]. L'oxyde de nickel est un matériau de transition et antiferromagnétique.[19]. Il se caractérise par une grande stabilité chimique et thermodynamique, très résistant à l'oxydation [21]. Selon la façon dont il est préparé, cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre gris-vert plus ou moins dense et pas trop noire [20].

I.5.1. Propriétés d'oxyde de nickel (NiO)

L'oxyde de nickel a des propriétés très intéressantes et présentent donc un intérêt particulier car le matériau a récemment une variété d'applications.

Tableau I.4 : Quelques propriétés de NiO [21, 22].

Propriétés	Valeur
Apparence	Solide cristallin vert
Type de conductivité	P -type
Numéro atomique moyen	18
Masse molaire (g/mol)	74.69
Masse atomique moyen (g)	27.35
Densité (g/cm ³)	6.67
Température de fusion (°c)	1995
Solubilité dans l'eau (mg/l)	1.1 à 20 °c
Enthalpie de formation à 298 k	-239.701Kj/mole d'atomes
Entropie S° (JK ⁻¹ .mol ⁻¹)	38.00

I.5.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique à type NaCl (rocksalt) représentée dans la figure I.3. Elle possède une maille élémentaire avec des paramètres $a = 4.117 \text{ \AA}$, séparés par un angle de 90° ($\alpha=\beta=\gamma=90$), appartient au groupe spatial Fm3m, dans lesquels les atomes de nickel sont dans une coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène [23]. L'existence d'une valence mixte Ni^{2+} / Ni^{3+} au sein du matériau résultant de sites vacants de Ni. Cela conduit à une conductivité de type P [24].

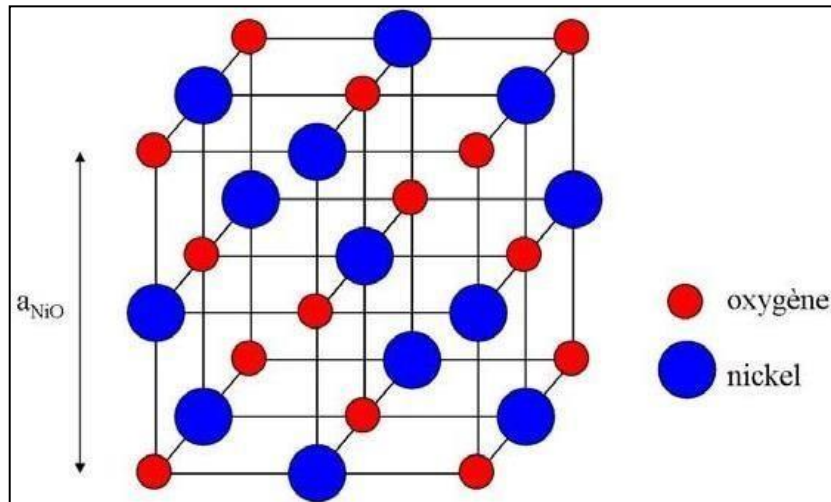


Figure I.3 : Structure CFC de l'oxyde de nickel [25].

I.5.1.2. Défauts et impuretés dans le cristal du 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 à l'intérieur du cristal, tels que les défauts ponctuels, linéaires, plans et de masse. Les défauts ponctuels sont courants dans différents cristaux en raison de la petite taille des atomes d'impureté dans le matériau. Les atomes interstitiels, substitutifs et vacants sont des exemples courants de défauts ponctuels, 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 plans peuvent être divisés en deux catégories grains et les défauts d'empilement. Les joints de grains apparaissent lorsque différents plans cristallographiques se rejoignent.

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 [26].

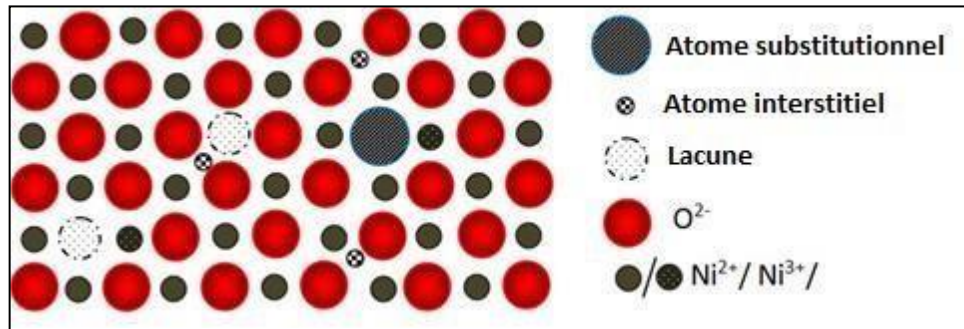


Figure I.4 : Schéma d'une surface de NiO pur non stœchiométrique [26].

I.5.1.3. Propriétés optiques

L'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le domaine du visible avec un large gap direct (>3.5 eV) dans la gamme de l'ultraviolet ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO). L'oxyde de nickel sous la forme massive a un indice de réfraction égal à 2.33 et une transmittance de 40%-80% [26].

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée sur les couches minces grâce au coefficient d'absorption élevé. Une augmentation rapide du coefficient d'absorption observée à partir de $\lambda = 335$ nm ($E_g = 3.7$ eV) [27, 28].

I.5.1.4. Propriétés électriques

Les structures électroniques de l'oxygène et du nickel constituant le semi-conducteur NiO sont :

- Ni²⁸ : [Ar]₁₈ 4s² 3d⁸
- O⁸ : [He]₂ 2s² 2p⁴

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p, extrinsèque, Les états «2p » de l'oxygène forment la zone de valence et les états «4s » du nickel constituent la zone de conduction [29].

La conductivité varie entre $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 500 K et $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 30 K, le film de NiO sous sa forme stœchiométrique (NiO) est un isolant avec une très forte résistivité à la température ambiante. Le tableau suivant représente quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [30].

Tableau I.5: Quelques propriétés électriques de NiO [31, 32, 33].

Conductivité σ ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	$0.1-1 \leq 10$
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{v.s}$)	0.1-1
Densité électronique N (cm^3)	$10^{18} - 10^{19}$
Energie de bande interdite E_g (eV)	3.5 - 4
Constate diélectrique ϵ (F/m)	11.9

I.5.2. Synthèse du NiO

L'oxyde de nickel NiO peut être préparé par plusieurs méthodes [34, 35] :

- La méthode la plus simple et la plus réussie de préparation est par pyrolyse d'un alliage des composés de nickel (II) tels que l'hydroxyde, le nitrate et le carbonate, ce qui donne une poudre vert clair.
- La synthèse de NiO par chauffage de nickel au-dessus de 400 °C, la poudre de nickel réagit avec l'oxygène pour donner de NiO.
- Dans certains procédés industriels, l'oxyde de nickel est réalisé par chauffage d'un mélange de poudre de nickel et de l'eau à 1000 °C, la vitesse de cette réaction peut être augmentée par l'ajout de NiO.

I.5.3. Les applications de l'oxyde de nickel

Des couches minces d'oxyde de nickel ont été utilisées comme [36] :

- Un matériau antiferromagnétique.
- Des films conducteurs transparents de type p.
- Électro catalyse
- Électrode 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.
- Mémoires résistives.

I.6. Présentation des matériaux utilisés

I.6.1. Le nickel (Ni)

Le nickel est un élément de transition de symbole (Ni) et de numéro atomique 28. C'est un solide cristallin. Leur masse molaire est 58.69 g/mol, et son point d'ébullition à pression normale est 2730°C. Sa densité est 8.9 g/cm³, insoluble dans l'eau. Le nickel est utilisé dans de nombreux domaines, tels que la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, de bijoux et d'alliages. Il est également utilisé comme catalyseur dans les réactions chimiques et dans la production d'acier inoxydable [19].

I.6.2. Le cobalt (Co)

Le cobalt est un élément chimique métallique, de symbole Co et de numéro atomique 27. C'est un métal de transition dur, brillant, ferromagnétique et de couleur gris argenté. Le cobalt est naturellement présent dans l'environnement, souvent associé au nickel et au cuivre. Il est largement utilisé dans l'industrie pour la production d'alliages, notamment pour les aimants permanents, les turbines à gaz et les pièces de moteurs d'avions. Il est également utilisé dans la production de batteries rechargeables, de pigments pour les céramiques et les verres, ainsi que dans la production de radio-isotopes pour la médecine nucléaire [37]. Le tableau suivant représente quelques propriétés de cet élément.

Tableau I.6: Quelques propriétés du Cobalt [38].

Symbole	Co
Numéro atomique	27
Masse atomique	58.9332
Densité	8.92 g/cm ³
Point de fusion	1493°C
Point d'ébullition	3500°C
Résistivité électrique	6,3.10 ⁻⁸ Ω.m à 20 °c

I.6.3. Le cuivre (Cu)

Le cuivre est un élément chimique de la famille des métaux de transition, de symbole Cu et de numéro atomique 29. Il est présent dans la nature sous forme de minéraux, souvent associé avec d'autres métaux tels que le molybdène, le zinc et le plomb. Le cuivre est un excellent

conducteur d'électricité et de chaleur, ce qui le rend indispensable pour de nombreuses applications industrielles, notamment dans la production d'équipements électriques et électroniques tels que les moteurs, les transformateurs et les câbles. Le cuivre est également utilisé dans la production de monnaies, de bijoux et d'objets décoratifs en raison de sa couleur rougeâtre caractéristique. De plus, il possède des propriétés antimicrobiennes et est utilisé dans certains matériaux et revêtements pour favoriser la croissance de bactéries [39].

Tableau I.7: Quelques propriétés du Cuivre [40].

Symbole	Cu
Numéro atomique	29
Masse atomique	63,54
Densité	8,9 g/cm ³
Température de fusion	1083,0 °c
Température d'ébullition	2570 °c
Résistivité électrique	1,73 .10 ⁻⁸ Ω.m

I.7. Mécanisme du dopage

Le dopage est le processus d'ajout de petites quantités d'impuretés à une substance pure pour modifier ses propriétés de conductivité. 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 de NiO, il est possible de doper ces couches avec deux mécanismes de dopage : (intrinsèque, extrinsèque) [41].

I.7.1 Dopage extrinsèque (substitutionnels)

En créant des lacunes Ni, ou en substituant des atomes de nickel du réseau par des atomes étrangers, Kyung Ho Kim et al [42] ont montré que l'incorporation de Co²⁺ et Cu²⁺ dans le réseau cristallin de NiO forme M_xNi_{1-x}O, avec (M = Co²⁺ ou Cu²⁺) qui est augmenté sa conductivité et donc limiter la perte ohmique. Le dopage extrinsèque dans le NiO peut se produire de deux manières différentes, conduisant à des dopages de type n et p, qui modifient les propriétés électriques du matériau.

➤ Dopage type n

Dans lequel on a introduit des impuretés de types donneurs. On dit que le semi-conducteur est dopé.

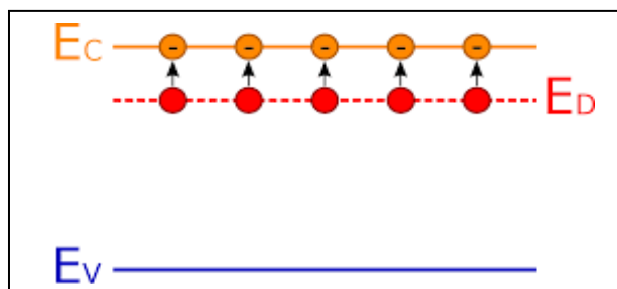


Figure I.5 : Dopage de type n [43].

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semiconducteur intrinsèque [43].

➤ Dopage type p

Dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés accepteuses. Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. On dit que le semiconducteur est dopé. L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un niveau situé au-dessus de la bande de valence où l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [43].

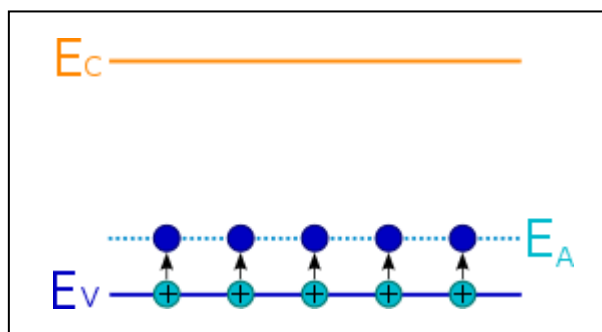


Figure I.6 : Dopage de type p [43].

I.7.2. 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^{+2} .

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 [44].

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) [44].

I.8. Les couches minces

I.8.1. Définition de couche mince

Par simple définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en "nm". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [45].

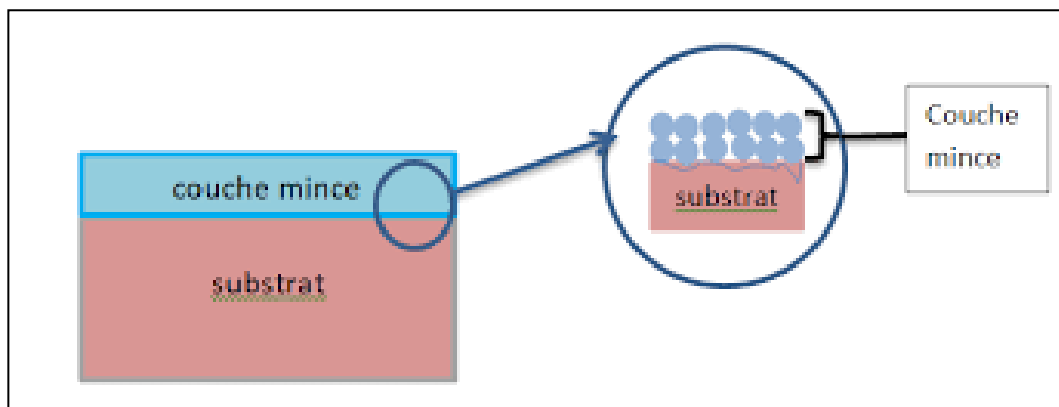


Figure I.7 : Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat [45].

I.8.2. Croissance de couches minces

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en deux phases : une phase de germination ou nucléation suivie d'une phase de croissance [46].

1.8.2.1. La nucléation

Les atomes incidents se déposent à la surface du substrat. Ces adatoms étant thermodynamiquement instables à la surface, certains seront ré-évaporés, d'autres éjectés par rétro-pulvérisation, par contre ceux qui se lient faiblement en transférant leurs énergies

cinétiques au réseau du substrat, vont diffuser et sont piégés sur d'autres atomes incidents adsorbés pour former des clusters (Figure I.8). Ensuite, ces clusters s'associent à d'autres clusters pour créer des îlots. En retour ces îlots vont s'accroître et coalescer pour s'étendre sur toute la surface du substrat [47].

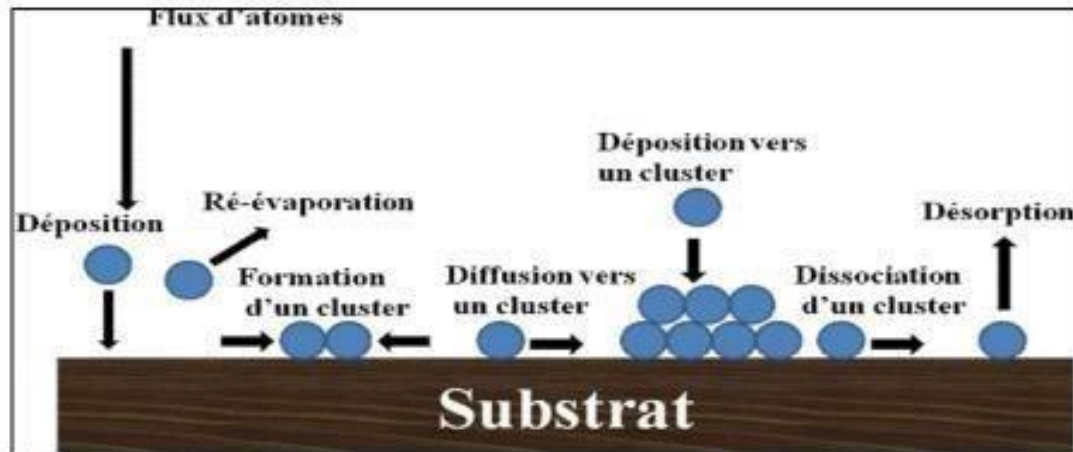


Figure I.8. Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [48].

1.8.2.2. La croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois modes schématiquement illustrés sur la figure I.9. (a, b, c) :

- ✓ Mode îlots (appelé Volmer-Weber)
- ✓ Mode couche (appelé Frank-van der Merwe)
- ✓ Mode mixte (appelé Stranski-Krastanov)

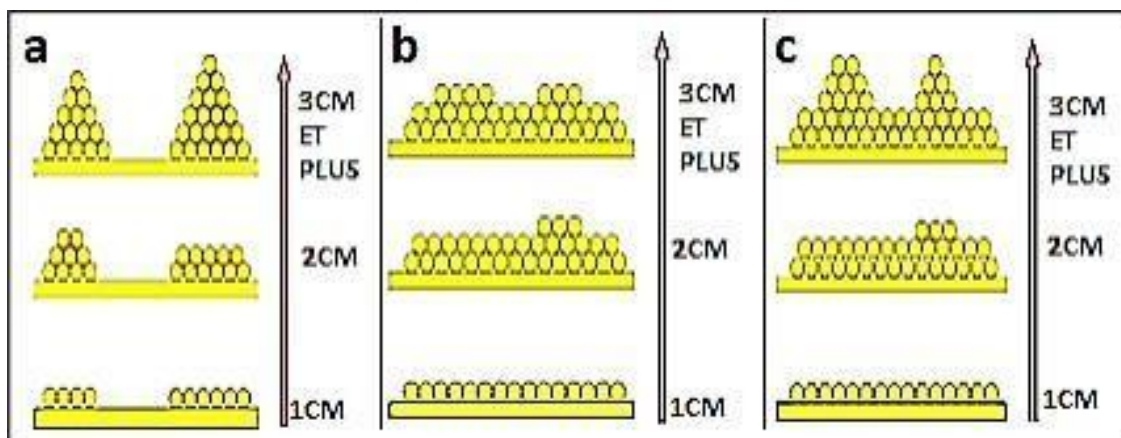


Figure I.9 : Les trois modes de croissance d'une couche mince: Volmer-Weber (a), Frank-van der Merwe (b), Stranski-Krastanov (c) [49].

I.8.3. Méthodes des dépôts de couche minces

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces, la figure I.10 présente ces deux types d'élaboration (physiques et chimiques) des couches minces.

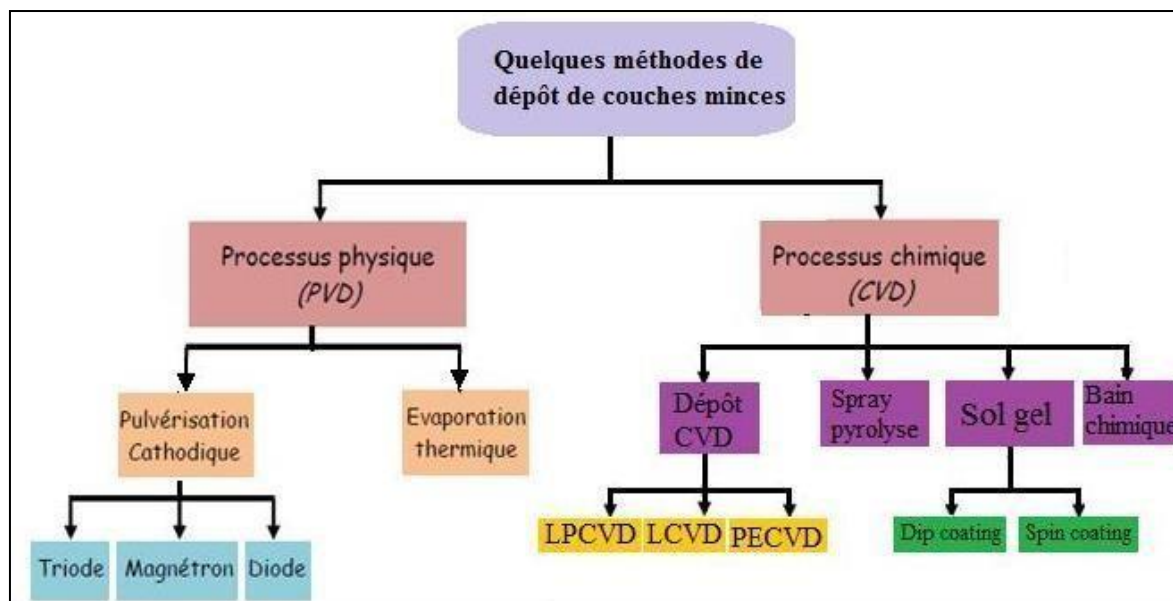


Figure I.10: Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

I.8.3.1. Méthode Sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Ce procédé (sol-gel) est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions 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. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Cette méthode permet d'élaborer une grande variété de matériaux avec différentes configurations (monolithe, film mince, fibre, poudre) [45].

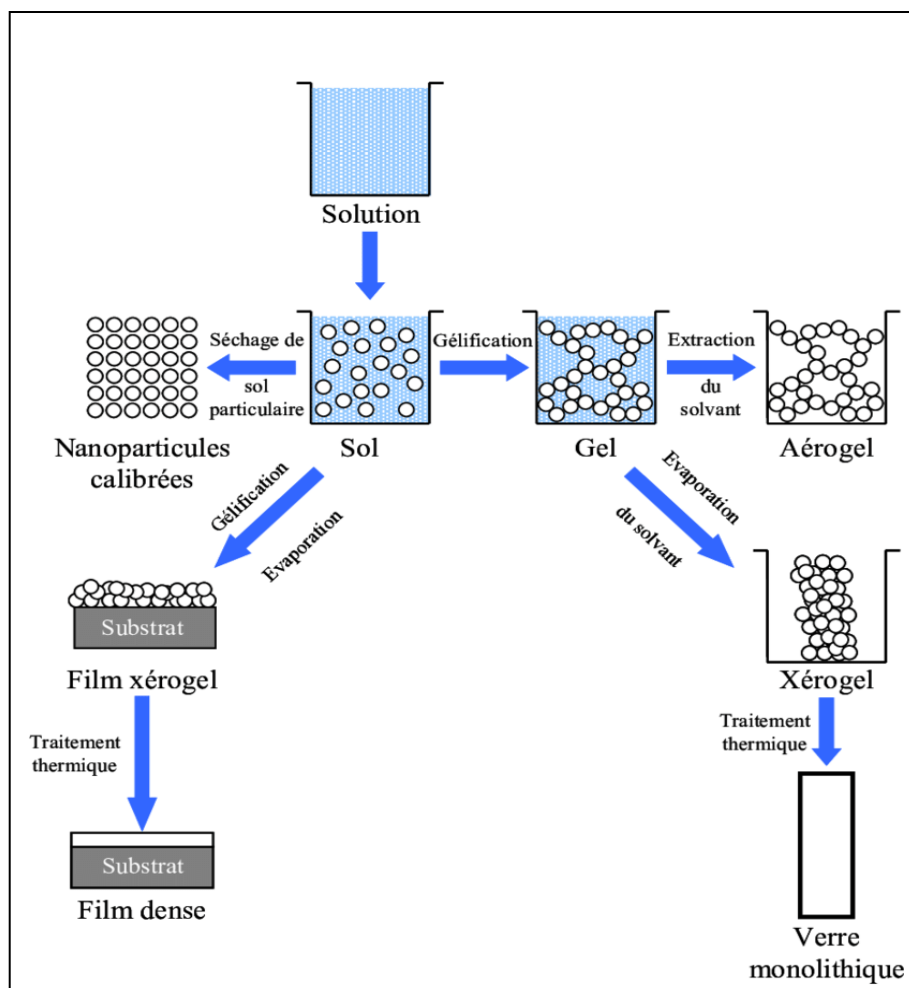


Figure I.11: Schéma illustratif du procédé sol gel.

De plus, ce procédé présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques, Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes : Le spin-coating et le dip-coating [45, 51].

a. Spin coating

Le procédé de spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est éjecté par la force centrifuge et l'épaisseur du dépôt est en fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps du dépôt. Enfin, les solvants s'évaporent et le film se forme [52].

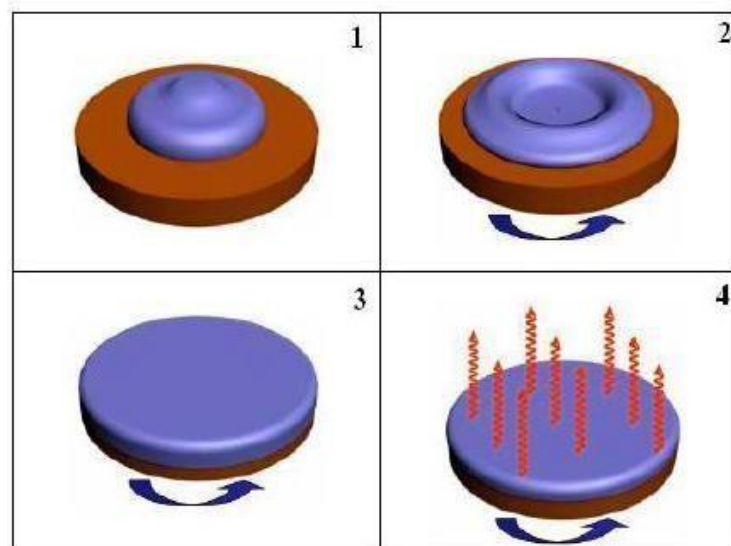


Figure I.12 : Schéma illustratif du dépôt par Spin coating [53].

b. Dip coating

Est une technique pratique et économique pour le dépôt de couches minces à l'échelle industrielle. Le substrat est d'abord immergé dans la solution de revêtement à vitesse constante, le substrat est ensuite vieilli à l'intérieur de la solution, puis remonté. Le film mince se développe sur le substrat pendant le tirage vers le haut du substrat à vitesse constante. Enfin, le substrat tiré vers le haut est vieilli à l'air pour évaporer le solvant du liquide, formant un film mince. L'épaisseur du film, qui dépend de la vitesse de retrait et de la viscosité de la solution de revêtement [52].

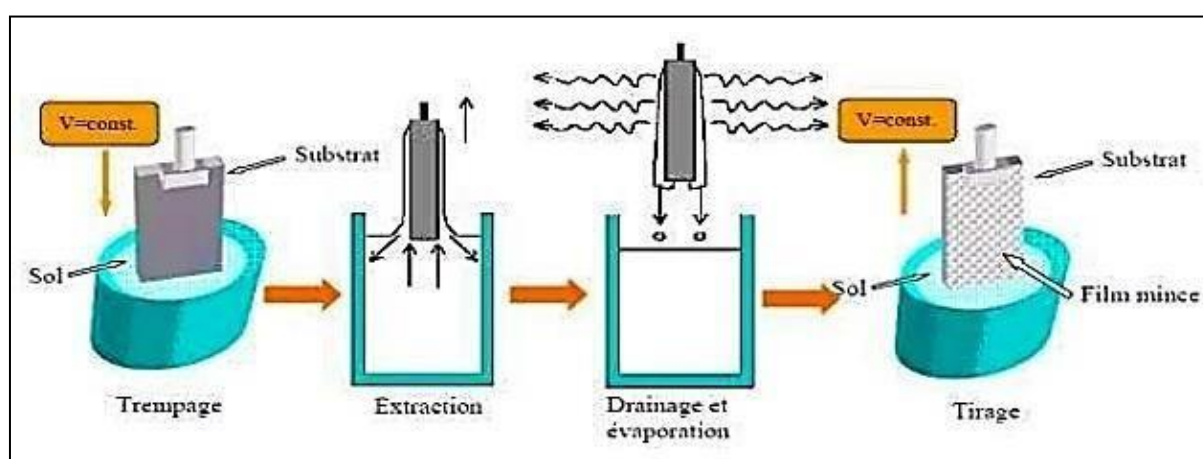


Figure I.13 : Schéma illustratif du dépôt par dip coating [53].

Conclusion

Dans ce premier chapitre de notre mémoire, nous nous sommes penchés sur les oxydes conducteurs transparents qui constituent le fondement de notre travail. Nous avons consacré une section à la définition des couches minces et aux différentes méthodes utilisées pour les élaborer. L'oxyde de nickel a été mis en avant en tant que couche centrale de notre étude, et nous avons analysé en détail ses propriétés structurales, optiques et électriques. Cette exploration approfondie nous a permis d'établir une base solide pour notre recherche.

*Synthèse et
caractérisations des
matériaux*

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse des couches minces de l'oxyde de nickel NiO dopé cobalt et cuivre par la méthode sol gel et toutes les techniques utilisées pour ses caractérisations structurales et optique. L'ensemble des techniques de caractérisation structurale utilisées vise à caractériser la structure des nanoparticules de NiO dopé et pur, en partant d'une caractérisation macroscopique, avec la diffraction des rayons X. ensuite une caractérisation spectroscopique par infrarouge a transformé de fourrier (FTIR).

Enfin nous entamons la partie optique sur les échantillons de l'oxyde de nickel (pur et dopé), l'analyse de la transmittance de ces échantillons va être effectuée par le spectrophotomètre UV-visible.

II.2. Synthèse des couches minces

II.2.1. Préparation des solutions

- **Solution de NiO :**

La solution de NiO a été préparé à partir d'une quantité d'acétate de nickel comme source de nickel dans une quantité d'éthanol qui joue le rôle du solvant, Après 15 minutes d'agitation, la solution est devenue homogène et quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) ont été ajoutées, puis on laisse la solution sous agitation et chauffage à 70°C pendant une heure.

- **Solutions de NiO dopé cobalt**

Les solutions de $Ni_{1-x}Co_xO$ sont préparés en dissolvant l'acétate de nickel ($Ni(AC)_2 \cdot 4H_2O$) et le chlorure de cobalt ($CoCl_2$) dans de l'éthanol (C_2H_5OH) en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique (HCl). Le taux de dopage de cobalt (x) est contrôlé pour obtenir différentes concentrations allant de 1% à 4%. Un dopage de 1% correspond à $x = 0,01$, tandis qu'un dopage de 4% correspond à $x = 0,04$. Après une agitation et un chauffage pendant une heure.

Le schéma suivant représente le procédé de dépôt des couches minces :

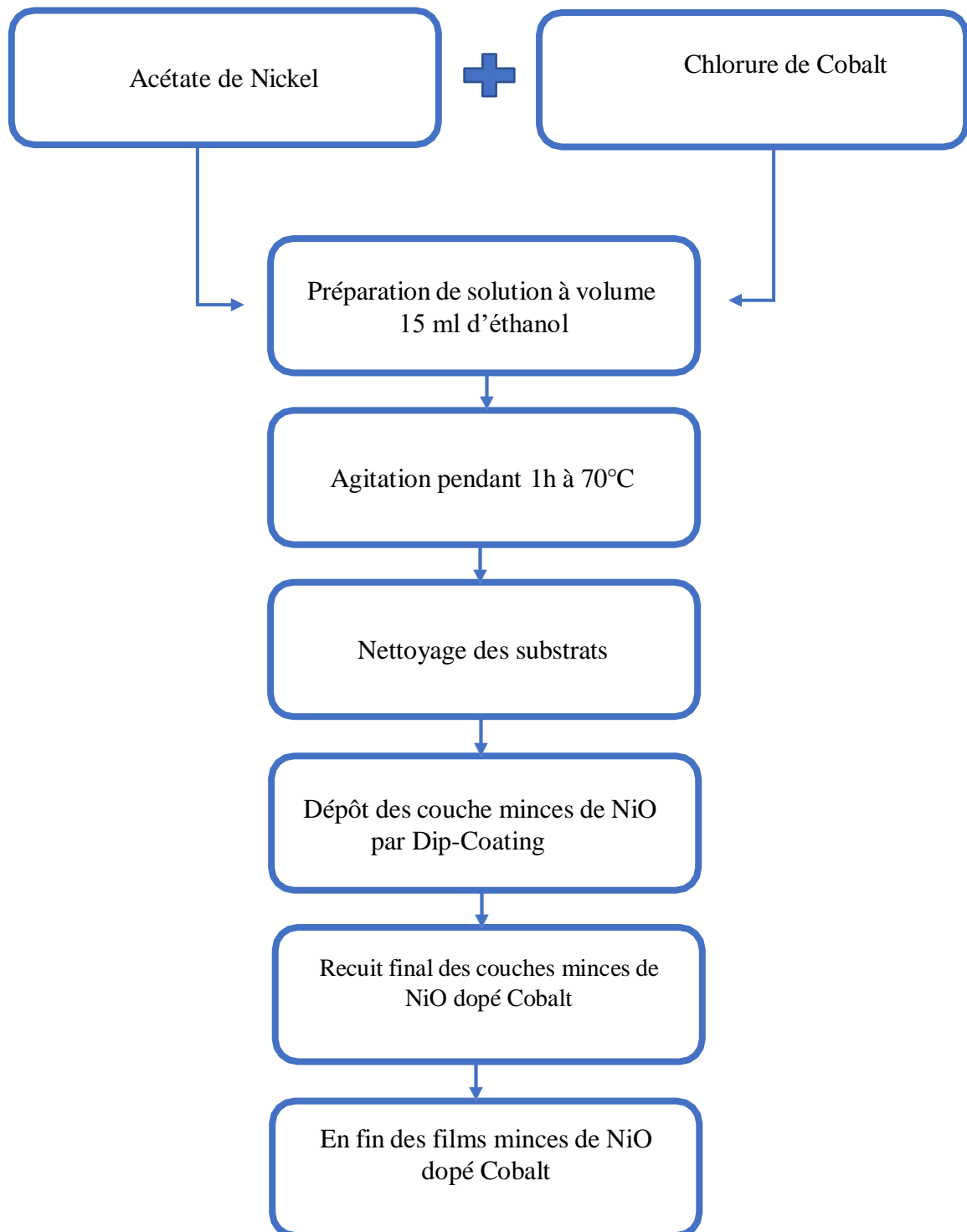


Figure II.1 : Schéma de la procédure de dépôt des couches minces par Dip-Coating.



- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| (1) acétate de nickel | (2) cobalt |
| (3) pesé des produits utilisées | (4) mélange des produits |
| (5) éthanol | (6) mélange d'éthanol et (Ni+Co) |
| (7) agitation et chauffage | (8) solution finale |

Figure II.2 : Différentes étapes suivies durant la synthèse.

II.2.2. Produits chimiques et matériels utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse sont d'origine commerciale, leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau suivant :

a. Produits chimiques

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits utilisés.

Matière	Formules Chimiques	Pureté	Masse Molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)
Acetate de nickel	$(\text{Ni}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	98%	248.84	250.0°C
Chlorure du cobalt	(CoCl_2)	99.0%	237.93	735 °C
Ethanol	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	96%	46.07	-114.1 °C
Acide chloridique	HCL	98.0%	36.458	-30 °C

La synthèse décrite dans cette partie a été réalisé au sein de laboratoire LPCMIA (Laboratoire Physico-Chimique des Matériaux Inorganiques et de leurs Applications) de l'université Saad Dahleb -Blida 1.

b. La balance :

Permet de mesurer avec précision différentes quantités de produits chimiques.



Figure II.3 : Balance électronique de type Sartorius Basic.

c. L'agitateur magnétique chauffant :

Permet d'homogénéiser le milieu de manière efficace tout en garantissant un chauffage contrôlé.



Figure II.4 : Agitateur magnétique.

d. Le thermomètre

Utilisé pour mesurer avec précision la température des milieux examinés.

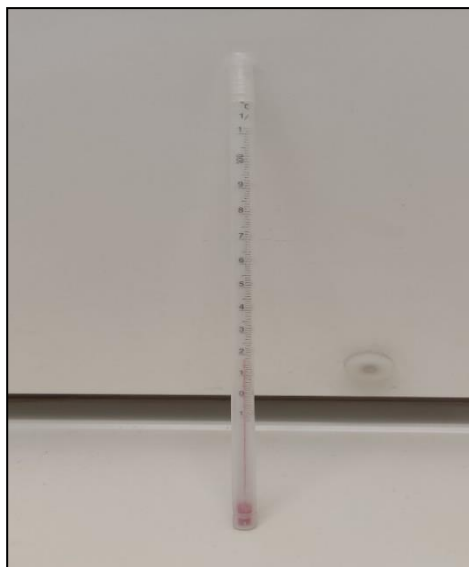


Figure II.5 : Thermomètre.

e. Les béchers

Permettant la mesure de volume précis des solutions chimiques et sont indispensables lors des manipulations en laboratoire.



Figure II.6 : Béchers.

II.2.3. Nettoyage des substrats

Notre choix s'est porté sur des substrats en verre en raison de leur transparence optique et son bon accord de dilatation thermique, et de leur grande disponibilité sur le marché, ce qui en fait un choix économique et pratique pour réaliser notre expérience.

La qualité du dépôt dépend de la propreté et l'état de surface du substrat, le nettoyage est donc une étape importante. Les substrats utilisés sont nettoyés selon le protocole suivant :

- Nettoyage avec l'eau savonneuse, puis ils sont rincés à l'eau distillée pendant 5 minutes.
- Nettoyage avec de l'acétone pendant 5 minutes.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 minutes.
- Nettoyage dans l'éthanol à température ambiante pendant 5 minutes.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 minutes.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.



Figure II.7 : Substrats utilisés.

II.2.4. Dépôt d'oxyde de nickel par le dispositif dip-coating

Le dépôt des couches minces a été effectué à l'aide d'un dispositif de trempage appelé dip coating, Le dispositif (Model N° : HO-TH-02B), dans cette méthode le substrat en verre a été immergé dans la solution (NiO), puis retiré à une vitesse constante pour permettre l'évaporation du solvant. Ce processus a été répété plusieurs fois pour atteindre l'épaisseur de couche requise.

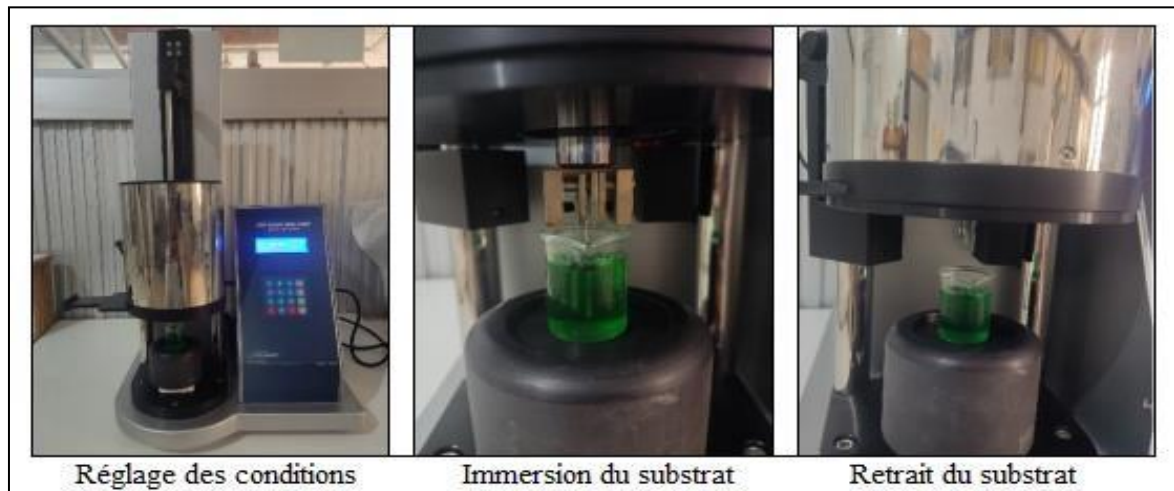


Figure II.8 : Le principe de trempage – retrait (dip-coating).

La caractéristique remarquable de ce modèle est la présence d'un chauffage infrarouge à l'intérieur de cet appareil, qui offre une température maximale de 200°C. Après chaque immersion, le chauffage infrarouge aide à un séchage uniforme au substrat. La température est rapidement atteinte, de sorte que le temps nécessaire. Ce modèle présente l'avantage de minimiser la consommation d'énergie, car le dispositif de chauffage ne s'active qu'après la détection du substrat. Ainsi, il peut fournir une température précise au substrat.



Figure II.10 : Substrats après dépôt.

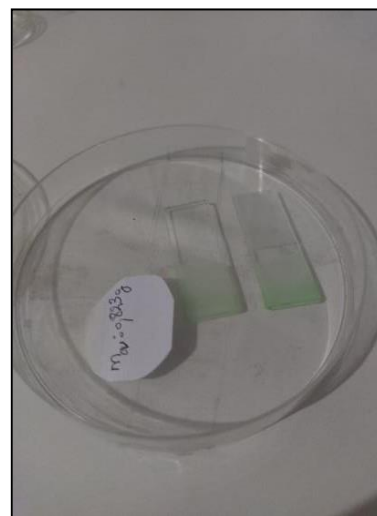


Figure II.9 : Chauffage des substrat

II.2.5. Le recuit

Après le dépôt des couches minces sur les substrats, ces derniers ont été soumis à un traitement thermique appelé recuit dans un four tubulaire de type Electro Therm. Le recuit permet de favoriser la diffusion des éléments constitutifs des couches minces et de favoriser la formation d'une structure cristalline bien définie. De plus, le recuit améliore la stabilité et les propriétés électriques et optiques des films minces.



Figure II.11 : Four tubulaire de type Electro Therm.

II.3. Techniques de caractérisations

II.3.1. Caractérisations structurales par Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet l'identification de la nature et de la structure des matériaux cristallins. Cette technique s'applique uniquement aux matériaux qui ont des caractéristiques cristallines, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes. Les rayons X, qui ont une longueur d'onde inférieure à 1 nm, permettent d'observer les phénomènes de diffraction des cristaux. Cette méthode implique l'irradiation de l'échantillon avec des rayons X, puis l'observation de l'intensité des rayons X diffusés selon leur orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux et cela produit des maxima d'intensité dans certaines directions, connus sous le nom de phénomène de diffraction, On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau [54].

Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur les diffractogrammes.

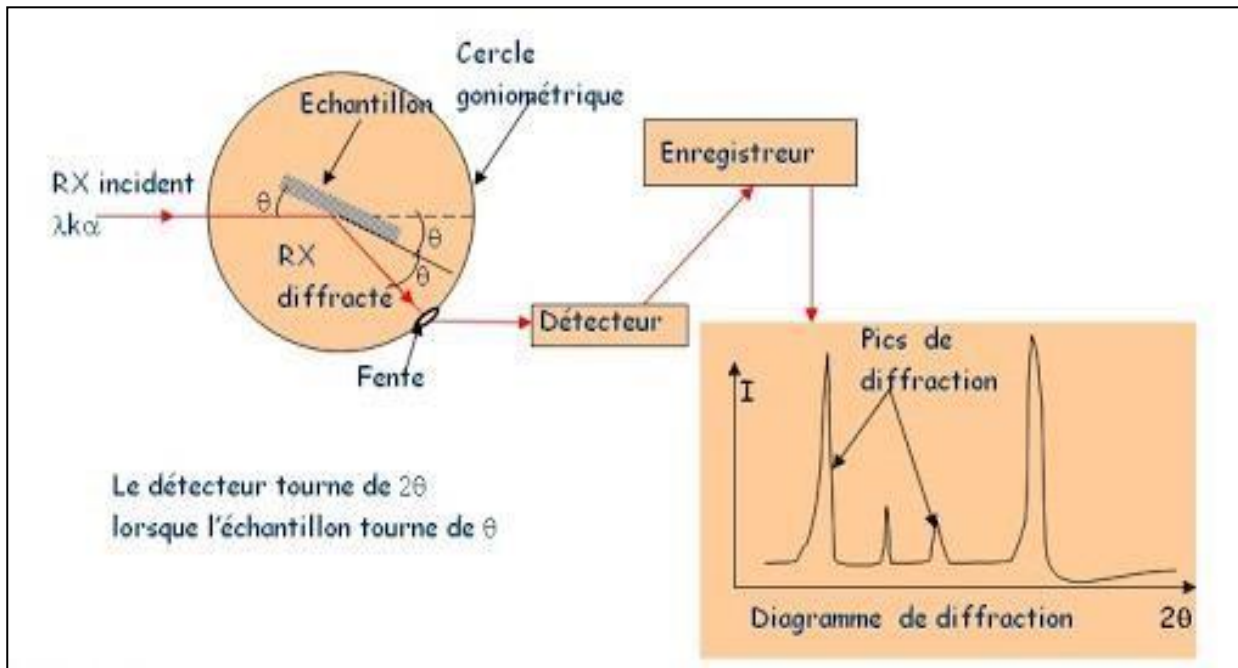


Figure II.12 : Schéma de principe du diffractomètre à RX.

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé le diffractomètre « RIGAKU SmartLab » au laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida 1. Ce diffractomètre est équipé d'une source de rayonnement X avec une anode en cuivre et une longueur d'onde $K\alpha_1$ (Cu) de 1.54056 \AA .

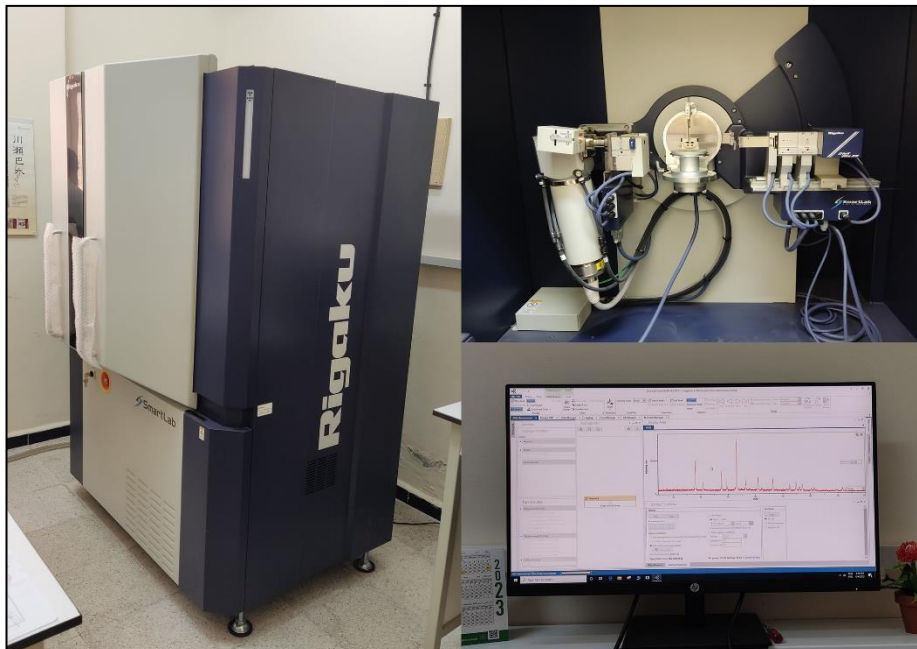


Figure II.13. : Diffractomètre de modèle « RIGAKU SmartLab ».

La loi de Bragg est :

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

Avec : λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices

h, k, l . $n = 1, 2, \dots$ ordre de la diffraction.

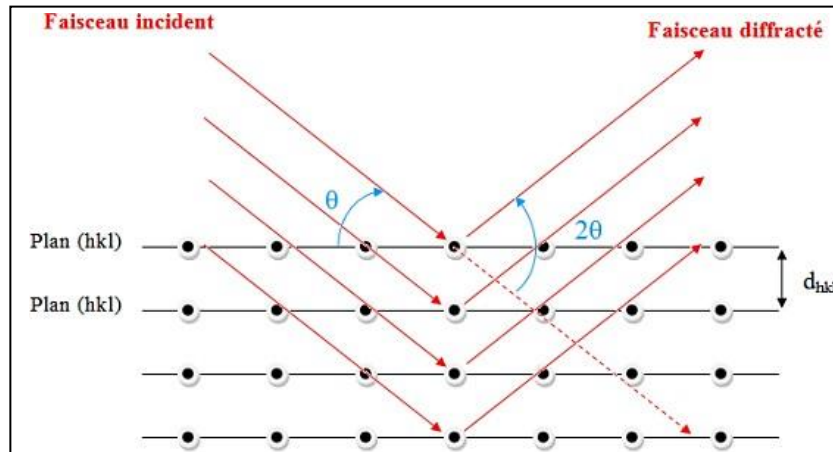


Figure II.14 : Schéma illustrant la diffraction des rayons X par un réseau cristallin.

a. Calcul de paramètres de maille

En utilisant la technique de diffraction de rayons X, il est possible de déterminer les paramètres de maille a , b et c pour un matériau cristallin donné. Cette détermination est effectuée par la comparaison du diffractogramme obtenu avec des fiches JCPDS contenant des données de diffraction pour des matériaux de référence. Dans le cas particulier de NiO ayant une maille cubique, cette méthode permet de caractériser la structure cristalline et d'obtenir des informations sur la disposition spatiale des atomes dans le réseau cristallin, la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II. 2})$$

Ainsi, le paramètre de la maille peut être déduire par

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (\text{II. 3})$$

b. Détermination de la taille des grains

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la taille des cristallites tels que :

- **La méthode de Scherrer**

Les domaines de diffraction cohérents dans un matériau solide sont des zones continues de structure. Cependant, ces domaines peuvent être limités par la présence de défauts linéaires ou plans, ce qui forme des zones plus petites connues sous le nom de cristallites. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites et peuvent observer un élargissement de la raie de diffraction lorsque leur taille est inférieure à 1000 Å. La relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites en utilisant la largeur à mi-hauteur des rayons de diffraction [55,56].

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 4})$$

Avec : K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur).

D : Taille moyenne des cristallites en Å.

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å.

β : la largeur à mi-hauteur corrigé du facteur de contribution de l'appareillage (FWHM) en (rad)

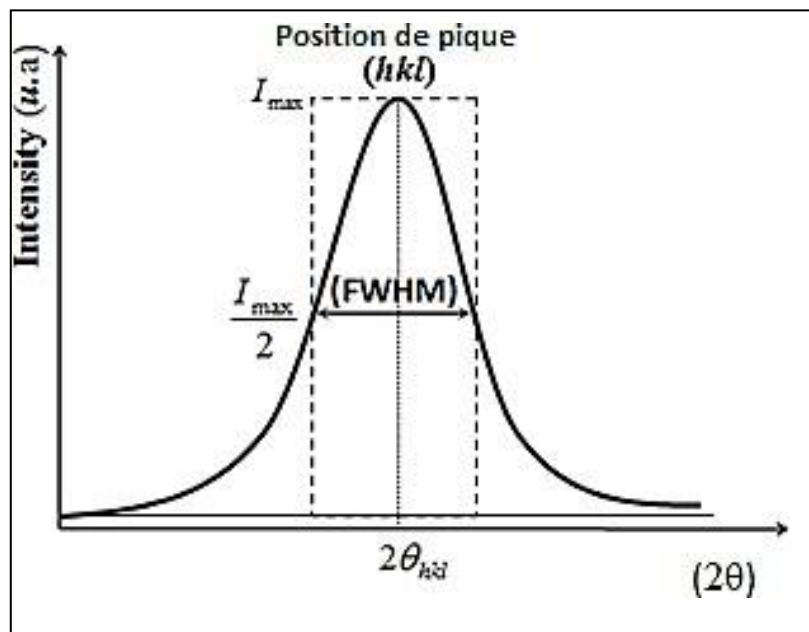


Figure II.15 : Illustration montrant le calcul de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

- **La méthode de Williamson-Hall**

Les contraintes subies par un matériau se caractérisent sur les diffractogrammes sous forme de déplacements des pics de diffraction. L'analyse comparative entre les données expérimentales de l'échantillon et les informations de référence contenues dans les fiches JCPDS nous permettra de déterminer avec précision les paramètres de maille.

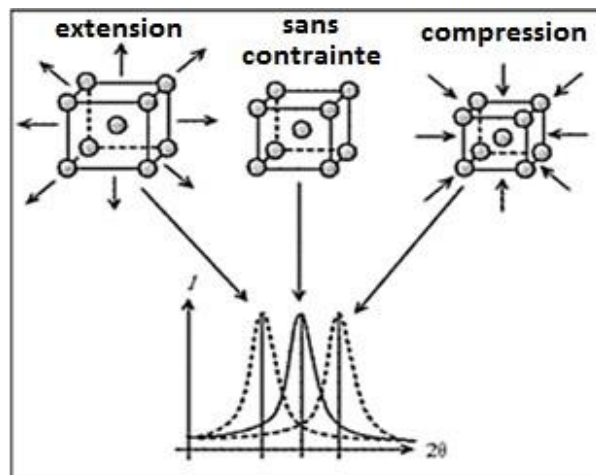


Figure II.16 : Illustration du phénomène de décalage.

Les déformations " ε " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [57]:

$$\beta \cos \theta = \varepsilon (4 \sin \theta) + \frac{k\lambda}{D} \quad (\text{II. 6})$$

Où ε : est la déformation.

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

θ : l'angle de diffraction

II.3.2. Caractérisation chimique par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur l'absorption de rayonnement infrarouge par un échantillon à analyser, qu'il soit gazeux, solide ou liquide. Cette méthode permet de détecter la présence de certaines fonctions chimiques dans la matière, en indiquant l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [58].

a. Principe de fonctionnement

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur

d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul [58].

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques [58].

b. Conditions d'analyse

On utilise un spectromètre de type « Thermo Nicolet NEXUS 670 » au sein du centre de recherche scientifique CRTSE, à transformé de Fourier pour effectuer l'analyse par spectroscopie infrarouge. Le domaine de nombre d'onde est compris entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectromètre est relié à un ordinateur pour enregistrer, stocker et traiter les spectres. (Figure II.16).



Figure II.17 : Spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670.

II.3.3. Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible

Différentes plages de longueurs d'onde sont utilisées en spectroscopie pour caractériser les échantillons. Les plages les plus courantes comprennent l'ultraviolet-visible, l'infrarouge et les micro-ondes. Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau pour obtenir des courbes de transmission dans la plage UV-visible et proche infrarouge ($200-800\text{ nm}$). L'analyse de ces courbes nous a permis de déterminer l'épaisseur du film ainsi

que ses propriétés optiques telles que le seuil d'absorption, le coefficient d'absorption, la largeur de bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [59].

Le spectrophotomètre UV-Vis utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un modèle Agilent de type « Cary 5000 UV VIS NIR », de laboratoire LPCMIA de l'université de Blida 1 faculté des sciences, département de physique.



Figure II.18 : Spectrophotomètre UV-Vis Agilent de type Cary 5000 UV-VIS-NIR.

a. Principe de fonctionnement

Le spectrophotomètre UV-visible utilise l'absorption de la lumière par une espèce chimique dans un milieu homogène d'épaisseur d . Son fonctionnement repose sur une source lumineuse à double lampe qui émet un continuum de longueurs d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner différentes longueurs d'onde pour réaliser un balayage spectral. Le faisceau lumineux est réfléchi par un miroir synchronisé avec le mouvement du monochromateur, traverse l'échantillon et la référence, puis est détecté par un amplificateur qui compare les intensités transmises et émises. Les spectres obtenus représentent la variation de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm) [60].

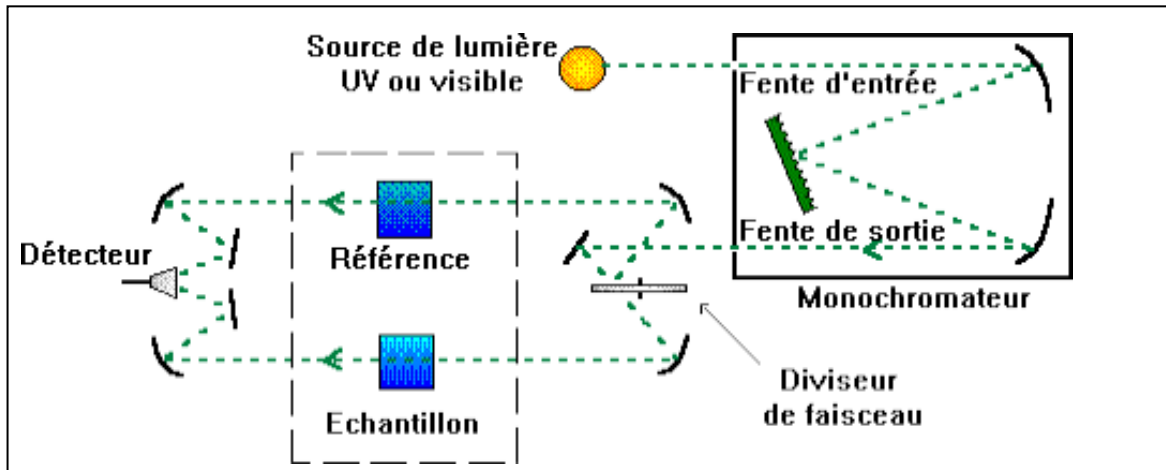


Figure II.19 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

b. Traitement du spectre de transmission

Le spectre de transmission d'une couche mince présenté sur la figure II.18, révèle deux régions distinctes. La première région, située dans l'ultraviolet ($360 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$), montre une forte absorption correspondant à l'absorption fondamentale. Cette absorption est causée par la transition inter-bande dans le matériau (transition de la bande de valence vers la bande de conduction). La seconde région, située entre 400 et 1000 nm, présente une forte transmission avec des franges d'interférence clairement visibles dans le visible [61].

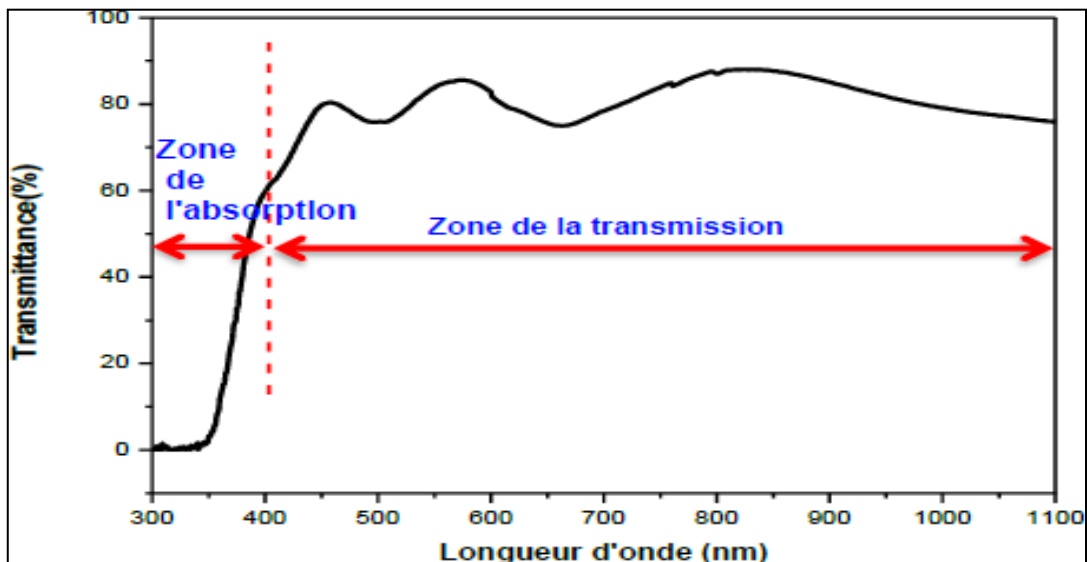


Figure II.20 : Spectre de transmission d'une couche mince d'un TCO.

c. Coefficient d'absorption

En utilisant la relation de Lambert-Beer, il est possible de calculer le coefficient d'absorption α du matériau à partir du spectre de transmission de sa couche [62]. Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha e} \quad (\text{II. 7})$$

La quantité de lumière transmise, ou transmittance T% est définie par :

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot (100) \quad (\text{II. 8})$$

La relation de Beer peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{100}{T\%} \quad (\text{II. 9})$$

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

I : L'intensité lumineuse transmise ;

α : Coefficient d'absorption ;

e : L'épaisseur de la couche.

d. Energie de gap et l'énergie d'Urbach

La détermination de l'énergie de gap optique E_g est basée sur le modèle de Tauc. E_g est relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante [57] :

$$(\alpha h\nu)^n = (h\nu - E_g) \quad (\text{II. 10})$$

Le paramètre A est une constante qui caractérise le niveau de désordre dans la structure solide amorphe du matériau. Le gap optique du matériau est exprimé en électronvolts sous le symbole E_g , tandis que l'énergie des photons est notée ($h\nu$). Le tracé du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$) donne une partie linéaire qui peut être extrapolée pour déterminer l'énergie du gap optique.

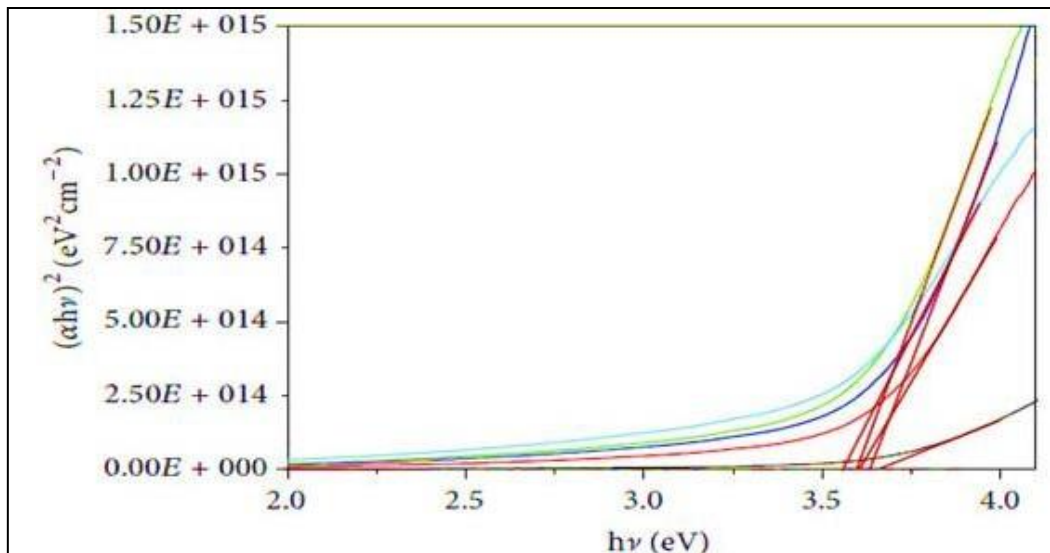


Figure II.21 : Estimation de l'énergie de gap (E_g) à partir de la relation de Tauc des couches minces de NiO.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [63] :

$$(\alpha h\nu) = \alpha_0 e^{\frac{-h\nu}{E_u}} \tag{II.11}$$

Où : α_0 est une constante,

$h\nu$: l'énergie des photons

E_u : l'énergie d'Urbach.

En traçant $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut accéder la valeur de (E_u) [63].

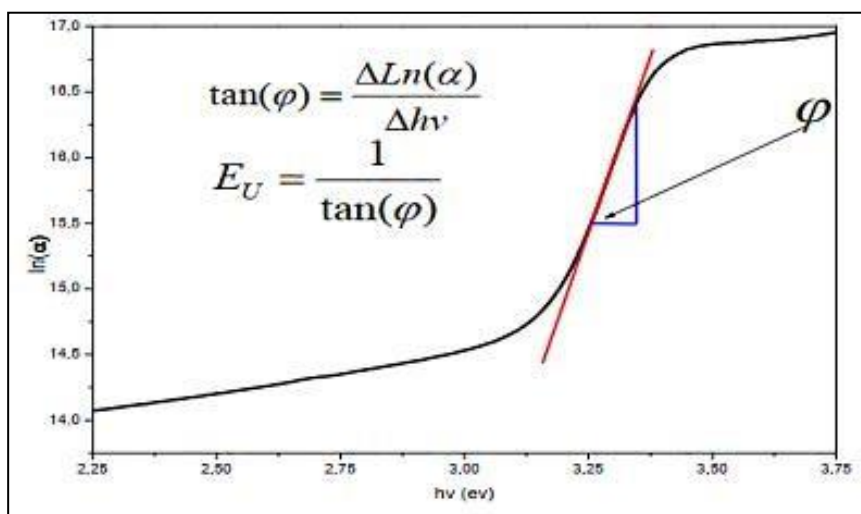


Figure II.22 : Détermination d'énergie d'Urbach de la couche.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré avec succès des couches minces de NiO non dopées et co-dopées Cobalt et Cuivre ainsi de NiO dopé Cobalt seul avec différentes concentrations du dopage (0 – 4%) sur des substrats de verre par la méthode sol gel dip-coating. Afin d'étudier les propriétés structurales, optiques et chimiques de nos couches, différentes techniques d'analyse tel que DRX, UV-Vis, FTIR ont été utilisées.

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons principalement sur la présentation et la discussion des résultats de caractérisation physico-chimique qui ont été présentés dans le chapitre précédent. Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes. La première partie est dédiée à l'étude du dopage de NiO avec du cobalt, tandis que la deuxième partie est consacrée au co-dopage de NiO avec du Cobalt et du Cuivre. Notre objectif est de fournir une analyse approfondie de ces résultats afin de mieux comprendre les propriétés et les caractéristiques des échantillons étudiés.

III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des couches minces de NiO non dopé et dopé avec différentes concentrations du cobalt (1, 2, 3 et 4 at. %) sont illustrées sur la Figure III.1. 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 la couche NiO cristallise dans le système cubique de type NaCl groupe d'espace Fm-3m (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° ; 75° et 79° respectivement, conformes à ceux rapportés dans la littérature [64], sans aucune phase secondaire. Toutes les couches présentent une orientation préférentielle suivant le plan (200).

Cependant, l'intensité de ces pics est augmentée suite au dopage en Co. On constate une disparition partielle du pic situé à 79° (222) a disparu sous l'influence du dopage Co, ce qui indique qu'il n'y a pas de croissance à cette orientation. D'autre part, un décalage des pics de diffraction est apparu vers les angles supérieur avec l'augmentation de la concentration de Co, ce qui pourrait être dû à la différence de rayon ionique du Co et du Ni ($R_{Ni^{2+}} \approx 0,69 \text{ \AA}$, $R_{Co^{2+}} \approx 0,72 \text{ \AA}$) [65]. Les ions Co ont occupé la position de certains ions de Ni et ce qui a entraîné des déformations des couches

en déplaçant les atomes par rapport à leur position de réseau [65]. Ce qui conduit, selon la loi de Bragg, à la diminution de la distance inter-réticulaire d_{hkl} et par conséquent à la compression du réseau cristallin de NiO [67].

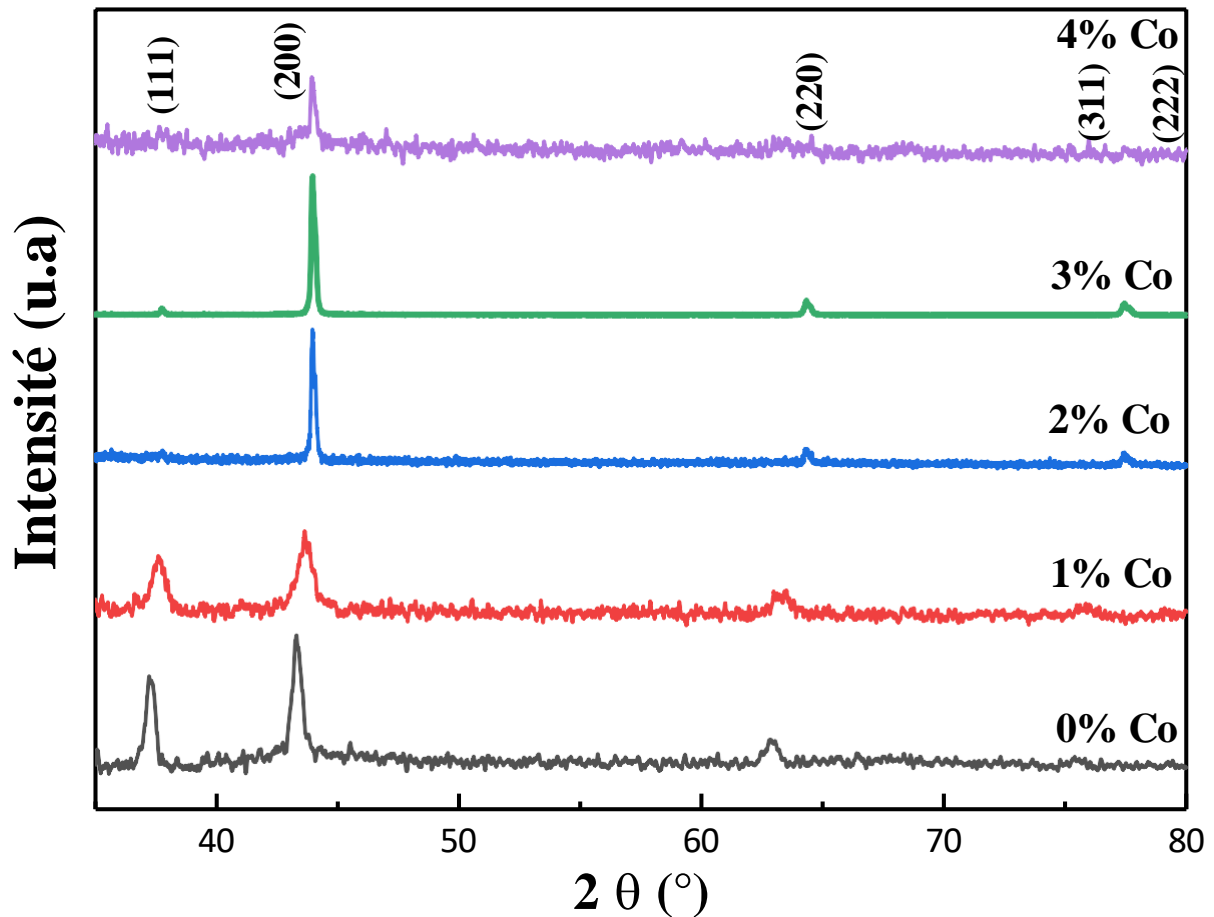


Figure III.1: Diffractogramme de RX des couches minces NiO non dopées et dopées Co.

a. Calcul des paramètres structuraux

Les paramètres structuraux tels que la taille des cristallites, le paramètre de réseau et la déformation moyenne des couches minces de NiO non dopées et dopées Co ont été calculés à l'aide des équations (II.2), (II.3), (II.4) et (II.5) respectivement et inclus dans le tableau III.2.

La taille moyenne des cristallites des couches minces de NiO non dopées et dopées avec différentes concentrations de Cobalt, a été déterminé par la méthode Williamson – Hall (W-H).

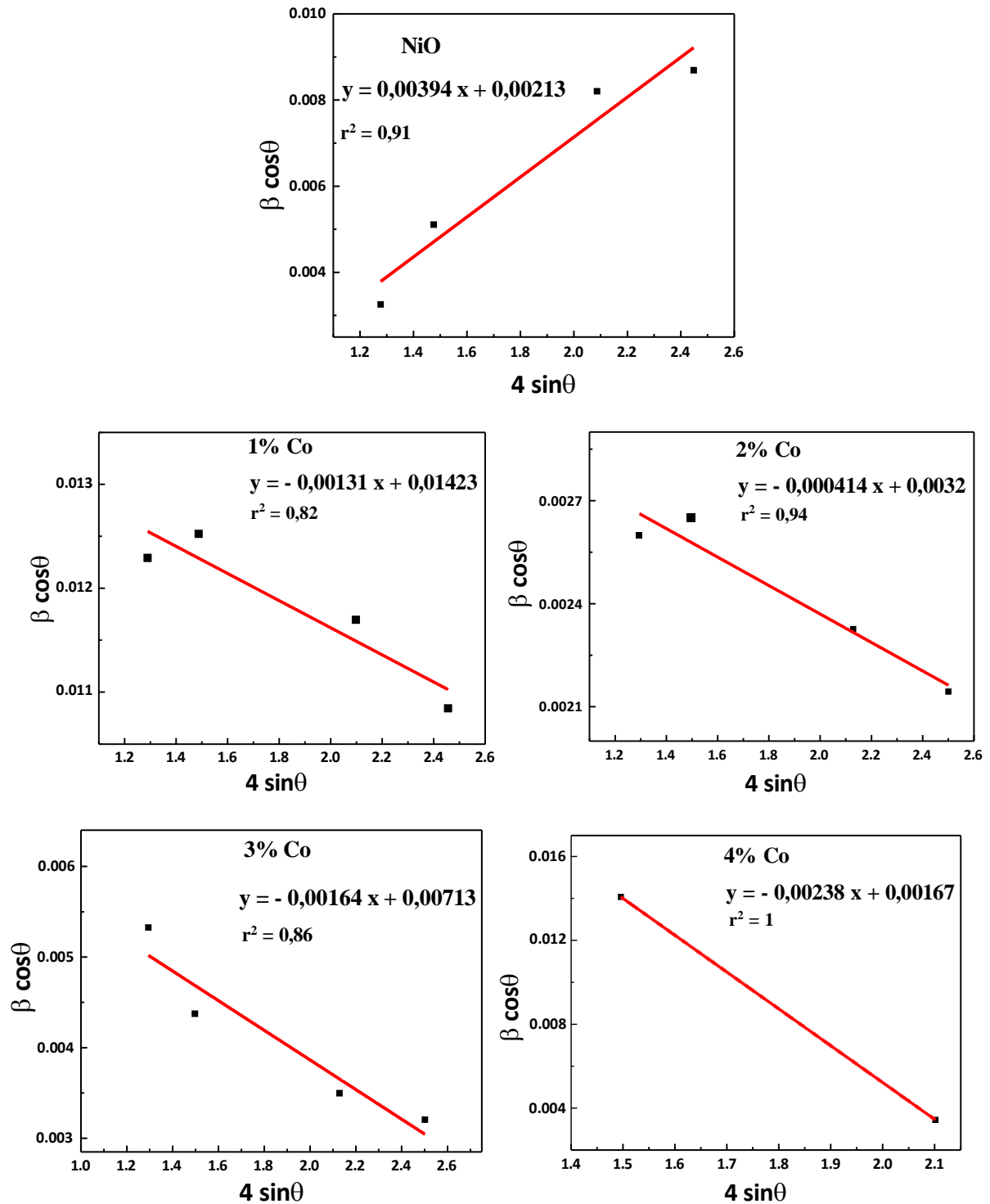


Figure III.2: Détermination de la taille moyenne des cristallites (D) et de la déformation (ϵ) par la méthode de Williamson-Hall des couches minces NiO non dopées et dopées Co.

La taille moyenne des cristallites a été estimée en utilisant la formule de Scherrer, les résultats sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Taille moyenne des cristallites déterminées par la méthode de Scherrer des couches minces NiO non dopées et dopées Co.

Pourcentage Co (at. %)	Plan (hkl)	Angle 2 θ (deg)	FWHM β (deg)	Taille de cristallite D (nm)	Taille moyenne des cristallites D_{moy} (nm)
0	111	37,29	0,314	26,9	20,76
	200	43,30	0,314	27,9	
	220	62,89	0,551	15,06	
	311	75,48	0,629	13,18	
1	111	37,62	0,551	15,90	16,08
	200	43,67	0,393	22,7	
	220	63,28	0,787	12,37	
	311	75,76	0,787	13,34	
2	111	37,78	0,472	18,55	39,18
	200	43,92	0,212	42,19	
	220	64,31	0,157	62,24	
	311	77,39	0,314	33,76	
3	111	37,76	0,118	74,22	58,41
	200	43,96	0,212	42,19	
	220	64,31	0,144	68,03	
	311	77,42	0,216	49,20	
4	200	43,93	0,214	41,79	26,05
	220	63,31	0,944	10,31	

D'après le tableau III.2, il a été observé que la taille moyenne des cristallites de NiO diminue rapidement de 20,76 nm à 16,08 nm lorsque la concentration en Co augmente de 0 à 1% Co. La taille des cristallites augmente à mesure que la concentration en cobalt augmente. La diminution avec l'augmentation de la concentration de Co peut être causée par une faible vitesse de diffusion du dopant [66]. Une certaine quantité d'atomes de Co peut préférer se localiser près ou dans les régions limites des cristaux lorsque NiO est dopé au Co et pourrait entraver la croissance des cristaux [66], entraînant une diminution de la taille des cristallites.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode de Williamson-Hall comme indiqué dans le tableau III.2.

La déformation est induite lors de la croissance des couches minces en faisant varier les déplacements des atomes par rapport à leur position de référence sur le réseau et à la différence de rayon ionique du Co et du Ni [65,67]. Toutes les valeurs de déformation étaient négatives, ce qui indique l'apparition d'une compression dans le réseau, comme indiqué dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Détermination des paramètres structuraux des couches minces NiO non dopées et dopées Co.

Pourcentage Co (at. %)	Taille de cristallite D (nm)		Déformation ϵ (%)	Angle $2\theta_{(200)}$ (deg)	Paramètre de réseau a (Å)	$d_{(200)}$
	Scherrer	W-H	W-H			
0	20,76	67,96	0,463	43,30	4,173	2,087
1	16,08	10,17	-0,131	43,67	4,14	2,07
2	39,18	45,23	-0,0414	43,92	4,118	2,059
3	58,41	20,3	-0,164	43,96	4,114	2,057
4	26,05	3,59	-0,175	43,93	4,117	2,058

D'après la figure III.3, On observe que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la déformation. On peut voir aussi que le paramètre de réseau (a) diminue avec la concentration du dopage en Co, cela peut être attribué à la différence des rayons ioniques de $\text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$ entraînant un déplacement des angles de diffraction où les ions Co ont occupé la position de certains ions de Ni et ce qui a induit des déformations des couches en déplaçant les atomes par rapport à leur position de réseau [65]. Par ailleurs une compression dans les couches entraînant une diminution dans le paramètre de réseau [67].

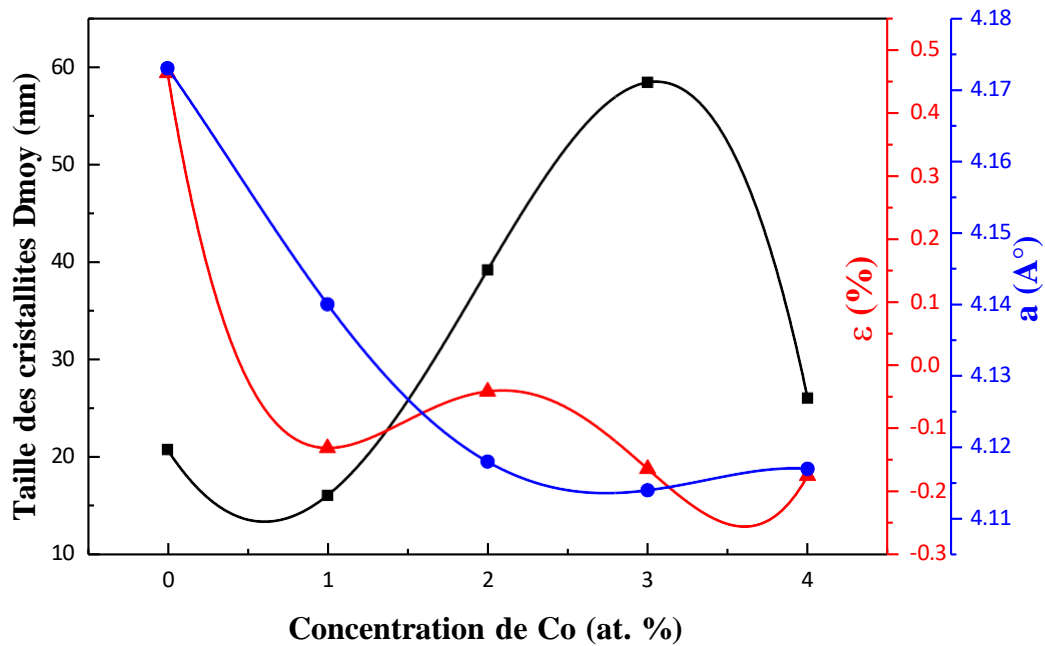


Figure III.3: Corrélation entre la taille des cristallites, la déformation et le paramètre de réseau des couches minces NiO non dopées et dopées Co.

III.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR

La figure III.4 représente les spectres FT-IR des couches minces de NiO non dopées et dopées avec différentes concentrations en Co (0 – 4%). Les spectres FTIR ont été enregistrés sur une gamme de fréquences allant de 500 à 4000 cm^{-1} .

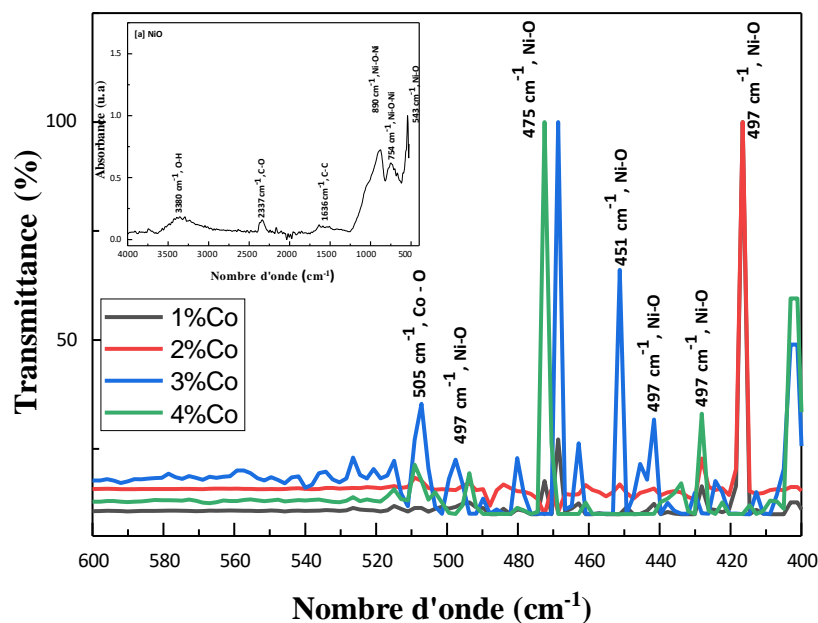


Figure III.4: Spectres IR des couches minces NiO non dopées et dopées Co.

Comme indiqué dans le spectre, pour tous les échantillons, les pics caractéristiques à 407, 437, 475, 500, 520, 560, correspondent aux liaisons des modes vibrations de Ni-O comme indiqué dans les littératures [68]. Une bande d'absorption à 565 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'étirement de la liaison Co-O [69].

III.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis

La figure III.5 montre les spectres de transmittance UV-Visible (300 nm-800 nm) des couches minces de NiO non dopées et dopées Co avec différentes concentrations (0 - 4 at. %).

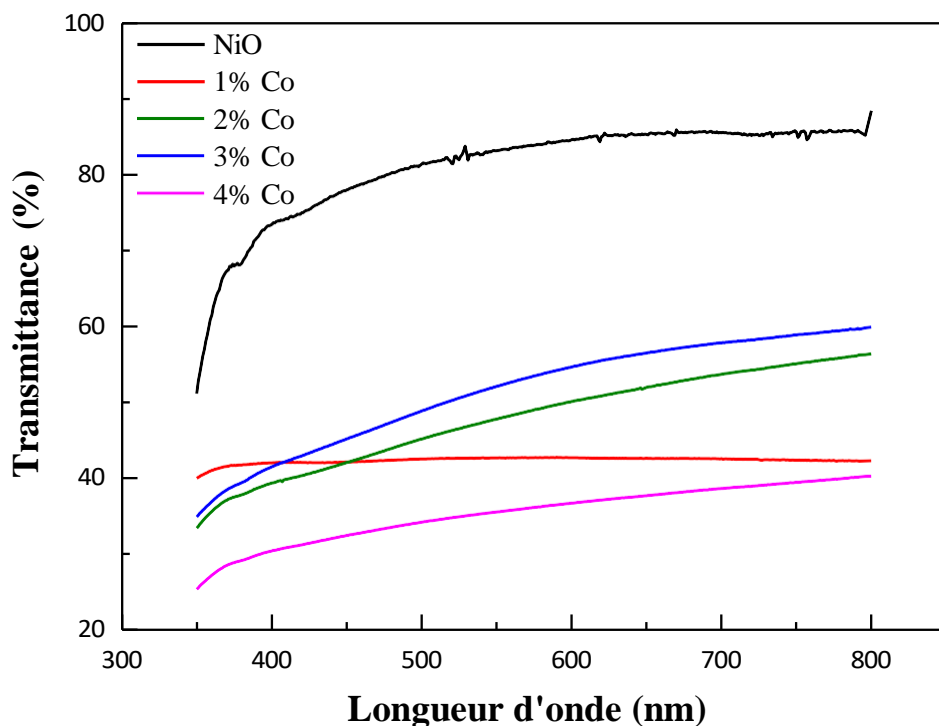


Figure III.5: Transmittance optique des couches minces NiO non dopées et dopées avec différentes concentrations de Co.

D'après les spectres on observe que la transmittance de toutes les couches augmente à mesure que la longueur d'onde augmente. Les spectres de NiO dopé Co présentent une transmittance relativement faible dans la plage des régions visibles, soit entre 30-50%. La réduction de la transmittance pour tous les échantillons est due à la rugosité de la surface des couches, car celle-ci génère des réflexions dues à l'interface couche-air. Ainsi, ces radiations seront

diffusées dans plusieurs directions au lieu d'être réfléchies [70]. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [71].

a. Energie du gap optique

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [72]. La figure III.6 montre $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces NiO non dopées et dopées Co avec différentes concentrations. L'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$) permet d'obtenir la valeur de E_g . Les valeurs de l'énergie de gap sont récapitulées dans le tableau III.3.

La valeur de la bande interdite E_g est de 3.32 eV pour la couche de NiO non dopée, tandis que la valeur de E_g augmente progressivement de 3,32 à 3,66 eV pour la couche dopée 1%, après on remarque que les valeurs de E_g diminuent à mesure que la concentration de dopage en cobalt augmente de 2 à 4% (Figure III.6), cela concorde bien avec les valeurs trouvées dans la littérature [71]. L'augmentation de l'énergie de gap avec l'augmentation de la concentration en atomes de Co s'explique par le fait que les atomes de Co ont conduit à une augmentation de la cristallisation du matériau et une réduction des niveaux locaux proches de la bande de valence et de la bande de conduction ce qui a conduit à la croissance de l'énergie de gap [73,74]. Cependant, la diminution du gap avec les autres concentrations du dopage est probablement due à la création des nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ce comportement conduit à la réduction de l'énergie de la bande interdite [73, 74].

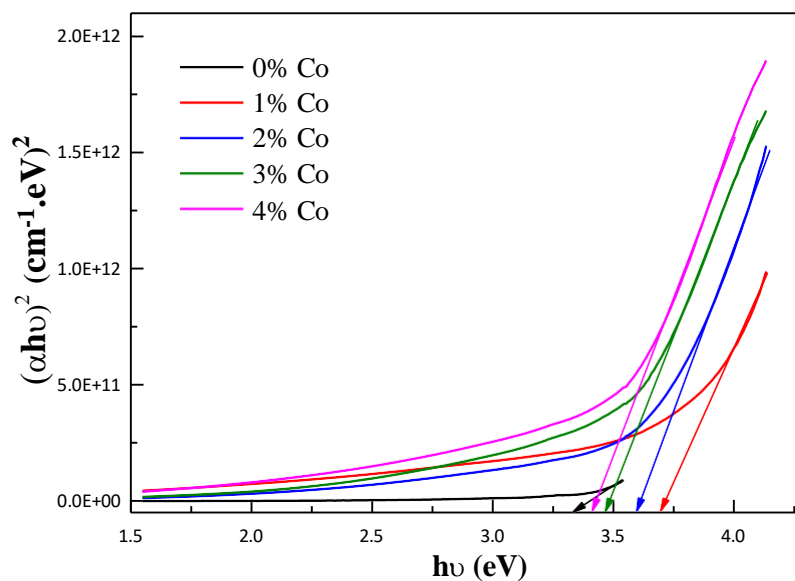


Figure III.6: Détermination du gap optique des couches minces NiO non dopées et dopées Cobalt.

b. Energie d'Urbach

La figure III.7 et le tableau III.3 montrent la variation du gap optique ainsi que l'énergie d'urbach des couches en fonction de la concentration de cobalt. Nous remarquons une relation inverse entre la bande interdite et l'énergie d'Urbach, ce qui indique que le gap dans nos films est majoritairement contrôlé par le désordre. Notons que l'énergie d'urbach augmente avec la concentration croissante de Co, Qui est peut-être dû à la présence d'une forte densité de niveaux localisés au sien du gap d'énergie résultant de la présence de défauts cristallins à l'intérieur de la couche mince [73,74].

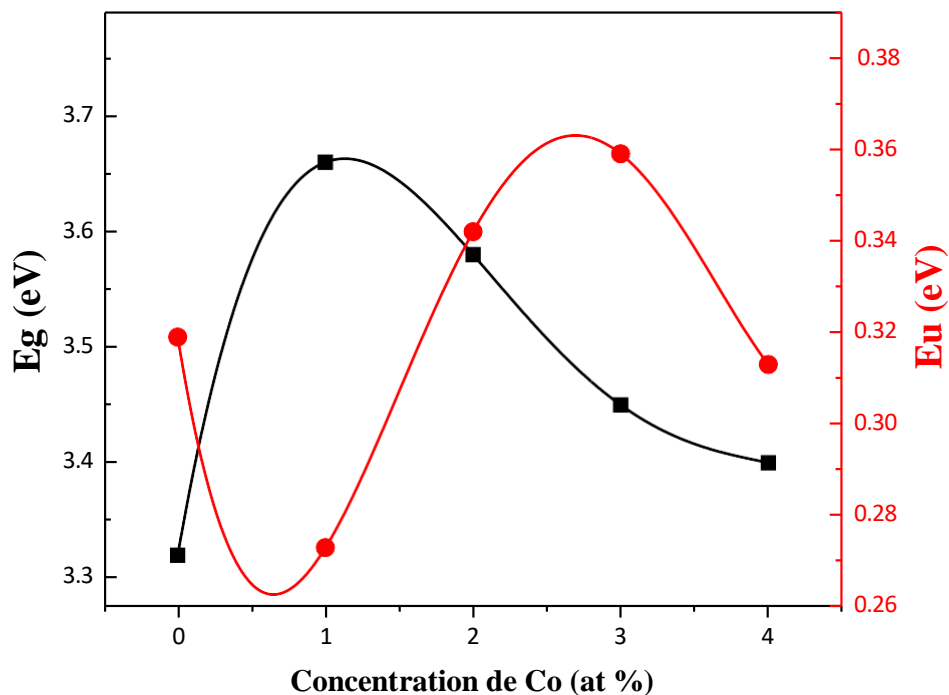


Figure III.7: Variation du gap optique et d'énergie d'Urbach des couches minces NiO non dopées et dopées avec différentes concentrations de Co.

Tableau III.3: Paramètres optiques des couches minces NiO non dopées et dopées avec différentes concentrations de Co.

Pourcentage Co_x (at. %)	E_g (eV)	E_u (eV)
0	3.32	0,319
1	3.66	0,273
2	3.58	0,342
3	3.45	0,359
4	3.40	0,313

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons interprété les résultats des analyses structurales (DRX) et des caractérisations optiques (UV-Vis et FTIR) des couches minces dopées cobalt. Ces interprétations ont permis de mettre en évidence les propriétés structurales et optiques spécifiques des échantillons, fournissant ainsi une meilleure compréhension de leur comportement. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour la manipulation et l'amélioration des propriétés des couches minces d'oxyde de nickel.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, des couches minces de NiO non dopées, dopées cobalt ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$) ont été déposées par la méthode sol-gel (dip-coating) sur des substrats en verre. L'effet de dopage en cobalt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films a été étudié.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de NiO non dopées et dopées Co (0 – 4 at. %). Les résultats de DRX ont révélé la formation de couches de NiO de structure cubique à faces centrées et qu'ils présentent une orientation préférentielle selon le plan (200). L'exploitation de ces spectres nous a permis d'obtenir les valeurs de la taille des cristallites, de la déformation et du paramètre du réseau. Nous avons remarqué une augmentation de la taille des cristallites et une diminution de la déformation et du paramètre de réseau en fonction de l'augmentation de la concentration du cobalt. Aussi, le spectre IR confirme la présence des liaisons Ni-O. Les résultats UV-VIS a montré que la transmittance des films diminue en augmentant la concentration du dopage. D'autres parts, les valeurs d'énergie du gap optique augmentent avec l'augmentation de la concentration de Co.

Finalement, on peut dire qu'on a réussi à élaborer des couches minces de NiO pur, dopé Co susceptibles d'être utilisées dans plusieurs domaines selon le type et le taux de dopage utilisé dans les domaines électrochimiques, capteur de gaz et les photocatalyses.

Rréférences

- [1] K. Smith, "Advancements in Thin Film Materials: Applications and Implications," Journal of Materials Science, vol. 25, no. 3, pp. 123-135, 2023
- [2] J. Smith et al., "Effects of Substrate-Deposition Interaction on Thin Film Characteristics," Journal of Applied Physics, vol. 123, no. 8, 2022.
- [3] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, X. J. Zhang, 26 (2004) 23.
- [4] 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).
- [5] Y. Benkhetta, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Master, Biskra, 2012
- [6] D. Lamb, S. Irvine; Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD; Thin Solid Films, 518 (2009) 1222-1224
- [7] Y. Benkhetta, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Master, Biskra, 2012
- [8] ماستر أكاديمي, Fe المطعم بالحديد (NiO) ط. مصباحي, ع. دقة, تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكيل 2017 جامعة الشهيد حمه لخضر, الوادي مذكرة
- [9] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Laboratoire d'Arts & Métiers Paris Tech d'Angers, (2009).
- [10] R. Barir, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray, Mémoire de Master, Ouargla, 2018
- [11] A. Allag, Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray, Mémoire Doctorat, Biskra, 2017
- [12] I. Kihal, Etude et simulation des cellules solaires photovoltaïques à base de silicium, Mémoire de Master, Jijel, 2020.
- [13] S. Calnan, H. M. Upadhyaya, S. Buecheler, G. Khrypunov, A. Chiril, A. Romeo, R. Hashimoto, T. Nakada, and A. N. Tiwari, "Application of high mobility transparent

conductors to enhance long wavelength transparency of the intermediate solar cell in multi-junction solar cells," *Thin Solid Films*, Vol. 517, P. 2340-2343, 2009.

[14] Kahina LAGHA-MENOUER. Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD. Université mouloud mammeri Tizi-ouzou. Thèse doctorat ,27juin 2011.

[15] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Nanomaterials*, 2017 (2017),

[16] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems, Optical and electrical properties of doped In₂O₃ films, *physica status solidi (a)*, 29 (1975) 87-93.

[17] Kao, MC "Applications des oxydes conducteurs transparents dans les énergies renouvelables et l'efficacité énergétique", *Matériaux*, Vol. 6, n° 3, 2013.

[18] Fabian_I, Chandrakant D, Rajan J. Chemically Deposited Nanocrystalline Metal Oxide Thin Films. Springer Nature Switzerland AG 2021

[19] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de magister, université badji mokhtar, Annaba.

[20] 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).

[21] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, 253 (2006) 1781–1786

[22] Ch.Zaouche, THE ROLE OF Ni AND Zn ON DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTOR Ni_{1-x}Zn_xO THIN FILMS, Mémoire de Doctorat, Biskra, 2020.

[23] 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

[24] Ghalmi Y. Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) ; application en photovoltaïques. Mémoire doctorat, université Setif 2019

[25] Séverine. Le Moal, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni, Université Paris-Sud 11.

- [26] I.Habeche, Elaboration et caractérisations de couche minces d'Oxyde métalliques, université Blida 1,2022.
- [27] Young Ran Park, KwangJoo Kim, Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and Ni_{1-x}Zn_xO thin films, Journal of Crystal Growth 258 (2003) 380–384,
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] H. Benzarouk, Mémoire de magister, Université d'Annaba (Algérie) (2008).
- [31] R. L. Huffman, Thèse de Master, Université Oregon State (2002).
- [32] H. Sato, T. Minami, S.Takata and T. Yamada, Thin Solid Films. 236 (1993) 27– 31
- [33] S. Pevedic, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (France) (2007).
- [34] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). Fiche Toxicologique - Oxyde de Nickel. Disponible sur :
https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_68.
- [35] T. Adhikari, S.R. Bobbara, J.M. Nunzi, O. Lebel, Org Electron. 53 (2018) 74.
- [36] 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).
- [37] "Cobalt". Encyclopædia Britannica. Encyclopædia Britannica, Inc., nd Web. 29 avril 2023.
- [38] 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.
- [39] "Cuivre." Société royale de chimie. sd Web. 29 avril 2023.
- [40] "Cuivre-Propriétés du cuivre." Encyclopædia Universalis.
<https://www.universalis.fr/encyclopedie/cuivre/2-proprietes-du-cuivre/>.
- [41] M.Harzelli, Elaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopé par le Potassium ,Mémoire de Master,Biskra,2019.

- [42] P. Babu, M. Alagar, Extrinsic Dopants in Nickel Oxide Thin Films: An Overview, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 40, 2015, Pages 474-483, ISSN 1369-8001, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.013>.
- [43] A.Meddah, Influence du dopage par un élément de transition sur les propriétés physiques des films minces d'oxyde de zinc : Elaboration et Caractérisation ,Mémoire de Master,M'sila,2021.
- [44] Mebrouk GHOUGALI, Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications, Thèse de Doctorat, University of Mohamed Khider, BISKRA
- [45] Kais Daoudi , Thème : « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002)
- [46] Abdeslam DOUAYAR, 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), Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, 2013.
- [47] A. Necmeddin Yazici, Mustafa O. ztas-, Metin Bed'ir, *Journal of Luminescence* 104(2003) 115.
- [48] L. Pawlowski, "Dépôts physiques", presses polytechniques et universitaires (2003).
- [49] G. Amiard, thèse de doctorat, l'université d'Aix-Marseille (2012).
- [50] S. I. Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [51] Mademoiselle Azizi Houda, Thème : effets de l'irradiation laser sur les propriétés des films minces d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol-gel, du diplôme de Master en physique Université Larbi ben m'hidi d'oum el bouaghi, juin/2013.
- [52] Z.Haddad, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickel dopé Cobalt, Mémoire de Master,Biskra,2022.
- [53] O.Mahroug, Effet du solvant sur les propriétés physiques des films minces d'oxyde de zinc : élaboration et caractérisation, Mémoire de Master,M'sila,2021.

- [54] K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, (2013).
- [55] K.Ouzaouit, A.Benhachemi, 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 Catalysis A: General* 283 (2005) 217 – 223.
- [57] 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).
- [58] Magamou Gueye, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimique entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3 aminopropyltriethoxysilane (APTES). Université de Lorraine, 2016.France
- [59] M. Maâche « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Université de Biskra, (2005).
- [60] 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).
- [61] Slimi H. Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. Mémoire doctorat Université de Sfax 2019
- [62] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) 627-637.
- [63] F. Bouaichi, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed khider , Biskra, 2010.
- [64] 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.

- [65] N. A. Bakr, S. A. Salman and A. M. Shano, "Effect of Co doping on structural and optical properties of NiO thin films prepared by chemical spray pyrolysis method", *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, Vol. 41, (2015),15-30.
- [66] N.S. Sabri, A.K. Yahya, M.K. Talari, Structural and Optical Properties: Mn Doped Nano ZnO Synthesized by Mechanochemical Synthesis. *AIP Con. Proc.*, 1250 (2010) 436-439.
- [67] 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 β -Ni (OH)₂ and NiO structures composed of thin nanosheets networks, (2008).
- [68] M. Tyagi et al. / *Analytica Chimica Acta* 726 (2012) 93–101.
- [69] Švegl, F., Orel, B., Grabec-Švegl, I., & Kaučič, V. Characterization of spinel Co₃O₄ and Li-doped Co₃O₄ thin film electrocatalysts prepared by the sol–gel route. *Electrochimica Acta*, 45(25-26), 4359-4371. (2000).
- [70] H. He, Z. Xie, Q. Li, J. Li, Q. Zhang, Novel p-type conductivity in SnO₂ thin films by Mg doping, *J. Alloy. Compd.* 714 (2017) 258–262.
- [71] Kyung Ho Kim, Sho Fujii, Yoshio Abe. Incorporation of Co²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ 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
- [72] G.K.L. Goh, S.K. Donthu, P.K. Pallathadka, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2857-61.
- [73] RANJIT S. KATE,¹ SURAJ C. BULAKHE,¹ 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
- [74] S. I. Abbas and A. Q. Ubaid, "Structural, optical and photoluminescence properties of nanocrystalline NiO thin films", *Journal of Advances in physics*, Vol. 6, No.1, (2014),1016-1023.
- [75] A. Teyssot, A. Fidélis, S Fellah, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel *Electrochimica Acta* 47, 2565_2571 (2002).

- [76] D. Sathisha and K. G. Naik, "Synthesis and characterization of cobalt doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis method", American Institute of Physics AIP Conference Proceedings. 1553, (2018), 1-4.
- [77] A.M.Huntz, Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales, Materials Science and Engineering: A, 201 (1995) 211-228.
- [78] Nabeel A. Bakr et al. Effect of Co Doping on Structural and Optical Properties of NiO Thin Films Prepared By Chemical Spray Pyrolysis Method. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy ISSN 2299-3843. 2 (2015) 15-30.
- [79] 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.
- [80] 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, Fe₂O₃, Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, 118 (2009) 447-452.
- [81] H.Li, R.Liu, Y.Liu, H.Huang, H.Yu, H.Ming, S.Lian, S.Tong and Z. Kang "Carbon quantum dots/Cu₂O composites with protruding nanostructures and their highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior" Mater. Chem 2012.22.17470.
- [82] X. An, K. Li, and J.Tang "Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO₂" ChemSusChem 2014.7.1086 – 1093.
- [83] M. Ben Amor, A. Boukhachem, A. Labidi, K. Boubaker, M. Amlouk. Physical investigations on Cd doped NiO thin films along with ethanol sensing at relatively low temperature. Journal of Alloys and Compounds S0925-8388 (16) 32961-9.
- [84] 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.

