

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



Mémoire de fin d'étude
Présenté pour l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Energie Renouvelable

Thème

Synthèse et caractérisation de couches minces d'oxyde de nickel dopé au de cuivre par spray pyrolyse solaire

Réalisé par :
FERHATI Smail
LAICHE Fatah
NESRAT Mohammed Seghir

Encadré par :
D.r. AOUN Yacine
Co-encadreur :
Mr. Boussida Yousra

2022-2023

Remerciements

Nous exprimons notre gratitude envers le bon Dieu ALLAH pour nous avoir donné la force et le courage nécessaires pour entreprendre et achever ce travail.

Nous souhaitons également exprimer notre respect et notre appréciation envers notre superviseur, le Dr Aoun Yassin, qui a toujours été présent pour nous accueillir et nous aider dans notre travail, en nous prodiguant de précieux conseils et une aide inestimable.

Nous tenons également à remercier notre co-encadratrice, Boussida Yousra, ainsi que Monsieur Abdel Baki NID pour leurs précieux conseils. Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers tous les professeurs de l'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, qui nous ont transmis leurs connaissances tout au long de nos études.

Nous remercions également le personnel administratif et toutes les personnes qui nous ont aidés à développer notre travail.

Dédicace

À ma très chère mère, tu es ma source d'inspiration et ma plus grande force.

Pour l'âme pure de mon père, que Dieu lui fasse miséricorde. Tu as été un modèle de droiture, de sagesse et de générosité. Je dédie ce travail en hommage à ta mémoire et à l'héritage précieux que tu as laissé derrière toi.

À mes chères sœurs, vous êtes mes compagnes de vie et mes confidentes.

Pour ma femme et mes filles, Basma et Belkis, vous êtes ma joie et ma fierté. Votre patience et votre soutien inconditionnel ont été une source d'inspiration constante. Je dédie ce travail à notre famille, qui est mon plus grand trésor.

FERHATI Smail

Dédicace

Je souhaite dédier ce projet à mon créateur, qui m'a donné la vie, l'âme et le cerveau pour que je puisse les utiliser au service de l'humanité.

Je suis reconnaissant envers mes parents qui ont veillé tard dans la nuit pour s'assurer que j'avais tout ce dont j'avais besoin et pour me permettre de mener une belle vie.

Je dédie également ce travail à mes frères et sœurs, ainsi qu'à ma femme et à mes enfants, Layen et Ahmed. À mes chers amis, avec qui j'ai passé d'agréables moments, vous resterez à jamais gravés dans ma mémoire.

NESRAT Mohamed seghir

Dédicace

Je dédie humblement ce travail à mes aimables parents, dont l'amour, le soutien et les enseignements ont façonné la personne que je suis aujourd'hui.

À mes chers frères et sœurs, qui ont partagé avec moi des liens familiaux indéfectibles.

À ma femme bien-aimée et mes enfants chéris, vous êtes ma plus grande source d'inspiration et de bonheur.

Et enfin, à mes collègues sur cette note, je tiens à vous remercier pour votre collaboration, votre dévouement et votre esprit d'équipe.

LAICHE Fatah

Table Des Matières	
Chapitre I : généralités sur les énergies solaire et les couches minces	
I.1. Introduction :	03
I.2 Les énergies renouvelables :	03
I.3 L'énergie solaire :	04
I.4 Gisement solaire en Algérie (EL OUED):	04
I.5 les différentes technologies solaires :	05
I.6 Les applications d'énergie Solaire	05
I.6.1 Solaire thermique:	05
I.7 Les couches minces :	09
I.7.1 Définition de couches minces :	09
I.7.2. Applications des couches minces	10
I.8. Définition Dioxyde de NiO	11
I.8.1. Propriétés de NiO	12
I.8.2. Propriétés optiques	12
I.8.3. Propriétés électriques	12
I.9. Applications des couches minces de NiO	13
I.9.1. Méthodes de dépôt de couches minces	14
I.9.2. Spray Pyrolyse	15
I.9.2.1. Principe	16
I.9.2.2. Facteurs influençant la création de couches minces à l'aide de la méthode de spray pyrolyse	17
I.9.2.3. Mérite de la technique de pyrolyse par spray	18
I.9.2.4. Spray pyrolyse Solaire	18
I.10. Conclusion	19
Chapitre II : Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces (NiO)	
II.1. Introduction	20
II.2. Techniques d'élaboration de films minces (Ni)	20
II.2.1. Montage expérimental utilisé	20
II.2.2. Les composants du four parabolique	21
II.2.3. Sélection et préparation du support et substrats	23
II.2.4. Préparation des solutions	24
II.2.4.1. Les paramètres expérimentaux fixés	24
II.2.5. Instruments de mesure	25
II.2.5.1. mesure de Température	25
II.2.5.2. Mesure de Pression	25
II.2.5.3. Mesure de masse	26
II.2.6. Conditions expérimentales	26
II.2.7. Étapes de l'expérience	27
II.2.8. Les problèmes rencontrés	27
II.3. Techniques de caractérisation	27
Partie A : Caractérisation structurale	
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	27
II.3.1.1. Principe de l'analyse DRX	27
II.3.1.2. Détermination des paramètres cristallins	28
II.3.1.3. Détermination de la taille cristalline	28
II.3.1.4. Informations pouvant être obtenues à partir d'un diffractogramme	29
Partie B : Caractérisation Optique	

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible	29
II.3.3. Détermination du gap optique	30
II.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach	31
Partie C : Caractérisation électrique	
II.3.5. Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes	31
II.4. Conclusion	33
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	34
III.2. résultats et discussion	34
III.3. Caractérisation structurelle	34
III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X (DRX)	34
III.4. Caractérisation optiques	37
III.5. Caractérisation électriques	41
III.6. conclusion	42

Liste des figures

Chapitre I : généralités sur les énergies solaire et les couches minces		
Figure I.1 :	La carte solaire algérienne	05
Figure I.2 :	Le principe de fonctionnement de l'énergie solaire thermique	06
Figure I.3 :	Le principe d'un échoir solaire indirect	07
Figure I.4 :	Le principe de la distillation solaire en utilisant l'énergie solaire.	07
Figure I.5 :	Montage complet du four solaire.	08
Figure I.6 :	Les principales applications des couches minces	10
Figure I.7 :	Étude de marché prévisionnelle du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs de 2010 à 2020	11
Figure. I.8:	Spectre de la transmission de NiO dans de la littérature	12
Figure I.9 :	Schéma simplifié du principe général du dépôt de couches minces	15
Figure I.10:	Représentation schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	17
Chapitre II : Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces (NiO)		
Figure II.1 :	Dispositif de déposition des couches minces par la technique de Spray	21
Figure. II.2:	Photo du foyer de l'absorbeur.	22
Figure II.3:	Dessin du Support métallique.	22
Figure. II.4:	Photo du système de poursuite contenant un vérin (a) et un axe rotatif (b).	23
Figure. II.5:	Position du thermocouple.	23
Figure II.6 :	Photo du Multimètre digital utilisé (VCA61A – LCD)	25
Figure II. 7 :	Le compresseur augmente la pression requise.	25
Figure II. 8 :	Balance électrique sensible MH-999.	26
Figure II. 9 :	Diffractomètre PROTO AXRD X-ray (laboratoire des matériaux organiques. Université Echahid Hamma Lakhdar).	28
Figure II.10 :	Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur du rayon X de diffraction)	29
Figure II.11 :	Dispositif expérimental de spectroscopie UV-visible utilisé (laboratoire des matériaux organiques. Université Echahid Hamma Lakhdar).	30
Figure II.12:	Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de NiO	31
Figure II.13a :	Montage expérimental de la technique des quatre points utilisée.	32
Figure II.13.b :	Schéma d'un dispositif quatre points	32
Chapitre III : Résultats et discussions		
Figure III.1 :	Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) de NiO: Cu (0,0.5, 1.5 ,3 et 6%).	35
Figure.III.2 :	La variation de la taille des cristallites du plan (111) et de la densité de dislocation dans les films minces de NiO pur et dopés au Cu (0.5, 1.5, 3 et 6%)	37

Figure.III.3 :	transmission optique de couches minces de NiO non dopé et dopées au Cu (0.5, 1.5, 3 et 6%)	38
Figure.III.4 :	la variation de $(Ahv)^2$ en fonction de (hv) pour chaque épaisseur de film des couches minces de NiO dopées au cuivre (0.5%, 1.5%, 3% et 6%)	39
Figure.III.5 :	La variation de $(\ln\alpha)$ en fonction de (hv) pour estimer l'énergie d'Ur Bach des couches minces de NiO dopés au Cu (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%).	40
Figure.III.6 :	La variation de la bande optique (E_g) et de l'énergie d'Ur Bach (E_u) pour les couches minces de NiO dopées au Cu à (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%)	41
Figure.III.7 :	La variation de la conductivité électrique des couches minces de NiO dopées au Cu à (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%).	41

Liste des tableaux

Chapitre I : généralités sur les énergies solaire et les couches minces		
Tableau I.1 :	Quelque propriété optique de NiO	12
Tableau I.2 :	Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel	13
Tableaux I.3 :	Autre applications de couches minces d'oxyde de nickel (NiO)	14
Chapitre II : Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces (NiO)		
Tableau II.1.	Caractéristiques géométriques du réflecteur	21
Tableau II.2:	Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de NiO non dopée et dopées en Cuivre (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%)	24
Chapitre III : Résultats et discussions		
Tableau III.1 :	Les variations de la taille des cristallites, de la densité de dislocation et de la déformation du réseau du plan (111) des films de NiO dopées par cuivre.	37
Tableau III.2 :	Valeurs d'épaisseurs des couches, transmittance moyenne, d'énergie de gap, énergie d'Urbach des Films NiO dopées Cuivre.	40

Liste des symboles

PVD : Dépôt Physique en Phase Vapeur	
CVD : Dépôt Chimique en Phase Vapeur	
e : Substrat : Hauteur du substrat	[m]
σ : Conductivité électrique	[$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
μ : Mobilité	[$\text{cm}^2/\text{V.s}$]
N : Densité électronique	[cm^3]
E_x : Energie de bande interdite (Gap optique)	[eV]
ε : Constante diélectrique	[F/m]
d_{hkl} : Distance inter-réticulaire	[Å]
a : Paramètre de maille	[Å]
θ : Angle d'incidence (angle de réflexion)	[degré]
λ : Longueur d'onde des photons X incidents	[Å]
n : Ordre de diffraction (nombre entier)	
D : Taille des cristallites	[nm]
α : Coefficient d'absorption	[m^{-1}]
h : Constante de Planck soit $6,63.10^{-34}$	[J.s]
ν : Fréquence d'onde	[Hz]
λ_{Eg} : Longueur d'onde correspondant au gap optique (E_g)	[Å]
E_u : Energie d'Urbach	[J]
R_s : Résistance surfacique	[Ω]
I : Courant électrique	[A]
U : Tension électrique	[V]
ε : Contrainte moyenne	[%]
δ : Densité de dislocation	[lignes/ m^2]
T : Transmission	[%]

Introduction générale

Au cours des dernières années, le développement et l'utilisation des énergies renouvelables ont connu une augmentation significative. Les énergies renouvelables proviennent de sources naturellement renouvelables, contrairement aux sources d'énergie épuisables qui épuisent leurs réserves. Pour assurer un système énergétique durable dans les années à venir, il est essentiel d'utiliser de manière rationnelle les sources d'énergie traditionnelles et d'augmenter la part des énergies renouvelables [49].

Les applications des énergies renouvelables sont nombreuses et touchent divers secteurs industriels. Les couches minces sont largement utilisées dans la fabrication de composants électroniques, de capteurs et d'éléments optiques. Ces films minces peuvent être utilisés pour créer des interconnexions entre différentes parties d'une puce, comme des films antireflets ou réfléchissants. Ils peuvent également être utilisés pour protéger les surfaces de la corrosion et renforcer les matériaux déposés sur ces surfaces [50].

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à la synthèse et à la caractérisation de couches minces d'oxyde de nickel dopé au cuivre par pulvérisation pyrolyse solaire, ainsi qu'à l'utilisation plus large de l'énergie solaire. Cette technique a été choisie pour sa simplicité, son faible coût, son homogénéité de surface élevée et sa facilité de contrôle de la structure des films déposés. L'objectif principal de cette étude était d'obtenir des couches minces de NiO de haute qualité sur les plans optique, électrique et textural.

Ce travail est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre présente différentes formes d'énergie renouvelable, en mettant l'accent sur l'énergie solaire thermique. Il décrit également les applications et les critères de sélection des couches minces de NiO, ainsi que la technique de pulvérisation par pyrolyse solaire (CVD) [51].

Le deuxième chapitre présente la méthode expérimentale utilisée pour le dépôt des couches minces d'oxydes transparents conducteurs, en particulier l'oxyde de nickel (NiO). Il explique également les principes de fonctionnement des différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les films élaborés. Ces techniques comprennent la diffraction des rayons X (DRX), couplée à la spectroscopie de rayons X (EDS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), qui permettent d'obtenir des informations sur la structure chimique, la morphologie et la composition des films.

Le troisième chapitre présente le dépôt de couches minces de NiO dopées avec du cuivre (0, 0,5, 1,5, 3 et 6%) par pulvérisation pyrolyse solaire sur des substrats en verre chauffés à 420°C. Les caractérisations structurale, optique et électrique des couches élaborées ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (XRD), d'une spectroscopie UV-vis et de la technique des quatre points.

Chapitre I :
Généralités Sur Les
Energies Solaires Et
Les Couches Minces

I.1. Introduction :

L'énergie renouvelable est issue de sources naturelles qui se régénèrent continuellement, contrairement aux sources d'énergie épuisables qui s'épuisent avec le temps. Au cours des dernières années, le développement et l'utilisation des énergies renouvelables ont connu une croissance significative. Dans les prochaines décennies, un système énergétique durable reposera sur une utilisation rationnelle des sources d'énergie traditionnelles et sur une augmentation de la part des énergies renouvelables.

Ce chapitre se concentre sur l'énergie solaire thermique, qui est l'une des formes d'énergies renouvelables. Nous explorerons les caractéristiques et les applications des films minces de NiO, ainsi que les critères de sélection pour une technique de pyrolyse par pulvérisation solaire (CVD) [1]. L'énergie solaire thermique utilise la chaleur du soleil pour générer de l'énergie thermique. Les films minces de NiO sont des matériaux qui présentent des propriétés intéressantes dans ce contexte et sont utilisés dans diverses applications. La technique de pyrolyse par pulvérisation solaire est une méthode de dépôt des couches minces qui présente des avantages spécifiques pour l'utilisation de l'énergie solaire.

En explorant ces sujets, nous pourrions mieux comprendre les possibilités offertes par l'énergie solaire thermique et les applications des films minces de NiO dans ce domaine. De plus, nous évaluerons les critères de sélection importants lors du choix de la technique de pyrolyse par pulvérisation solaire pour la fabrication des couches minces.

I.2 Les énergies renouvelables :**Définition :**

Les énergies renouvelables, également connues sous le nom d'EnR, désignent un ensemble de sources d'énergie dérivées de ressources naturelles en constante régénération. Contrairement aux combustibles fossiles, qui sont limités et épuisables, les énergies renouvelables reposent sur des sources soit illimitées à l'échelle humaine, soit qui se renouvellent plus rapidement qu'elles ne sont consommées [2].

La principale distinction entre les énergies renouvelables et les combustibles fossiles réside dans leur disponibilité et leur impact environnemental. Les sources d'énergie renouvelable comprennent l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydroélectrique, la biomasse, l'énergie géothermique et l'énergie marémotrice. Ces sources sont considérées comme théoriquement illimitées car elles dépendent de processus naturels qui les renouvellent continuellement, tels que le rayonnement solaire, les schémas de vent, les cycles de l'eau et la croissance de la matière organique [3].

Le terme « énergies vertes » ou « énergies propres » est souvent utilisé de manière interchangeable avec les énergies renouvelables, mais il peut être trompeur. Bien que les énergies renouvelables offrent généralement des avantages écologiques par rapport aux combustibles fossiles, elles ne sont pas intrinsèquement vertes ou propres dans tous les aspects. Différentes formes d'énergie renouvelable peuvent avoir des conséquences environnementales variables, telles que l'utilisation des terres, la consommation d'eau, la

perturbation de la faune ou l'utilisation de matériaux potentiellement dangereux dans la production. Et il a plusieurs formes comme. [4].

- L'énergie hydraulique
- L'énergie de la biomasse
- L'énergie géothermique
- L'énergie éolienne
- L'énergie solaire [5].

I.3 L'énergie solaire :

Effectivement, le soleil est une source d'énergie pratiquement inépuisable qui fournit un rayonnement à la surface de la Terre. Chaque année, ce rayonnement solaire représente environ 8400 fois la consommation énergétique de l'humanité. Cela équivaut à une puissance instantanée reçue d'environ 1 kilowatt crête par mètre carré (kWc/m^2) répartie sur l'ensemble du spectre, de l'ultraviolet à l'infrarouge. Les déserts de notre planète reçoivent en 6 heures plus d'énergie solaire que ce que l'humanité consomme en une année [6].

La plupart des utilisations de l'énergie solaire sont directes, comme dans le cas de l'agriculture, où elle est utilisée par le biais de la photosynthèse, ainsi que dans diverses applications de séchage et de chauffage. Cette énergie solaire est abondamment disponible sur toute la surface terrestre, et bien qu'elle subisse une atténuation significative lors de sa traversée de l'atmosphère, une quantité encore importante atteint la surface du sol. On peut ainsi compter sur une irradiance moyenne d'environ $1000 W/m^2$ dans les zones tempérées, et jusqu'à $1400 W/m^2$ lorsque l'atmosphère est faiblement polluée par des poussières ou de l'eau. [2].

I.4 Gisement solaire en Algérie (EL OUED):

L'Algérie dispose en effet d'une vaste superficie de ressources solaires, ce qui en fait l'un des pays d'Afrique du Nord et du bassin méditerranéen avec le plus grand potentiel solaire. La région côtière est soumise à des variations saisonnières du rayonnement solaire, tandis que les régions désertiques du sud reçoivent une quantité d'énergie solaire plus élevée, bien que les températures y soient également plus élevées. Globalement, l'énergie solaire totale reçue en Algérie est estimée à 169 400 TWh par an, soit 5000 fois la consommation électrique annuelle du pays [8].

L'Algérie a entrepris plusieurs initiatives dans le domaine de l'énergie solaire. Par exemple, la centrale électrique hybride de Hassi Al-Remal a été construite, devenant ainsi la première du genre dans le monde. Cette centrale combine l'utilisation de gaz naturel et d'énergie solaire, avec une capacité de 150 mégawatts. Une autre centrale solaire a été installée à Ghardaïa, avec une capacité de 1,1 mégawatt.

La région de Wilaya El-Oued est considérée comme l'un des endroits les plus importants en Algérie en raison de sa longue durée d'ensoleillement et de ses températures élevées. Une

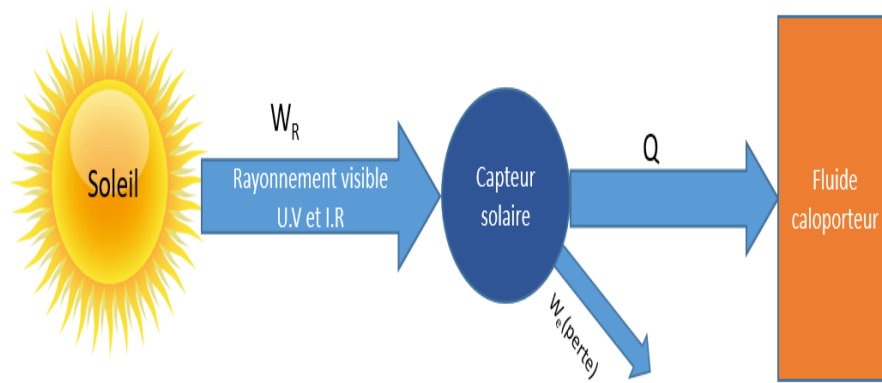


Figure I.2 : Le principe de fonctionnement de l'énergie solaire thermique [13].

Il existe plusieurs autres applications de l'énergie solaire thermique Voici quelques-unes:

- **Séchage au soleil**

Le séchage solaire est une application ancienne de l'énergie solaire et a longtemps été utilisé pour sécher divers produits agricoles et autres produits de base. Cependant, les méthodes traditionnelles de séchage au soleil peuvent présenter des inconvénients en termes de qualité et d'hygiène des produits.

Grâce aux avancées technologiques récentes, des améliorations significatives peuvent être apportées au séchage solaire. L'utilisation de technologies modernes permet d'obtenir des produits de meilleure qualité, tout en garantissant l'hygiène [14].

L'énergie solaire peut être utilisée pour sécher une variété de produits tels que les légumes, les fruits, les dattes de palme, le coprah, le soja, la viande et le poisson. L'application systématique de méthodes modernes de séchage au soleil à des produits de grande valeur soigneusement sélectionnés pour l'exportation ou la consommation par les riches peut apporter des avantages significatifs.

Grâce au séchage solaire moderne, il est possible d'obtenir des produits plus propres et de meilleure qualité, une réduction significative du poids, ainsi qu'une meilleure conservation et saveur. Ces éléments peuvent avoir un effet positif sur la commercialisation des produits, les rendant plus attrayants pour les consommateurs et augmentant leur valeur sur le marché. [15]

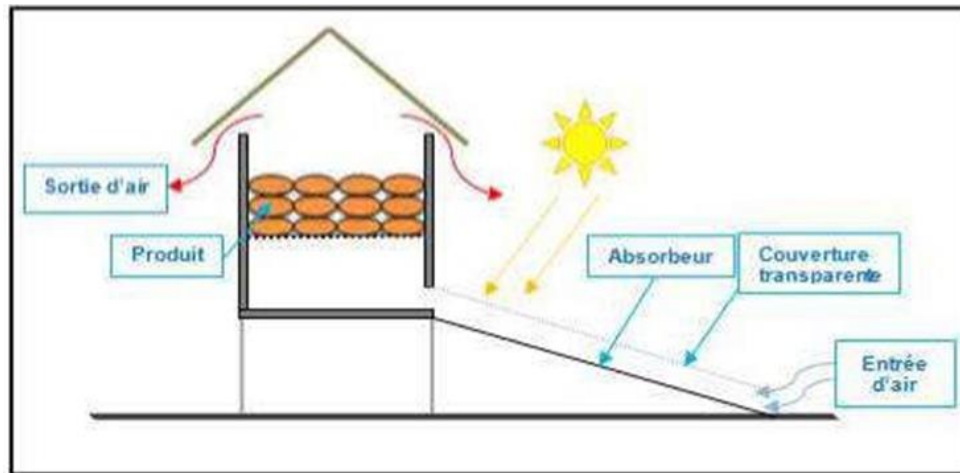


Figure I.3 : Le principe d'un échoir solaire indirect. [15]

- **Distillation solaire**

La distillation solaire de l'eau est un processus qui utilise l'énergie solaire pour séparer l'eau douce des sels ou d'autres impuretés dans l'eau. Le fonctionnement d'un distillateur solaire est basé sur les principes d'évaporation et de condensation. L'eau non traitée est collectée dans une chambre de distillation solaire spécialement conçue. Ou récipient, permettant à l'eau de se réchauffer progressivement. , et l'eau commence à s'évaporer, formant de la vapeur d'eau, la vapeur se condense et se transforme en gouttelettes d'eau liquide. Les gouttelettes d'eau liquide condensée sont collectées dans un récipient séparé, fournissant de l'eau douce sans les impuretés présentes à l'origine dans l'eau non traitée [16].

Les distillateurs solaires sont souvent utilisés dans des applications où l'accès à une source d'eau potable propre est limité. Ils peuvent être utilisés pour alimenter des systèmes d'approvisionnement en eau autonomes de faible capacité, tels que des systèmes d'irrigation, des installations de purification d'eau dans des zones reculées, ou pour répondre aux besoins en eau potable dans des zones où l'eau est contaminée ou indisponible [17].

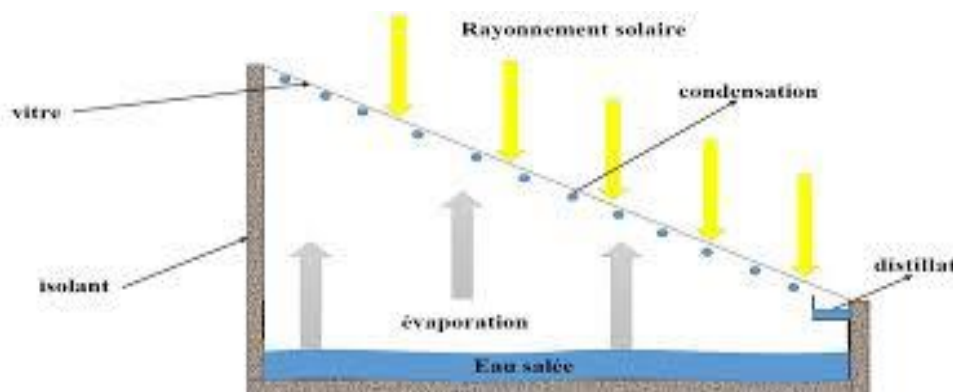


Figure I.4 : Le principe de la distillation solaire en utilisant l'énergie solaire

- **Fours solaires**

Les fours solaires sont des appareils qui utilisent le rayonnement solaire concentré pour générer des températures élevées. Ces températures élevées sont utilisées dans diverses applications, notamment la recherche sur les matériaux, les activités métallurgiques et chimiques.

Les fours solaires utilisent des miroirs mobiles pour concentrer les rayons du soleil sur un point focal. Cela génère une grande quantité de chaleur concentrée à cet endroit. Grâce à la concentration du rayonnement solaire, les fours solaires peuvent atteindre des températures extrêmement élevées, dépassant souvent celles que l'on peut obtenir à partir d'autres sources de chaleur conventionnelles [18].

Les températures élevées des fours solaires sont utilisées dans des applications telles que la fabrication d'acides et d'engrais à partir de l'air et la production de céramiques spéciales.

La position des échantillons ou des matériaux à l'intérieur du four solaire peut être ajustée pour contrôler la température. Cela permet d'effectuer des expériences et des tests à des températures spécifiques.

Les fours solaires sont des outils précieux pour la recherche scientifique, les applications et les activités industrielles nécessitant des températures élevées. [19].

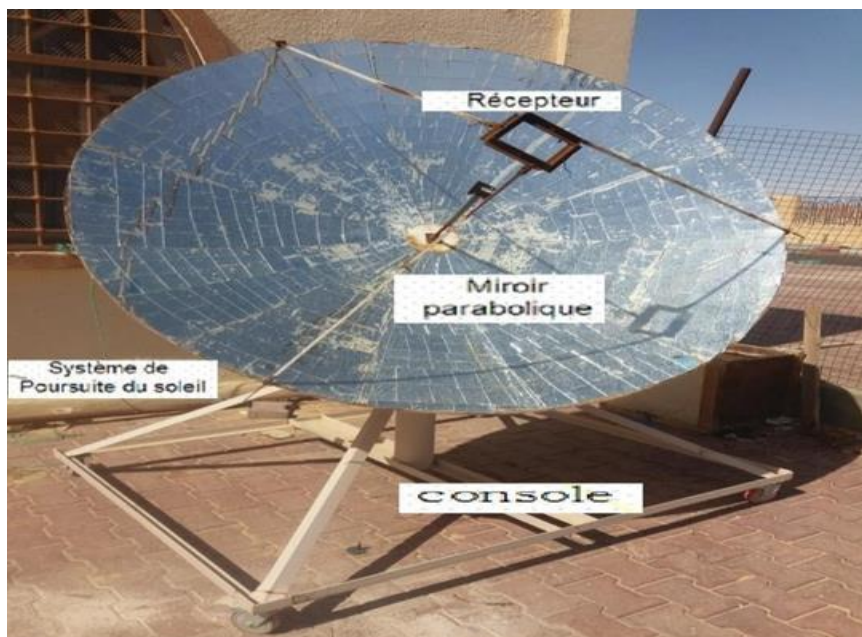


Figure I.5 : Montage complet du four solaire.

- **Production de couches minces**

La production de couches minces est l'une des applications récentes de l'énergie solaire. Dans ce processus, une parabole réfléchissante est utilisée pour concentrer la lumière solaire sur une plaque de verre. La chaleur ainsi générée est utilisée pour pulvériser une solution contenant les matériaux nécessaires pour former une couche mince sur la surface du verre.

I.7 Les couches minces :**I.7.1 Définition de couches minces :**

En général, une couche mince d'un matériau est un matériau dont l'épaisseur a été considérablement réduite pour atteindre des dimensions de l'ordre des nanomètres. Cette réduction de l'épaisseur crée une structure quasi bidimensionnelle avec une distance très faible entre les deux surfaces limites. Cette diminution de dimension a un impact significatif sur les propriétés physiques du matériau [20].

La principale différence entre un matériau à l'état massif (en volume) et un matériau sous forme de couches minces réside dans le fait que, dans l'état massif, les effets des surfaces limites sont généralement négligés, tandis que dans une couche mince, ce sont précisément les effets liés aux surfaces limites qui deviennent prédominants [21].

Il est important de noter que plus l'épaisseur de la couche mince. Est réduite, plus cet effet de bidimensionnalité est prononcé. En d'autres termes, les propriétés physiques du matériau peuvent être considérablement perturbées par cette réduction d'épaisseur. Cependant, lorsque l'épaisseur de la couche mince dépasse un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient négligeable et le matériau retrouve progressivement les propriétés caractéristiques du matériau massif que l'on connaît [22].

La deuxième caractéristique essentielle des couches minces est leur solidarité avec un support sur lequel elles sont déposées. Peu importe la méthode utilisée pour fabriquer une couche mince, elle sera toujours liée à un substrat de support. Il est donc crucial de prendre en compte ce facteur lors de la conception, car le support influence considérablement les propriétés structurales de la couche mince déposée sur celui-ci.

Il est important de noter que le choix du support peut avoir un impact significatif sur les propriétés physiques de la couche mince, même si le matériau de la couche et son épaisseur restent les mêmes. Par exemple, une couche mince d'un matériau donné et de même épaisseur peut présenter des propriétés physiques sensiblement différentes lorsqu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, par rapport à lorsqu'elle est déposée sur un substrat monocristallin de silicium [23].

En raison de ces deux caractéristiques essentielles des couches minces, il en découle une conséquence importante : les couches minces sont anisotropes par construction. En d'autres termes, les propriétés de la couche mince peuvent varier en fonction de la direction dans le plan de la couche, en raison de l'effet des surfaces limites et de l'influence du substrat [24].

En ce qui concerne les méthodes de préparation des couches minces, il existe un large éventail de techniques disponibles, et nous ne mentionnerons ici que les plus couramment utilisées dans le domaine de l'électronique, en excluant ainsi les applications spécifiques de la chimie, de la pharmacie et de la biologie.

Les principaux procédés de fabrication utilisés par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des techniques de dépôt physique du matériau sur

un substrat initialement dépourvu de dépôt. La couche mince se développe en épaisseur à partir de zéro lors du dépôt [25]. Il est important de noter que, bien qu'il existe des méthodes permettant de réduire progressivement l'épaisseur d'un matériau, couche par couche, pratiquement aucune de ces méthodes n'est utilisée pour obtenir une couche mince d'une épaisseur spécifique.

En pratique, on peut effectivement distinguer deux grandes familles de méthodes couramment utilisées pour le dépôt de couches minces. La première famille comprend les techniques qui utilisent un gaz porteur pour transporter le matériau à déposer depuis un récipient vers le substrat. Ces méthodes sont similaires aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication de composants électroniques actifs. La deuxième famille de méthodes implique un environnement à pression très réduite, et le matériau à déposer est généralement transporté par une impulsion initiale, soit de nature thermique, soit de nature mécanique [26].

I.7.2. Applications des couches minces

Les couches minces sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent la combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous.

- Écrans plats
- Fenêtre antigel
- Fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, fours)
- Miroirs et fenêtres électro chromiques
- écran de contrôle tactile
- protection électromagnétique.
- dissipation des charges électrostatiques.
- cellule solaire : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire (fenêtre optique) [27].

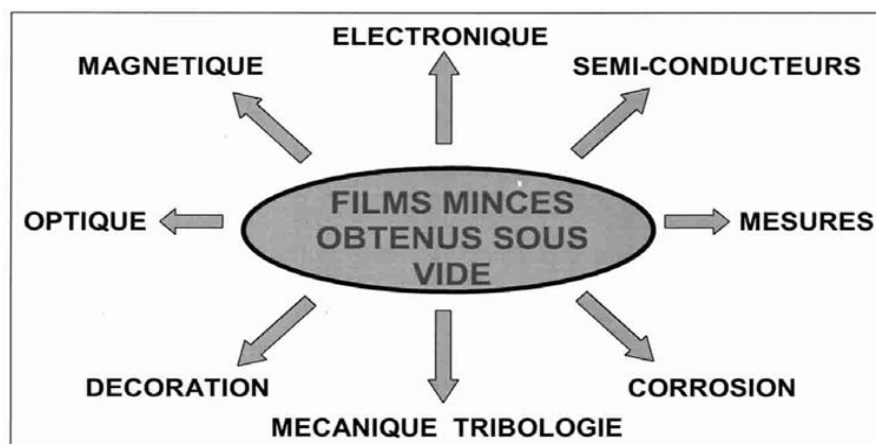


Figure I.6 : Les principales applications des couches minces [28].

Selon les études de marché prévisionnelles réalisées par ID TechEx, on prévoit une augmentation significative du chiffre d'affaires des films transparents conducteurs dans les

années à venir (figure I.7). Cette croissance est principalement attribuée à deux technologies en plein essor : les technologies photovoltaïques et les affichages LED OLED (diodes électroluminescentes organiques) [29].

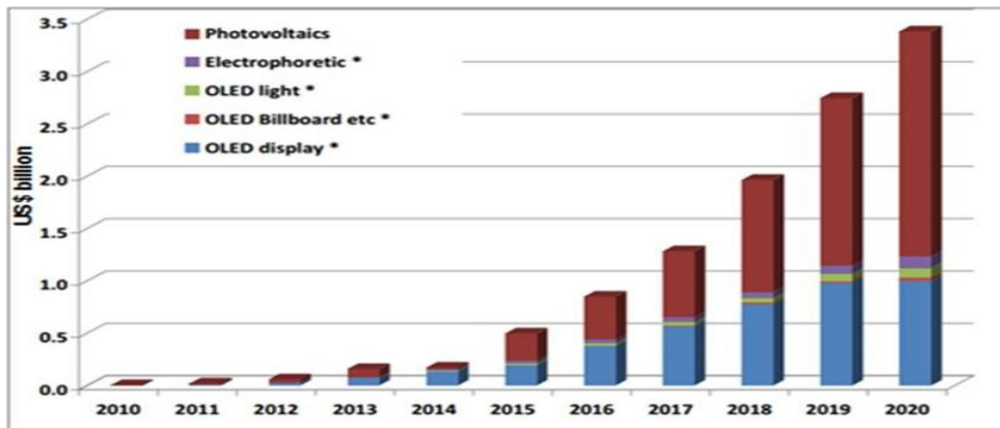


Figure I.7 : Étude de marché prévisionnelle du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs de 2010 à 2020 [29].

I.8. Définition Dioxyde de NiO

L'oxyde de nickel, également connu sous le nom de bunsénite [30], est un composé chimique qui se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre, densément compacte et parfois noire selon la méthode de préparation. Il est classé comme un oxyde acide doux.

En tant que matériau de transition métallique, l'oxyde de nickel présente des propriétés antiferromagnétiques et est largement étudié. Il est utilisé dans diverses applications telles que les électrodes positives des cellules, les applications antibactériennes et les dispositifs électrochromiques. De plus, l'oxyde de nickel présente une structure cristalline sous forme de cubique corps centré, pérovskite ou cubique face centré, ainsi qu'une stabilité thermodynamique et chimique remarquable. Il est considéré comme un matériau anodique avec un potentiel positif [31].

L'oxyde de nickel trouve également des applications dans d'autres domaines tels que la céramique colorante, les piles et les catalyseurs pour les réactions chimiques. Son utilisation dans les dispositifs électrochromiques permet de moduler la transmission de la lumière en appliquant une tension électrique, offrant ainsi des fonctionnalités telles que la teinte variable des vitres et des fenêtres [32].

Il convient de noter que l'oxyde de nickel peut exister sous différentes formes, telles que l'oxyde de nickel granulaire (oxyde de nickel vert) ou le protoxyde de nickel, qui peuvent avoir des propriétés spécifiques adaptées à des applications particulières.

L'oxyde de nickel est obtenu par la pyrolyse de composés nickel divalent comme par exemple Ni(OH)_2 , NiOOH , NiCO_3 ,...etc. On définit quelques phases de NiO.

I.8.1. Propriétés de NiO

I.8.2. Propriétés optiques

L'oxyde de nickel (NiO) est un matériau qui présente des propriétés optiques intéressantes. Il a une large bande interdite directe d'environ 3,6 eV, ce qui signifie qu'il absorbe principalement les photons ayant une énergie plus élevée que cette valeur.

En termes de transmission, la figure présentée (Figure I.8) dans la littérature peut montrer le spectre de transmission de NiO dans une certaine plage de longueurs d'onde [33]. La transmission dépendra de l'épaisseur du matériau, de la qualité de fabrication et d'autres facteurs expérimentaux.

Les paramètres des propriétés optiques du film de NiO obtenu par la méthode spray CVD (Chemical Vapor Deposition) (I.1) peuvent inclure des informations telles que l'indice de réfraction, la permittivité, la réflectivité et la transmittance dans différentes plages de longueurs d'onde. Ces paramètres peuvent être mesurés expérimentalement et varier en fonction des conditions de dépôt et de la composition du matériau [34].

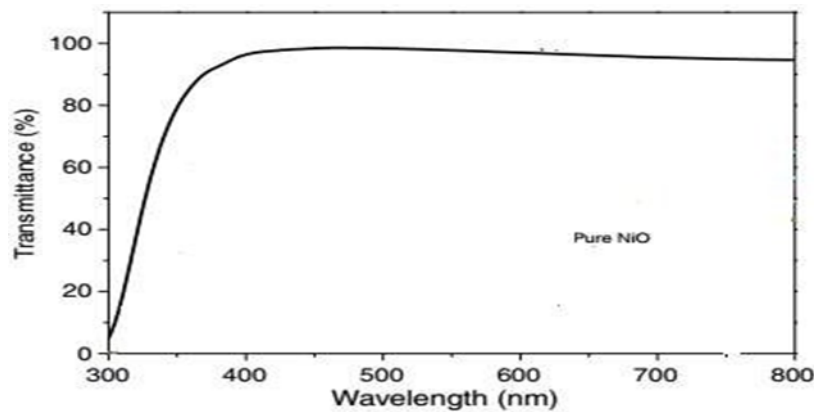


Figure. I.8: Spectre de la transmission de NiO dans de la littérature [33].

Tableau. I.1 : Quelques propriétés optiques de NiO [35].

Solution précurseur	T(%) -visible	t(nm)	Eg (eV)	Eu (meV)
C(NiCl ₂ ·6H ₂ O)	30-60	-	3.7-3.84	281-337
C(Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	57-88%	180-200	3.68-3.56	300-450
C(C ₂ H ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O	80-90	800-900	3.61	-

I.8.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p (extrinsèque), ce qui signifie qu'il possède une lacune d'électron (trou) comme porteur majoritaire. Il a une faible conductivité électrique par rapport aux métaux ou aux conducteurs [36].

Le tableau I.2, présenter certaines propriétés électriques spécifiques de l'oxyde de nickel. Ces propriétés peuvent inclure des informations sur la conductivité électrique, la résistivité, la mobilité des porteurs de charge et d'autres caractéristiques électriques.

Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [37].

Conductivité σ (Ωcm) ⁻¹	0,1-10
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0,1 – 1
Densités électroniques N (cm^3)	1018 – 1019
Constante diélectrique	11,9

Les différents types de défauts dans les couches minces d'oxyde de nickel (NiO), tels que les défauts ponctuels, linéaires ou plans, peuvent avoir un impact significatif sur leurs propriétés optiques et électriques.

I.9. Applications des couches minces de NiO

Les cellules solaires : L'oxyde de nickel peut être utilisé comme matériau pour les électrodes dans les cellules solaires. Sa stabilité chimique et thermique en fait un choix attrayant pour améliorer l'efficacité et la durabilité des cellules solaires [38].

Les capteurs de gaz : En raison de ses propriétés électriques sensibles aux gaz, l'oxyde de nickel peut être utilisé comme matériau de détection dans les capteurs de gaz. Il peut détecter différents gaz tels que le monoxyde de carbone, l'ammoniac et le dioxyde d'azote.

Les dispositifs électroniques : En raison de sa conductivité électrique et de sa large bande interdite [39], l'oxyde de nickel peut être utilisé dans la fabrication de dispositifs électroniques tels que les transistors, les diodes et les circuits intégrés.

Les revêtements protecteurs : En raison de sa stabilité chimique et thermique, l'oxyde de nickel peut être utilisé comme revêtement protecteur pour divers substrats. Il peut offrir une protection contre la corrosion, l'usure et d'autres formes de dégradation[40].

Les applications magnétiques : Bien que l'oxyde de nickel soit antiferromagnétique à température ambiante, il peut être modifié pour présenter des propriétés magnétiques différentes. Il peut être utilisé dans les domaines de la spintronique, de l'enregistrement magnétique et de la magnéto-optique.

Ces applications ne sont qu'une sélection parmi de nombreuses autres possibilités pour l'utilisation de l'oxyde de nickel en couches minces. Sa disponibilité, sa stabilité chimique et thermique, ainsi que ses diverses propriétés en font un matériau polyvalent pour la recherche scientifique et les applications industrielles.

Tableaux I.3 : Autre applications de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) :

Domaine d'application	Exemples
Optique	Revêtement anti-réflexion pour lentilles,
cellules photovoltaïques, revêtement pour miroirs	
Chimie	Barrière de diffusion, protection
anticorrosion	
Mécanique	Réduction de friction, amélioration
d'adhésion, résistance mécanique, dureté	
Magnétisme	Disque dur, mémoire vive RAM
Technologie semi-conducteurs	Circuits intégrés
Sciences de matériaux	Synthèse de nouvelles phases

I.9.1. Méthodes de dépôt de couches minces

les méthodes d'élaboration de couches minces peuvent être regroupées en deux grandes catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

Méthodes physiques (sputtering) : Cette méthode implique l'utilisation d'un plasma pour éjecter des atomes ou des ions d'un matériau cible. Les particules éjectées se déposent ensuite sur le substrat pour former la couche mince[41].

Méthodes chimiques :Décomposition en phase vapeur (CVD - Chemical Vapor Deposition): Dans cette méthode, des réactifs chimiques en phase vapeur réagissent sur le substrat pour former la couche mince.Ces méthodes offrent différentes approches pour l'élaboration de couches minces en fonction des matériaux sources, des propriétés désirées et des contraintes de fabrication. , et le choix de la méthode appropriée dépend des exigences spécifiques de l'application et des propriétés souhaitées de la couche mince [42].

Remarque :

Le schéma suivant est dérivé de [43]. avec quelques modifications apportées à l'original.

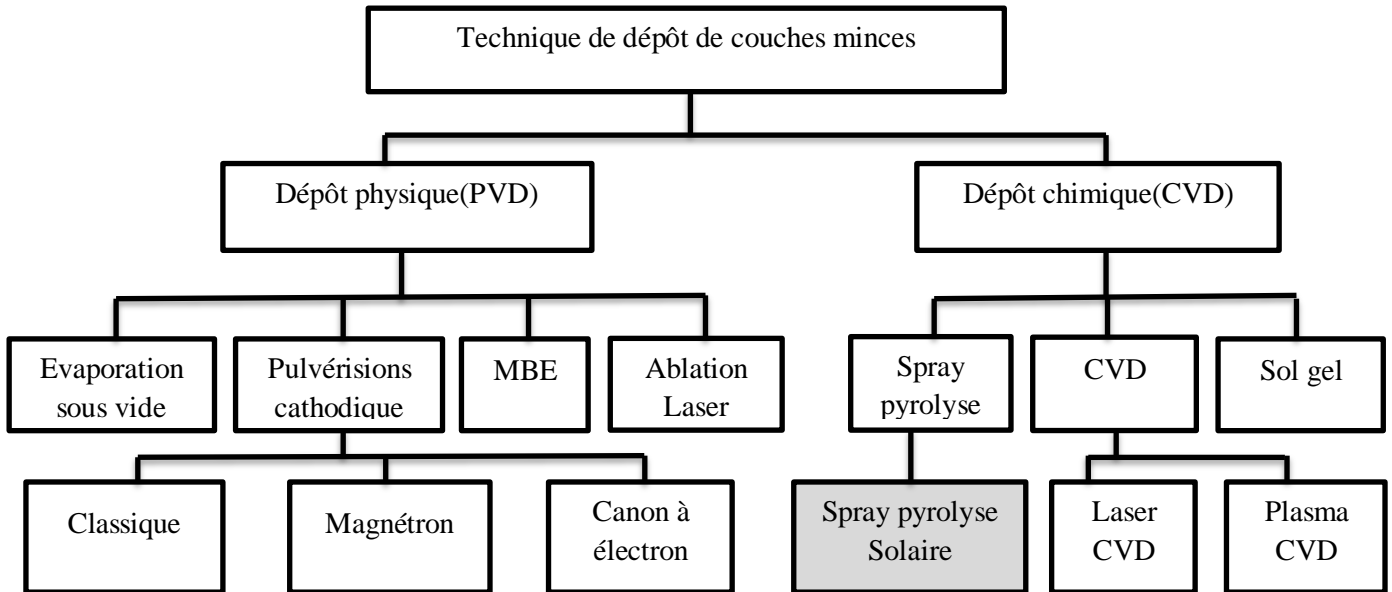


Figure I.9 : Schéma simplifié du principe général du dépôt de couches minces

a) **Dépôt physique en phase vapeur (PVD)**

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est une méthode de dépôt de couches minces qui utilise la phase vapeur du matériau source pour former un film solide sur un substrat. Contrairement au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui implique des réactions chimiques, le PVD se concentre sur le transfert de matière à l'état gazeux [44].

b) **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD - Chemical Vapor Deposition en anglais) est une méthode de dépôt de couches minces qui repose sur des réactions chimiques en phase gazeuse pour former un film solide sur un substrat. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est largement utilisé dans diverses applications, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs, l'électronique, la production de revêtements, l'industrie chimique, l'optique et bien d'autres domaines. Il offre une grande flexibilité pour le dépôt de matériaux complexes et permet un contrôle précis de l'épaisseur, de la composition et des propriétés du film mince [45].

I.9.2. Spray Pyrolyse

La méthode de "spray pyrolyse" est en effet une technique couramment utilisée pour la préparation de couches minces sur différents substrats. Elle offre de nombreux avantages, notamment la simplicité, la flexibilité et la possibilité de produire des revêtements uniformes.

Dans le procédé de spray pyrolyse, une solution chimique contenant les précurseurs des matériaux souhaités est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur le substrat chauffé. La chaleur du substrat provoque alors la décomposition thermique des précurseurs, conduisant à la formation d'une couche mince solide.

Cette méthode est souvent utilisée pour la préparation de revêtements de différents matériaux, tels que des oxydes métalliques, des sulfures, des nitrures, etc. Elle est largement appliquée dans l'industrie des cellules solaires pour la fabrication de couches minces de matériaux semi-conducteurs [46].

La méthode de spray pyrolyse présente de nombreux avantages, tels que :

- Rapidité et simplicité de mise en œuvre : La pulvérisation du liquide sous forme de fines gouttelettes permet une couverture uniforme et rapide.
- Contrôle de la composition chimique : En ajustant la concentration des précurseurs dans la solution chimique.
- Utilisation de plusieurs produits à la fois.
- Qualité des couches minces.
- Coût économique et industrialisation : La méthode de spray pyrolyse est relativement peu coûteuse.
- Dépôts sur des surfaces importantes : La capacité à pulvériser la solution chimique sur de grandes surfaces est un avantage important, notamment pour des applications telles que les cellules solaires ou les écrans plats [47].

I.9.2.1. Principe

La technique de pyrolyse par pulvérisation, ou spray pyrolyse, implique l'évaporation d'une solution contenant les précurseurs chimiques et leur pulvérisation sur un substrat chauffé. La température du substrat est ajustée pour activer les réactions chimiques et la formation des couches minces, cette méthode peut être réalisée à l'air libre, où la solution est pulvérisée sur le substrat chauffé dans un environnement atmosphérique normal, Cependant il est également possible de préparer les échantillons dans un récipient ou une chambre de réaction sous vide. l'utilisation d'un vide partiel d'environ 50 Torr peut offrir certains avantages [67].

La formation de films minces par la méthode de pyrolyse par pulvérisation se déroule généralement selon les étapes suivantes :

- Préparation de la solution : On prépare une solution chimique contenant les précurseurs nécessaires pour former le matériau souhaité[49].
- Pulvérisation : La solution est pulvérisée sur le substrat à l'aide d'un spray, généralement sous forme de fines gouttelettes [49].

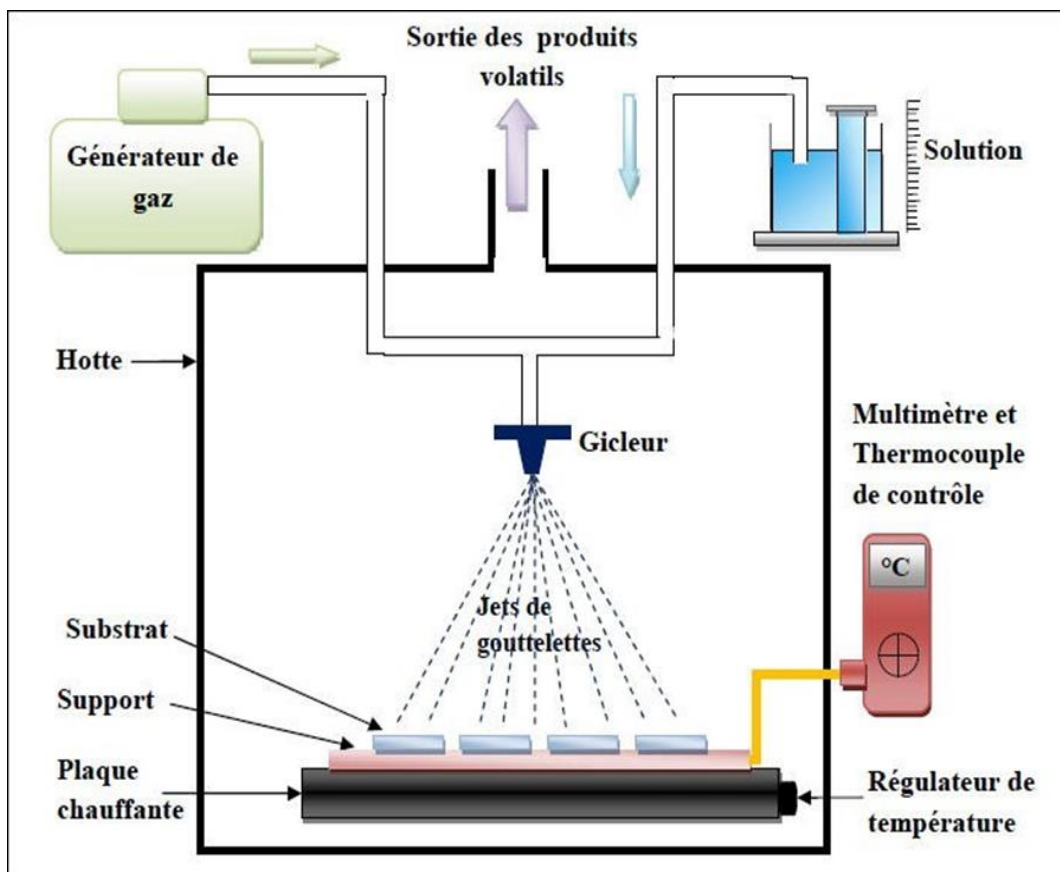


Figure I.10: Représentation schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [50].

II.9.2.2. Facteurs influençant la création de couches minces à l'aide de la méthode de spray pyrolyse

Dans le processus de formation de films minces par pyrolyse par pulvérisation, il existe deux variables principales sur les propriétés du film produit :

Automatisation de pulvérisation de solution : L'utilisation d'un dispositif d'automatisation de pulvérisation de solution permet de contrôler la taille des gouttelettes générées. Une pulvérisation fine et plus uniforme de fines gouttelettes peut être obtenue en ajustant la géométrie de la buse de pulvérisation [50].

Température du substrat : La température du substrat est un paramètre clé affectant la réaction chimique et la formation de couches minces. Elle doit être contrôlée avec précision pour assurer une bonne décomposition thermique du précurseur et favoriser la croissance du film souhaitée.

Il est important de contrôler correctement ces variables pour obtenir des films minces de haute qualité avec les propriétés souhaitées pour une application particulière [51].

I.9.2.3. Mérite de la technique de pyrolyse par spray

la méthode de pyrolyse par pulvérisation présente plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques de dépôt de films minces, tels que l'approche CVD fermée ou les méthodes chimiques telles que le sol-gel. Voici quelques-uns de ces avantages :

Flexibilité de composition : La méthode de pyrolyse par pulvérisation permet de déposer des films avec pratiquement n'importe quel composant dans n'importe quelle proportion. Il suffit d'ajouter les précurseurs appropriés sous une forme quelconque à la solution de pulvérisation.

Contrairement à de nombreuses méthodes de dépôt de films minces, la pyrolyse par pulvérisation ne nécessite pas de vide à aucun moment du processus. Cela élimine la nécessité d'une chambre à vide coûteuse et complexe, réduisant ainsi les coûts et simplifiant le processus de fabrication.

La méthode de pulvérisation permet de réguler facilement l'épaisseur des films et la vitesse de dépôt en ajustant les paramètres de pulvérisation, tels que la concentration de la solution, la pression du gaz porteur et la vitesse de pulvérisation. Cela offre une flexibilité importante pour obtenir des films minces de différentes épaisseurs selon les besoins de l'application.

La pyrolyse par pulvérisation peut être réalisée à des températures moyennes comprises entre 200°C et 600°C. Cela permet de déposer des films à des températures relativement basses par rapport à d'autres méthodes de dépôt thermiques, ce qui réduit les risques d'endommagement des matériaux sensibles à la chaleur.

La méthode de pulvérisation par pyrolyse peut être utilisée avec pratiquement tous les matériaux de substrat, indépendamment de leur dimension, de leur profil de surface ou de leur composition. Cela permet une grande flexibilité dans le choix des substrats pour une large gamme d'applications.

Ces avantages font de la pyrolyse par pulvérisation une méthode attrayante pour le dépôt de films minces dans des applications industrielles, offrant simplicité, flexibilité et économie par rapport à d'autres techniques de dépôt [51].

I.9.2.4. Spray pyrolyse Solaire

la technologie de pyrolyse par pulvérisation est connue pour être l'une des méthodes les plus efficaces et les plus simples pour le dépôt de films minces. En plus de la pyrolyse électronique, il existe également une autre variante appelée pyrolyse au four solaire qui se distingue par sa méthode de chauffage.

- **Pyrolyse électronique** : C'est la méthode la plus couramment utilisée dans la pyrolyse par pulvérisation. Elle implique le chauffage du substrat à l'aide d'une source de chaleur électronique, telle qu'un filament chauffant ou une résistance électrique. La température du substrat est contrôlée de manière précise pour activer les réactions chimiques et la formation des films minces.

- Pyrolyse au four solaire : Il s'agit d'une méthode plus récente qui se différencie de la méthode traditionnelle de chauffage utilisée dans la pyrolyse par pulvérisation. Dans ce cas, la température requise pour l'expérience est obtenue en concentrant le rayonnement solaire sur le substrat. Un four solaire est utilisé pour focaliser les rayons du soleil sur le substrat, permettant ainsi d'atteindre les températures nécessaires à la pyrolyse et à la formation des films minces [52].

I.10.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons couvert les principaux aspects liés aux énergies renouvelables, en mettant particulièrement l'accent sur l'énergie solaire thermique. Nous avons examiné diverses applications actuelles de l'énergie solaire, en mettant en évidence son importance croissante dans le domaine de la production d'énergie propre.

Nous avons également exploré les films minces, en définissant leur nature et en mettant en évidence leur utilisation dans divers domaines. Les films minces sont des couches de matériaux de faible épaisseur qui présentent des propriétés spécifiques et sont utilisés dans de nombreux dispositifs et applications, tels que les cellules solaires, les écrans plats, les revêtements de miroirs, etc.

Chapitre II :
Techniques
d'élaboration et de
caractérisation des
couches minces de
(NiO)

II.1 Introduction

Le dépôt par pulvérisation de couches minces par pyrolyse solaire est un procédé simple et peu coûteux qui offre plusieurs avantages. Il permet de créer des couches minces sur différentes surfaces. Dans ce chapitre, nous avons étudié la technique de dépôt de couches minces d'oxydes transparents conducteurs tels que l'oxyde de nickel (NiO). Pour analyser les films réalisés, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation [53].

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui nous permet de déduire la composition chimique des matériaux. Il nous a donné des informations sur l'arrangement des atomes dans les films. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie EDS (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) permet d'obtenir des images de la morphologie des films et de déterminer leur composition chimique. EDS est utilisé pour analyser la composition chimique des solides [54].

Nous avons également utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour étudier les liaisons chimiques dans les films et déterminer la pureté et la nature des matériaux. Cette technique nous a fourni des informations sur la composition chimique et les propriétés des films. La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour mesurer l'épaisseur des films, la photo gap (la différence d'énergie entre le niveau occupé le plus élevé et le niveau inoccupé le plus bas) et d'autres propriétés optiques [55,56].

Pour mesurer la résistivité (ou conductivité) et la résistance carrée des films, nous avons utilisé la méthode des quatre points. Cette méthode permet de mesurer la conductivité électrique de couches minces avec une grande précision [57].

Brièvement, dans ce chapitre, nous nous intéressons à la technique de dépôt de couches minces par pulvérisation de pyrolyse solaire.

II.2. Techniques d'élaboration de films minces (Ni)

II.2.1. Montage expérimental utilisé

Le four solaire fabriqué à l'Université El-Oued utilise l'énergie solaire comme source de chaleur pour le processus de dépôt du film de NiO. Il est conçu pour augmenter l'efficacité de la capture de l'énergie solaire et fournir des conditions de chauffage optimales pour le dépôt du film. Des dispositifs simples utilisés dans un four solaire comprennent des réflecteurs paraboliques qui concentrent la lumière du soleil sur une zone spécifique où se trouve le substrat avec la solution précurseur. Les réflecteurs sont positionnés de manière à assurer une concentration maximale de la lumière solaire sur le point de dépôt [58]. et sont représentés sur (figure.II.1).



Figure II.1 : La technique de dépôt des couches minces par Spray

II.2.2. Les composants du four parabolique

a. Réflecteur

Ce type de dispositif est utilisé pour concentrer la lumière du soleil en un point focal afin de produire de la chaleur ou de l'énergie thermique.

La forme parabolique du réflecteur permet de concentrer les rayons du soleil vers un point précis, le foyer, où la chaleur est générée. Les miroirs sur la surface intérieure du réflecteur sont disposés de manière à diriger la lumière solaire vers le centre de la parabole (figure.II.1.).

Pour maximiser l'efficacité du réflecteur, les miroirs doivent avoir leurs côtés brillants face au soleil, ce qui permet de réfléchir la lumière de manière plus efficace vers le point focal. Cela signifie que les miroirs doivent être orientés de manière à toujours faire face au soleil pendant la journée [59].

Tableau II.1. Caractéristiques géométriques du réflecteur solaire [53].

Diamètre de la parabole	$d = 1.81\text{m}$
Taille de la parabole	$h = 0.26\text{ m}$
L'angle d'ouverture	$\psi_p = 59.7^\circ$
Distance focale	$f = 0.78\text{ m}$
Surface d'ouverture	$A_a = 2.57\text{ m}^2$

b. Le récepteur (plaque chauffante) :

La plaque est située dans la zone focale de la parabole, ce qui signifie qu'elle est positionnée au point où les rayons lumineux parallèles réfléchis par le réflecteur se rencontrent après avoir été réfléchis. Cette position permet de focaliser la lumière du soleil sur la plaque, augmentant ainsi l'énergie thermique ou la chaleur générée. Il s'agit d'une plaque de dimensions 100 mm^2

(millimètres carrés) et d'une épaisseur de 10 mm, placée dans la zone focale de la parabole réflecteur solaire, face au réflecteur de rayonnement solaire. [60].



Figure. II.2: Foyer de l'absorbeur d'un réflecteur solaire

c. Support

Utiliser un support pour porter un réflecteur solaire parabolique et faciliter sa mobilité, son stockage et son utilisation. Si le support est conçu avec deux étages distincts, l'un pour porter les accessoires et l'autre pour porter le four solaire, cela peut permettre une meilleure organisation et une répartition du poids.

L'étage supérieur du support peut être utilisé pour transporter les accessoires nécessaires au fonctionnement du réflecteur solaire, tels que les mécanismes de poursuite, les dispositifs de contrôle et d'autres éléments connexes. Cela permet de garder ces accessoires à portée de main et bien organisés [61].

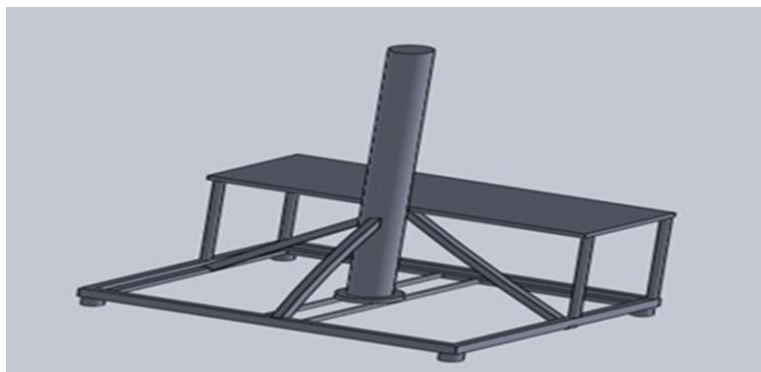


Figure II.3: Support métallique du parabolique solaire.

d. Système de poursuite manuel :

Pour maximiser l'efficacité d'un concentrateur parabolique, il est nécessaire d'avoir un système de poursuite du mouvement du soleil. Ce système permet d'ajuster l'orientation du réflecteur parabolique afin de toujours maintenir le soleil au point focal, ce qui garantit un flux solaire maximum. La poursuite du soleil peut être réalisée à l'aide d'un mécanisme de rotation ou de mouvement à deux axes [53].

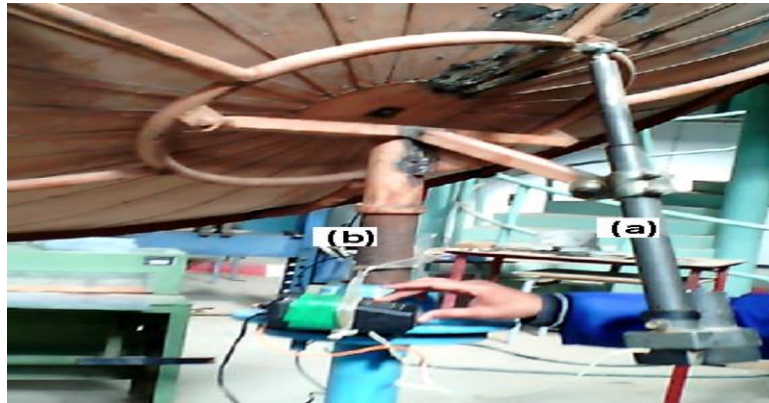


Figure. II.4: Système de poursuite contenant un vérin (a) et un axe rotatif (b).

e. Emplacement des thermocouples :

Il est courant d'utiliser placé sur la surface du four, le thermocouple mesure la température en convertissant la différence de potentiel en une lecture de température (La figure II.5) : des thermocouples pour mesurer la température atteinte sur les surfaces du four solaire. Un thermocouple est un dispositif composé de deux fils de métaux différents qui génèrent une différence de potentiel électrique en fonction de la température. Lorsqu'il est [53].

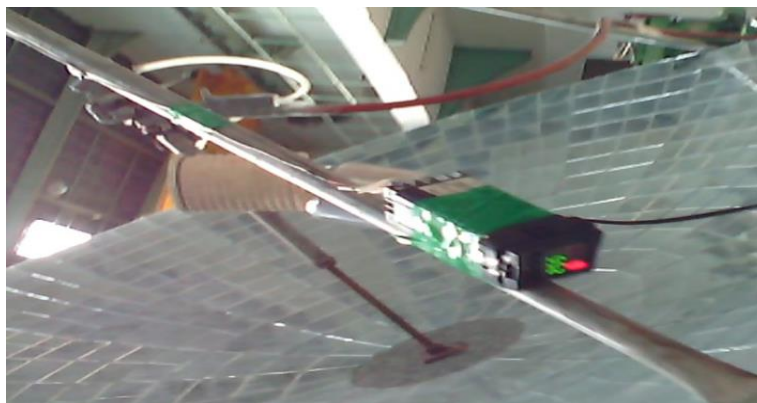


Figure. II.5: Position du thermocouple sur la surface du four solaire

II.2.3. sélection et préparation du support et substrats

Les substrats sont préparés pour effectuer des dépôts de couches minces de NiO et Cu sur des substrats de verre. Ces tas sont découpés en rectangles de dimensions approximatives ($1,25 \times 7,5 \text{ cm}^2$) à l'aide d'un stylo à pointe diamantée. Pour une bonne adhésion du sédiment

au substrat de verre, ce dernier a été soigneusement nettoyé pour éviter toute contamination. Les substrats ont été soumis au protocole de nettoyage suivant :

- Rinçage des substrats dans l'eau savonneuse.
- Rinçage des substrats dans l'eau distillée.
- bain d'éthanol pendant 15 min
- bain d'eau distillée pendant 20 min

II.2.4. Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé ce nickel (Ni) dissous dans de l'eau distillée pour préparer une solution à une concentration de 0,1 mol/L. Chaque dépôt a été réalisé à l'aide d'un volume de 10 ml de cette solution .Pour étudier l'effet du dopage au cuivre, nous avons préparé quatre solutions différentes, toujours dans un volume de 10 ml, en ajoutant différentes concentrations de cuivre. Les concentrations de cuivre utilisées étaient de 0.5, 1.5, 3 et 6 % avec différentes périodes d'étape. Ces solutions ont été utilisées pour fabriquer des couches minces de NiO, à la fois NiO pur et dopé au cuivre (Cu).sont présentées sur le (tableau II.2) :

Tableau II.2: Conditions expérimentales pour élaborer les couches minces de NiO non dopées et dopées en cuivre (Cu) (0.5, 1.5, 3 et 6%)

Solutions de nickel (Ni)	Dopage (%)	Distance bec-substrat, (cm)	Température de substrat, (°C)
(Ni - Cu)	0	4	420
	0.5	4	420
	1.5	4	420
	3	4	420
	6	4	420

II.2.4.1.Les paramètres expérimentaux fixés

a) La formule moléculaire : (Ni (NO₃)₂ .6H₂O)

- Etat physique : solide.
- Masse moléculaire : 237.69g/mol.
- Densité : 6.67.
- Acide nitrique : (HNO₃) Etat physique liquide.
- Solvant utiliser l'eau bi distillé (H₂O). [62].

b) La formule moléculaire : (CuCl₂.2H₂O)

- Etat physique : solide.
- Masse moléculaire : 170.48 g / mol.
- Densité : 3.386. [62].

II.2.5. Instruments de mesure

II.2.5.1. mesure de Température

Le multimètre numérique (ALTAY) que nous avons utilisé a les spécifications suivantes:

- Modèle IEC61010-1
- Plage de fonctionnement : 0 - 1000°C.
- Alimentation, pile simple (9V).



Figure II.6 : Multimètre digital utilisé (VCA61A – LCD)

II.2.5.2. Mesure de Pression

Aussi, nous avons utilisé une mesure de pression avec les caractéristiques suivantes :

- Modèle DAC 24D - Plage de fonctionnement : 0 – 12 bars.



Figure II. 7 : Le compresseur utilisé pour augmenter la pression

II.2.5.3. Mesure de masse

Nous avons utilisé une balance numérique (MIHEE) avec les caractéristiques suivantes :

- Modèle : MH-999
- Capacité : 600 g × 0,01 g.
- Plage de température de fonctionnement : 10 – 30°C.



Figure II. 8 : Balance électronique sensible MH-999.

II.2.6. Conditions expérimentales

- Volume de solution : 10 ml. (5 échantillons)
- Concentration de la solution : 0,1 mole l^{-1}
- Température du support : 420°C
- La distance entre le bec et le support : 5 cm.
- Pression : 2 bars.

La solution a été préparée selon les relations :

$$k = C \times V \quad (\text{II.1})$$

$$k = m / M \quad (\text{II.2})$$

$$m = M \times C \times V \quad (\text{II.3})$$

k : Quantité de matière (g)

m : masse (g)

M : masse molaire (mol/l)

C : Concentration (%)

V : Volume (l)

II.2.7. Étapes de l'expérience

Dans cette expérience, nous avons réalisé des couches minces de NiO en utilisant des concentrateurs solaires. Le processus de dépôt des couches minces peut se dérouler en plusieurs étapes :

II.2.8. Les problèmes rencontrés

Lors du processus de production de couches minces utilisant le prototype de condensateur équivalent, il est possible de rencontrer divers problèmes qui sont suivants :

- Lecture de la température : La lecture précise de la température peut être un défi car elle peut changer rapidement en raison de facteurs climatiques.
- Fixation de la sonde multimètre et du système de pulvérisation : Il peut y avoir des difficultés à fixer correctement la sonde multimètre et le système de pulvérisation (atomiseur) devant le porte-substrat en verre.
- Facteurs climatiques : Les facteurs climatiques tels que le vent peuvent influencer le processus de production des films minces.

II.3. Techniques de caractérisation

Dans les paragraphes suivants, nous avons expliqué les différentes techniques utilisées pour caractériser et quantifier les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films minces (NiO).

Partie A : Caractérisation structurale

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. Cette technique est particulièrement utile pour les matériaux inorganiques tels que les minéraux, les métaux, les alliages et les céramiques [63].

II.3.1.1. Principe de l'analyse DRX

Le principe de la diffraction des rayons X (DRX). Les faisceaux de rayons X produits par le tube sont dirigés vers l'échantillon cristallin, où ils interagissent avec les atomes de l'échantillon. Ces faisceaux diffractés se superposent et interfèrent les uns avec les autres, ce qui crée un signal intensifié dans certaines régions spécifiques de l'espace. Ce signal est collecté par un détecteur et tracé sous forme d'un diffractogramme, qui présente des pics à des angles de diffraction spécifiques. La position de ces pics dans le diffractogramme est une caractéristique distinctive de l'arrangement des atomes à l'intérieur du cristal. La loi de Bragg [63].

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad (\text{II.4})$$

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

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. (deg)

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X. (nm)

Pour déterminer les distances inter-réseaux des niveaux atomiques dans un matériau à partir des pics de diffraction, il est nécessaire de connaître les angles de diffraction θ correspondants pour lesquelles les différents plans atomiques diffractent les rayons X.



Figure II. 9 : Diffractomètre PROTO AXRD X-ray (laboratoire des matériaux organiques. Université Echahid Hamma Lakhdar).

II.3.1.2. Détermination des paramètres cristallins

En utilisant la cristallographie, il est possible de calculer le paramètre cristallin (a) d'un matériau à partir des distances inter-réticulaires des plans cristallins (hkl). La relation entre les distances inter-réticulaires et le paramètre a dépend de la structure cristalline spécifique du matériau [64]

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (\text{II.5})$$

II.3.1.3. Détermination de la taille cristalline

La formule de Scherrer est une méthode couramment utilisée pour estimer la taille cristalline des matériaux à partir des spectres de diffraction des rayons X. Elle permet d'estimer la taille moyenne des cristallites présents dans un matériau à partir de la largeur des pics de diffraction [65, 66]

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.6})$$

D : la taille des cristaux (nm)

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X (nm)

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, exprimée en radian (figure II.5). (deg)

θ : l'angle de diffraction. (deg)

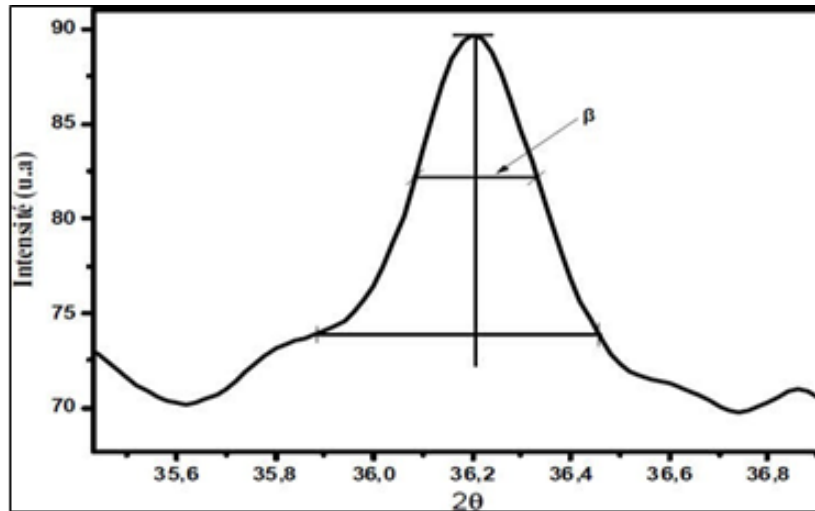


Figure II.10 : Illustration la définition de β , (la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X) [66].

II.3.1.4. Informations pouvant être obtenues à partir d'un diffractogramme

Partie B : Caractérisation Optique

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible en transmission est une technique couramment utilisée pour étudier la qualité optique des couches minces de NiO dopées et non dopées déposées sur des substrats transparents. Cette technique permet de quantifier les interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans une gamme d'excitation lumineuse allant du proche UV (longueurs d'onde supérieures à 200 nm) au proche infrarouge (longueurs d'onde inférieures à 1100 nm).

Dans cette étude, les spectres UV-Visible des échantillons de couches minces de NiO dopées et non dopées sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SPECTRUM (SP-UV 300SRB). Ce type de spectrophotomètre est spécialement conçu pour mesurer l'absorption et la transmission de la lumière dans la gamme UV-Visible.

L'analyse des spectres d'UV-Visible permet de caractériser les propriétés optiques des couches minces. Les phénomènes d'absorption, de réflexion et d'interférences interférents avec les couches minces et les substrats transparents modifient l'intensité de la lumière transmise et réfléchi. La position et l'amplitude des franges d'interférence sont liées à

l'épaisseur et à l'indice de réfraction des couches minces, ce qui permet de déterminer ces paramètres en analysant les courbes obtenues.

En exploitant les spectres d'UV-Visible, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, ainsi que les caractéristiques optiques telles que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité. Ces informations sont essentielles pour comprendre les propriétés optiques des couches minces de NiO et leur potentiel d'application dans différents domaines (Figure: II.11) [67].

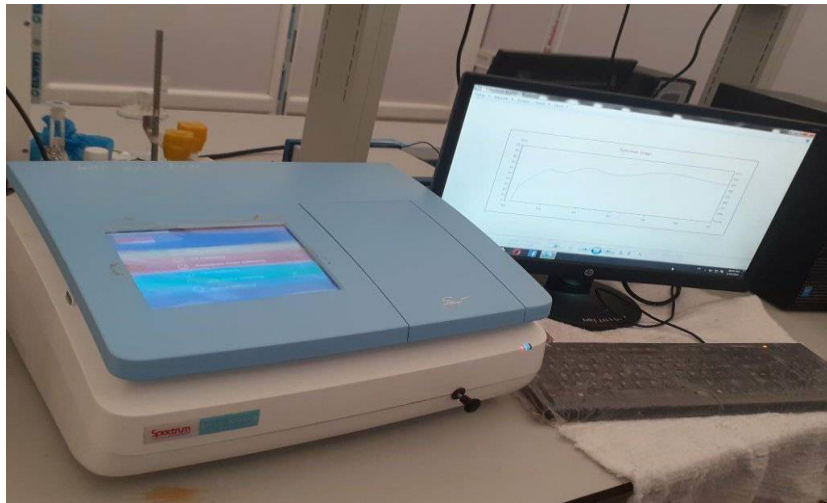


Figure II.11 : Dispositif expérimental de spectroscopie UV-visible utilisé (laboratoire des matériaux organiques. Université Echahid Hamma Lakhdar).

II.3.3. Détermination du gap optique

La relation qui lie l'énergie du photon (E) et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est généralement donnée par l'équation de Kubo-Greenwood. Cette équation est utilisée pour décrire la probabilité d'absorption d'un photon par un matériau. La relation est la suivante [68] :

$$\alpha (hv) = A (hv - E_g)^n \quad (II.7)$$

Dans cette équation, $\alpha(hv)$ est le coefficient d'absorption optique à une certaine énergie du photon hv , E_g est l'énergie du gap optique du matériau (exprimée en électron-volts, eV), et A est une constante qui dépend des propriétés du matériau.

$E = hv$ (sachant que : $hv \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A)}$) et en prolongent la partie linéaire de $(\alpha hv)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

II.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach

L'énergie d'Urbach (E_u) est une mesure de la largeur de la queue de l'absorption dans le spectre optique du matériau. Plus l'énergie d'Urbach n'est élevée, plus le matériau présente un désordre structural important. Le paramètre d'Urbach (E_u) quantifie la décroissance exponentielle de l'absorption avec l'énergie, reflétant ainsi le degré de désordre dans le matériau d'après la loi d'Urbach [68] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (\text{II.8})$$

On peut aussi l'écrire sous la forme:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \quad (\text{II.9})$$

On peut obtenir la valeur de l'énergie (E_u) à partir du traçage de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie du photon (hv) (Figure II.12).

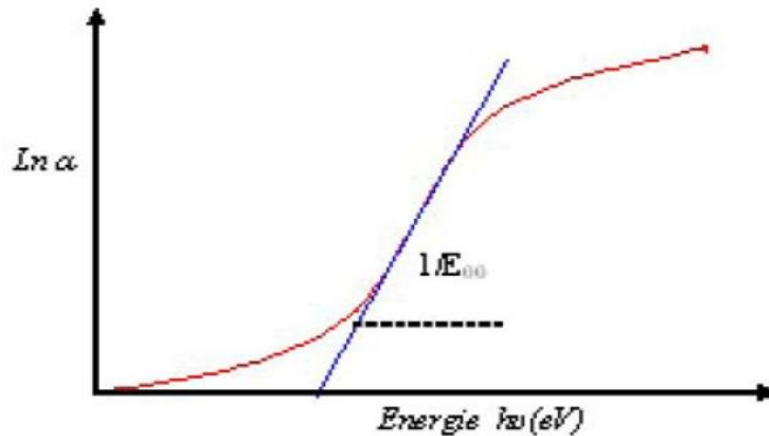


Figure II.12: Exemple pour déterminer l'énergie d'Urbach (E_u) à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de hv pour une couche mince de NiO [69]

Partie C : Caractérisation électrique

II.3.5. Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes

Pour connaître directement la résistance de surface R_s , nous avons utilisé le dispositif à quatre points, modèle KEITHELY SRM 2400, (Fig. II.13.a). La sonde se compose de quatre contacts équilibrés et régulièrement espacés, (Fig. II.13.b). La source fournit un courant qui circule dans les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux bornes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure de résistivité classique, permet de s'affranchir de la résistance des bornes et de mesurer uniquement la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance « a » entre les stations est bien supérieure à l'épaisseur du film mince (d), c'est-à-dire $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. [61]. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de connectivité est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \tag{II.10}$$

Où:

ρ : la résistivité de la couche ($\Omega.m$)

d : l'épaisseur. (nm)

Le rapport caractérisant la couche mince est noté R (pas R_s) et il représente le rapport entre la tension U et le courant I. Dans le modèle bidimensionnel de conduction, où les lignes de champ se propagent de manière cylindrique dans la couche mince, le coefficient K est effectivement défini comme $(\ln 2/\pi)$. Ce coefficient est utilisé pour calculer la résistance surfacique (R_s) à partir des mesures de tension et de courant.

D'après la relation (II.10), nous avons la formule (II.11) pour déduire la résistivité de la mesure quatre points en connaissant l'épaisseur d de la couche mince : [70].

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) d = Rsd \tag{II.11}$$

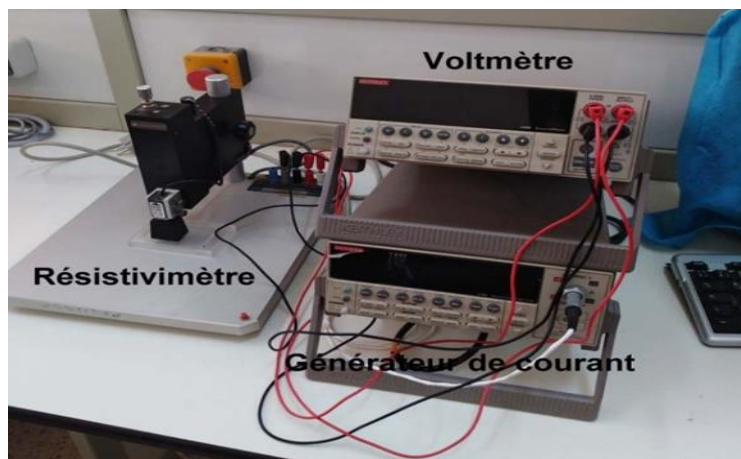


Figure II.13a : Le montage expérimental de la technique des quatre points utilisée.

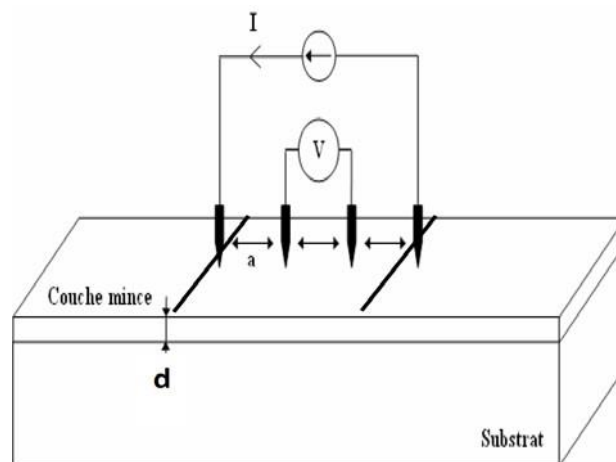


Figure II.13.b : Schéma simplifié d'un dispositif à quatre points [71]

II.4. Conclusion

L'utilisation de la technique de spray CVD (spray pyrolyse) permet la préparation de couches minces de NiO avec des propriétés physiques variées. L'effet des différents paramètres tels que la concentration des précurseurs et le dopage au cuivre (Cu), ainsi que les conditions opératoires telles que la température de dépôt et la vitesse de pulvérisation, peuvent être étudiés pour obtenir des propriétés spécifiques.

Pour caractériser ces couches minces de NiO, différentes techniques expérimentales peuvent être utilisées, telles que la caractérisation structurale, la caractérisation chimique, les mesures des propriétés électriques, optiques et magnétiques. Ces techniques permettent de comprendre l'effet du dopage sur les propriétés physiques des couches minces de NiO dopées.

Les résultats obtenus à partir de ces mesures expérimentales fournissent des informations précieuses sur la structure, la composition, la conductivité, la band gap, les propriétés optiques et magnétiques, entre autres, des couches minces de NiO dopées. Ces connaissances peuvent être utilisées pour optimiser la fabrication et améliorer les performances des dispositifs basés sur les couches minces de NiO dopées.

L'étude de l'effet du dopage et des conditions de dépôt sur les propriétés physiques des couches minces de NiO dopées par la technique de spray CVD est essentielle pour développer des matériaux fonctionnels avec des applications potentielles dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la spintronique.

Chapitre III :
Résultats
et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons préparé des couches minces de NiO dopée au cuivre avec différentes concentrations de cuivre (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%). Les couches ont été déposées sur des substrats en verre chauffés à 420°C en utilisant le procédé de spray pyrolyse solaire. Nous avons ensuite procédé à des caractérisations structurales, optiques et électriques des couches élaborées en utilisant différentes techniques (rayons X (XRD) et UV-vis et la technique de quatre points).

La distance entre l'atomiseur et le porte-substrat était de 5 cm, le temps de dépôt était de 40 minutes, la molarité utilisée était de 0,1 mol/litre et le produit utilisé était le 'Ni(NO₃)₂.6H₂O'. Le solvant utilisé était de l'eau distillée et la température du substrat était maintenue à 420°C.

III.2. résultats et discussion

Les caractérisations structurales ont été réalisées à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un diffractomètre X (PROTO AXRD X-ray). Ce diffractomètre est équipé d'une source de rayonnement au cuivre (CuK) qui émet des rayons X avec une longueur d'onde de 1,540593 Å. La plage de balayage angulaire (2θ) utilisée était de 20 à 80 degrés.

Pour évaluer la transmission optique des films minces déposés, un spectrophotomètre UV-visible a été utilisé. Le modèle utilisé était le Spectrum SP-UV300SRP. Ce spectrophotomètre permet de mesurer la transmission des échantillons dans une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 900 nm.

Pour étudier la conduction électrique et son évolution en fonction de la concentration du précurseur, l'effet Seebeck a été mesuré à l'aide d'une sonde à quatre points. Des papiers de dimensions 1,5 cm x 1 cm ont été utilisés comme substrats pour tous les échantillons. L'effet Seebeck mesure la différence de tension électrique générée lorsque deux extrémités d'un matériau conducteur présentent une différence de température. Cette mesure permet d'évaluer la conductivité thermique et électrique des échantillons.

III.3. Caractérisation structurale

III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X (DRX)

Les propriétés structurales de film a été obtenue par diffraction de rayons X. Comme nous l'avons signalé avant, l'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les couche minces synthétisées en l'état. Les spectres de diffraction des rayons X de cinq films de NiO pur et de NiO dopés Cuivre (0.5, 1.5, 3 et 6%) sont reportés dans la (figure III.1)

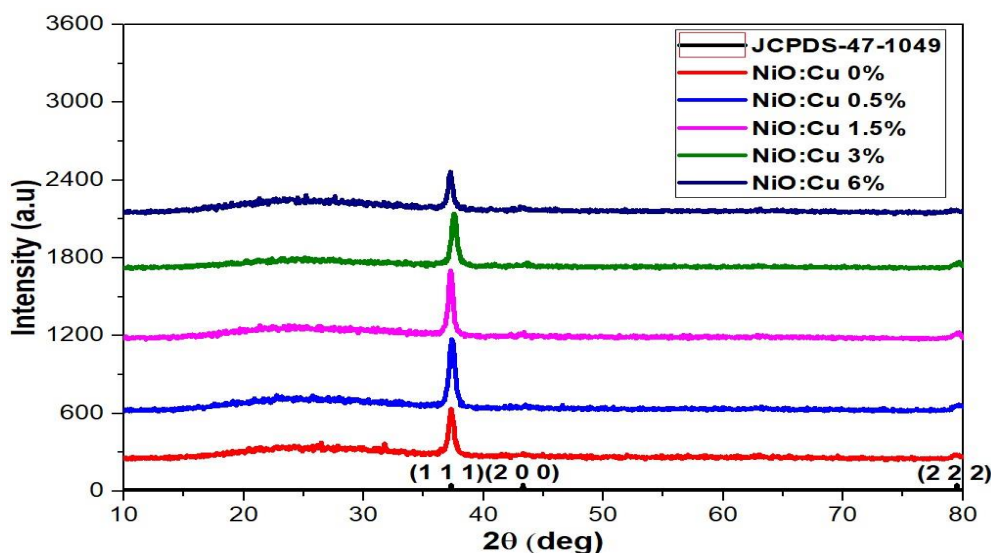


Figure III. 1 : Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) de NiO: Cu (0,0.5, 1.5 ,3 et 6%).

D'après les informations que nous avons fourni, les spectres de diffraction des rayons X des couches de NiO pur et dopées au cuivre présentent un pic à $2\theta = 37,28^\circ$, correspondant au plan cristallin (111). Selon les dépôts ASTM (JCPDS 47-1049) [72], cela indique que les couches testées sont des couches polycristallines avec une structure cubique.

La présence d'un pic intense lié à la direction (111) autour de $37,28^\circ$ pour tous les films indique une orientation préférentielle des grains cristallins dans cette direction. Cette orientation préférentielle est particulièrement élevée avec un taux de dopage de 0,5% de cuivre. Cette observation est cohérente avec d'autres études qui ont également constaté une intensité d'orientation préférentielle élevée au niveau du plan (111) pour des films de NiO[73].

L'amélioration de la cristallinité des films peut expliquer cette augmentation de l'intensité d'orientation préférentielle (111). Une meilleure cristallinité indique une disposition plus ordonnée des atomes dans les films, ce qui favorise l'alignement des plans cristallins dans la direction (111).

En résumé, les résultats des spectres de diffraction des rayons X indiquent que les couches de NiO pur et dopées au cuivre sont polycristallines avec une structure cubique, et une orientation préférentielle élevée est observée au niveau du plan (111), en particulier avec un taux de dopage de 0,5% de cuivre. Cette orientation préférentielle est attribuée à une amélioration de la cristallinité des films.

- **Taille des cristallites**

L'équation utilisée pour calculer le paramètre de maillage "a" pour le NiO dans une structure cubique est la suivante :

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (\text{III.1})$$

Pour déterminer la taille de grain D des couches minces du plan (111) à l'aide de l'équation de Scherrer, vous pouvez utiliser la formule suivante :

$$D = K * \lambda / (\beta * \cos (\theta)) \quad (\text{III.2})$$

D est la taille de grain, représentée en unités de longueur (par exemple, nm).

K est la constante de forme, qui dépend de la forme du grain et a généralement une valeur proche de 0,9.

λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé dans l'expérience de diffraction (pour le rayonnement CuK α , $\lambda = 1,540593 \text{ \AA}$).

β est la largeur à la moitié de la hauteur du pic de diffraction, mesurée en radians.

θ est l'angle de diffraction correspondant au pic de diffraction du plan (111).

En utilisant cette équation et les valeurs appropriées pour λ et, nous pouvons calculer la taille de grain D du plan (111) dans nos couches minces.

En utilisant l'équation de Scherrer, la mesure de la taille de grain D des films minces pour le plan (111) peut être déterminée avec la formule suivante :

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta_{hkl} \quad (\text{III.3})$$

Si β représente la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'angle de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X utilisée (1,540593 \AA pour le rayonnement CuK α).

Pour calculer la contrainte moyenne ε dans les couches minces de NiO, vous pouvez utiliser la formule suivante:

$$\varepsilon = (a - a_0) / a_0 \times 100 \% \quad (\text{III.4})$$

a_0 est le paramètre de maillage standard du matériau de base (dans ce cas, NiO) tel que spécifié dans la carte standard (JCPDS, numéro 47-1049).

En utilisant cette formule et les valeurs appropriées pour a et a_0 , vous pouvez calculer la contrainte moyenne ε dans les couches minces de NiO. La contrainte est généralement exprimée en pourcentage ou en unités de contrain.

Pour déterminer la densité de dislocations, qui représente le nombre de lignes de dislocations par unité de volume, vous pouvez utiliser la formule suivante [74] :

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

A l'aide de la formule de Scherrer les valeurs obtenues de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille de cristallite sont illustrées dans la figure suivante.

Tableau III.1 : Les variations de la taille des cristallites, de la densité de dislocation et de la déformation du réseau du plan (111) des films de NiO dopés par cuivre.

Cu % pourcentag e	2 θ (deg)	Espacement inter- réticulaire d_{hkl}	Constantes de réseau a (Å)	β (deg)	D (nm)	Déformation du réseau E (%)	$\delta \times 10^{15}$ (lignes/m ²)
0	37.286	2.410	4.174	0.3816	21.971	-0.083	1.993
0.5	37.316	2.408	4.170	0.5376	15.597	-0.160	4.006
1.5	37.233	2.413	4.179	0.4704	17.821	0.054	3.052
3	37.630	2.388	4.137	0.4620	18.166	-0.963	2.922
6	37.214	2.414	4.181	0.4704	17.820	0.104	3.052

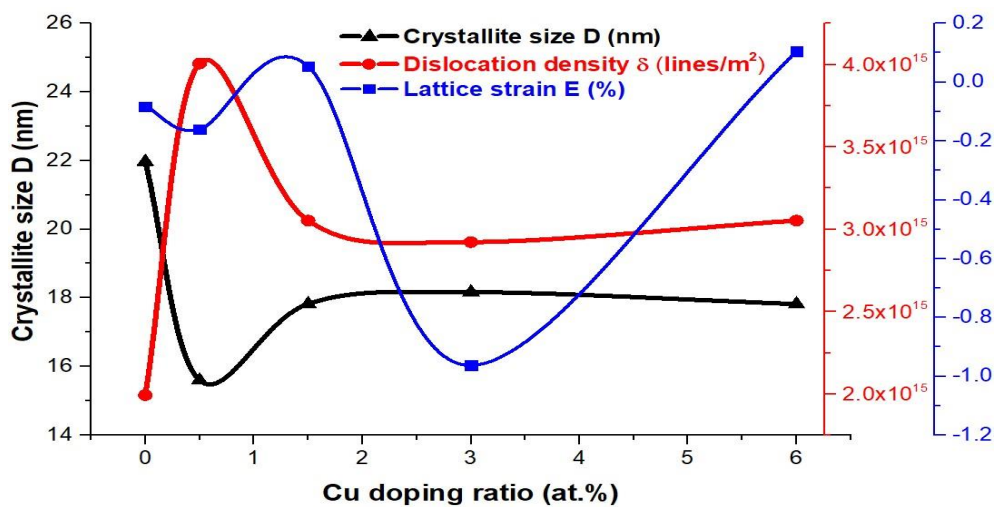


Figure.III.2 : La variation de la taille des cristallites du plan (111) et de la densité de dislocation dans les films minces de NiO pur et dopés au Cu (0.5, 1.5, 3 et 6%)

Observé par la Fig. III.2, il semble y avoir une relation inverse entre la taille des cristallites et la densité de dislocations dans les couches minces de NiO dopées au Cu.

La diminution de la taille des cristaux avec une augmentation de la proportion de dopage au cuivre peut être due à l'effet de raffinement du grain. L'incorporation d'atomes de cuivre dans la structure cristalline de NiO peut perturber la croissance des grains.

D'autre part, la densité de dislocations des couches détaillées montre un comportement opposé à celui de la taille des cristaux. Cela signifie que lorsque la taille des cristaux diminue, l'intensité des perturbations augmente. Ainsi, la présence d'atomes de cuivre peut créer des contraintes supplémentaires dans le réseau cristallin de NiO, conduisant à une augmentation de l'intensité des dislocations.

III.4. Caractérisation optiques

La (figure III.3) représente les courbes de transmission optique des couches minces de NiO non dopé et dopées avec différentes concentrations de cuivre (0.5, 1.5, 3 et 6) en fonction de

la longueur d'onde (300 nm - 900 nm). La spectroscopie de transmission dans l'UV-visible est une technique couramment utilisée pour étudier les propriétés optiques des matériaux.

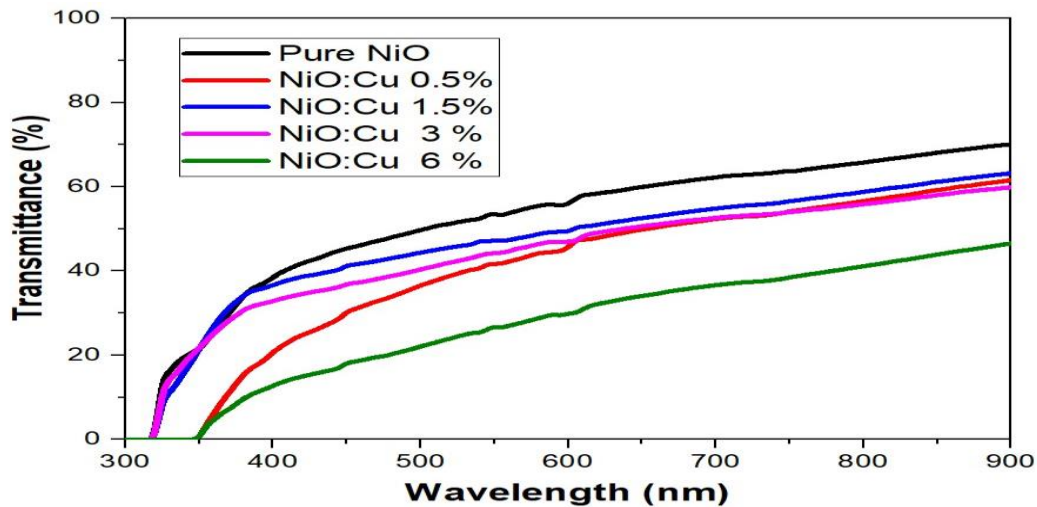


Figure.III.3 : transmission optique de couches minces de NiO non dopé et dopées au Cu (0.5, 1.5, 3 et 6%)

La (figure III.3) présente les spectres de transmission optique des films minces de NiO non dopés enregistrés sur une plage de longueurs d'onde de 300 à 900 nm. D'après la description de la figure, plusieurs observations peuvent être faites.

Région à longueur d'onde supérieure à 450 nm. Dans cette région, les spectres de transmission optique montrent une transmission moyenne qui varie entre 54% et 27%. On observe une diminution de la transmission (T%) avec l'augmentation du pourcentage de dopage en cuivre et de l'épaisseur du film (t).

Région à longueur d'onde inférieure à 450 nm : Dans cette région, la transparence diminue rapidement pour tous les échantillons. Cela suggère une absorption plus forte de la lumière dans cette plage de longueurs d'onde.

Il est également mentionné que la transparence dépend de l'épaisseur des échantillons, ce qui est en accord avec la loi de Beer-Lambert. Selon cette loi, la transmittance d'un matériau est exponentiellement diminuée avec l'augmentation de l'épaisseur optique.

Ces observations indiquent que le dopage en cuivre peut influencer les propriétés optiques des films minces de NiO. Les variations dans la transmission optique peuvent être dues à des changements dans la bande interdite, l'absorption de la lumière ou d'autres effets liés à l'incorporation du cuivre dans la structure du matériau [75].

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

La détermination du gap optique à partir du spectre de transmission implique l'utilisation de l'équation de Tauc ou de l'équation d'absorption d'Urquhart. Ces équations établissent une relation entre le coefficient d'absorption α et le gap optique E_g pour les matériaux à gap direct ou indirect.

L'équation de Tauc, souvent utilisée pour les matériaux à gap direct, est donnée par [76]:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

A : constant.

E_g (eV): gap optique.

$h\nu$ (eV): l'énergie d'un photon.

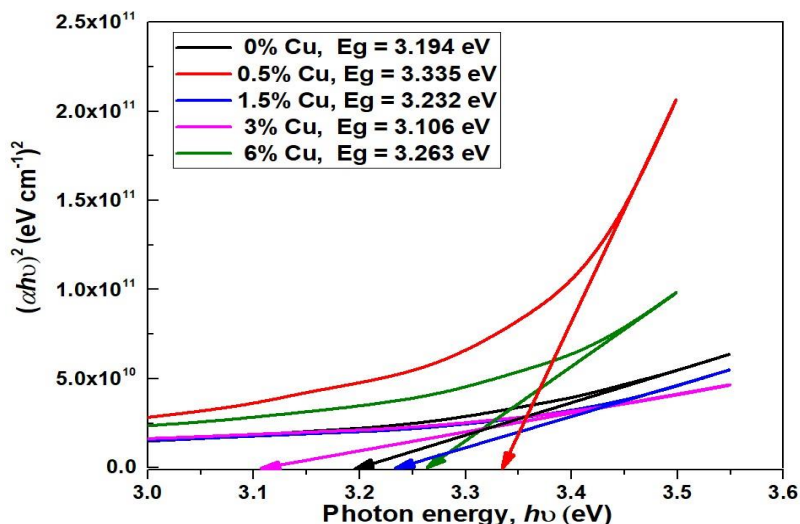


Figure.III.4 : la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour chaque épaisseur de film des couches minces de NiO dopées au cuivre (0.5%, 1.5%, 3% et 6%)

Il semble que les films de NiO non dopés et dopés avec du cuivre présentent une plage de valeurs de gap optique (E_g) comprise entre 3,10 eV et 3,34 eV, en fonction de différents pourcentages de cuivre utilisés pour le dopage (tableau III.2). Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de gap optique typiques du NiO.

Selon la (Figure III.4), qui représente la variation du gap optique des films de NiO non dopés et dopés avec du cuivre pour différents pourcentages de dopage, on observe une augmentation du gap optique jusqu'à 3,335 eV pour un pourcentage de 0,5% de cuivre. Ensuite, le gap optique diminue jusqu'à une valeur minimale de 3,106 eV pour la couche dopée avec 3% de cuivre.

Ces résultats suggèrent que l'ajout de petites quantités de cuivre aux films de NiO peut augmenter le gap optique jusqu'à un certain point, puis entraîner une diminution du gap optique. La variation du gap optique avec le pourcentage de dopage peut être attribuée à des effets de dopage et d'interaction entre les atomes de cuivre et de nickel dans la matrice de NiO[78].

b- Energie d'Urbach (désordre)

L'expression du coefficient d'absorption selon la loi d'Urbach est souvent utilisée pour caractériser le désordre dans un matériau. Cette loi relie le coefficient d'absorption à l'énergie

d'Urbach, qui représente l'étendue du désordre au sein du matériau. L'expression générale du coefficient d'absorption selon la loi d'Urbach est donnée par [77]

$$\alpha = \alpha_0 \exp (hv/E_u) \quad (\text{III.7})$$

En traçant le logarithme naturel (ln) du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), on peut obtenir une relation linéaire qui permet de déterminer la valeur de l'énergie d'Ur Bach (EU). Cette approche est basée sur l'expression de la loi d'Ur Bach:

$$\text{Ln } \alpha = (hv/E_u) + \ln \alpha_0 \quad (\text{III.8})$$

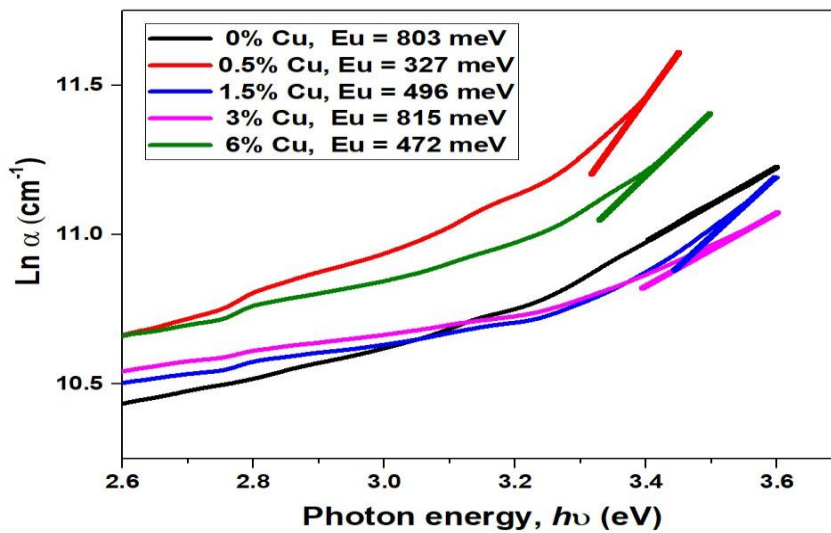


Figure.III.5 : La variation de ($\ln\alpha$) en fonction de ($h\nu$) pour estimer l'énergie d'Ur Bach des couches minces de NiO dopées au Cu (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%).

La représentation graphique de la largeur de queue peut être réalisée en traçant $\ln\alpha$ en fonction de l'énergie des photons excitant le matériau ($h\nu$) (tableau III.2). En prenant le logarithme naturel de la transmittance ($\ln\alpha$) et en le traçant en fonction de l'énergie des photons, on peut obtenir une courbe qui permet d'estimer la largeur de queue E_u (figure III.5.)

Tableau III.2 : Valeurs d'épaisseurs des couches, transmittance moyenne, d'énergie de gap, énergie d'Ur Bach des Films NiO dopées Cuivre.

Rapport de dopage Cu (%)	Epaisseur (nm)	Transmission moyenne (%)	Énergie d'écart E_g (eV)	Ur Bach énergie E_u (eV)
NiO pur	217,616	53,610	3,194	0,803
NiO 0.5% Cu	255,124	42,080	3,335	0,327
NiO 1.5% Cu	232,449	48,090	3,232	0,496
NiO 3% Cu	250,974	45,230	3,106	0,815
NiO 6% Cu	377,263	26,800	3,263	0,472

D'après la (figure III.6) mentionnons, qu'il existe une variation inverse entre l'énergie de gap et l'énergie d'Ur Bach pour les couches de NiO dopées au cuivre. Cela signifie que lorsque l'énergie de gap diminue, l'énergie d'Ur Bach augmente.

Dans le cas spécifique de la couche dopée à 0,5% de Cu, l'énergie d'Ur Bach atteint sa valeur minimale de 0,327 eV. Cette diminution peut être attribuée à une amélioration de la stœchiométrie et à une réduction du désordre structural dans la couche mince. Lorsque la stœchiométrie s'améliore, cela indique que la composition chimique des couches minces de NiO dopées en cuivre se rapproche davantage de la composition idéale[79].

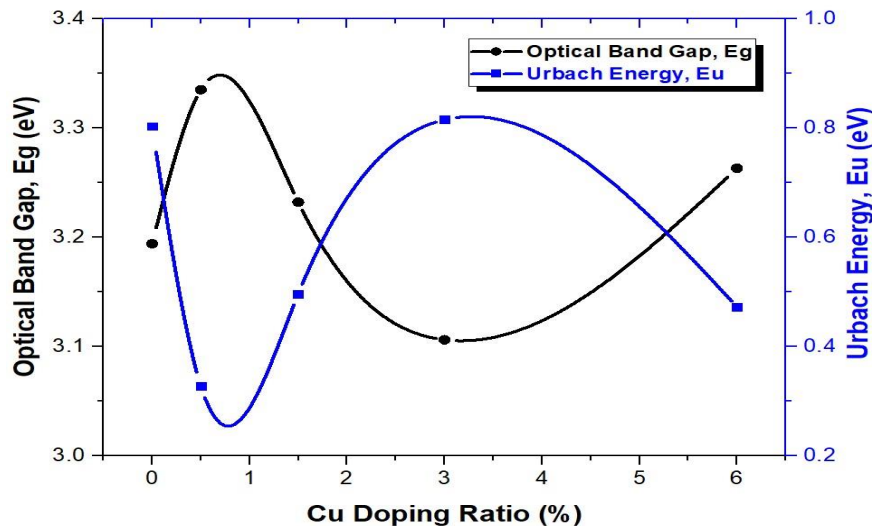


Figure.III.6 : La variation de la bande optique (E_g) et de l'énergie d'Ur Bach (E_u) pour les couches minces de NiO dopées au Cu à (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%)

III.5. Caractérisation électriques

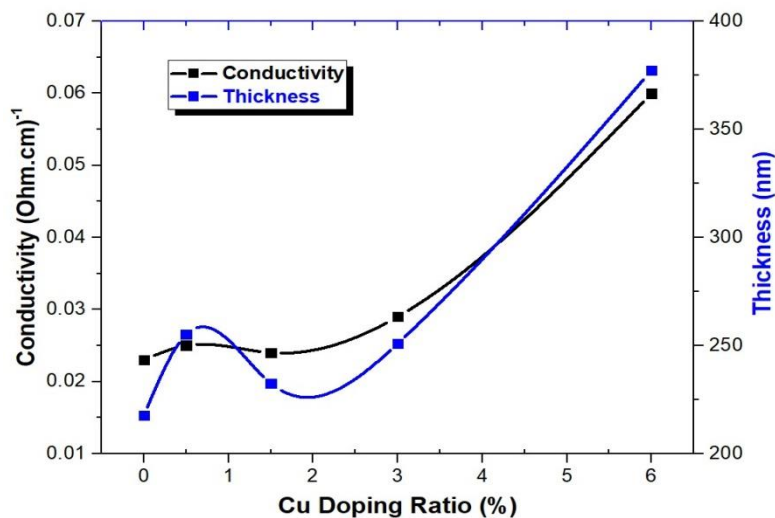


Figure.III.7 : La variation de la conductivité électrique des couches minces de NiO dopées au Cu à (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%).

D'après la (figure III.7) on observe une augmentation de la conductivité électrique des films de NiO en fonction du taux de dopage en cuivre. La conductivité électrique passe de $0.023 \text{ Ohm.cm}^{-1}$ pour la couche de NiO pure à 0.06 Ohm.cm^{-1} pour la couche de NiO dopée à 6% de cuivre.

III.6. conclusion

Dans ce chapitre, nous savons présentons les résultats expérimentaux de différentes caractérisations pour les couches minces de NiO élaborées par la technique de pulvérisation pyrolytique solaire, à la fois pour le NiO pur et les échantillons dopés au cuivre à des concentrations de 0, 0.5, 1.5, 3 et 6%.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré que les couches minces étaient polycristallines, avec une structure cubique. Le pic le plus intense correspondant à l'orientation (111) a été observé autour de l'angle 37.28° . Le dopage au cuivre a entraîné un décalage de la position de ce pic (111) vers des angles plus faibles ou plus élevés, ce qui peut être attribué à une déformation dans le réseau cristallin.

L'analyse UV-Visible a révélé une transmission moyenne acceptable, se situant entre 27% et 54%. L'ajout de 0.5% de cuivre a conduit à une amélioration de la stœchiométrie de la couche, avec une augmentation de la bande interdite optique (gap optique) et une diminution de l'énergie d'Ur Bach.

En ce qui concerne la conductivité électrique, les résultats indiquent que la conductivité des films a été influencée par le taux de dopage en cuivre. Les films dopés à 6% de cuivre ont montré une meilleure conductivité par rapport aux autres concentrations de dopage. Cela peut être attribué à l'augmentation de la densité des porteurs de charge résultant du dopage en cuivre.

En résumé, vos résultats expérimentaux montrent que le dopage au cuivre a un impact significatif sur les propriétés des couches minces de NiO, notamment sur la structure cristalline, la bande interdite optique, l'énergie d'Ur Bach et la conductivité électrique. Les échantillons dopés à 0.5% de cuivre ont montré une amélioration de la stœchiométrie, tandis que les échantillons dopés à 6% de cuivre ont présenté la meilleure conductivité électrique.

Conclusion générale

cette étude a permis de déposer des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) pure et dopée en cuivre (Cu) en utilisant la technique de pulvérisation par pyrolyse solaire. Les caractérisations structurales, optiques et électriques ont été réalisées pour évaluer les propriétés des films obtenus.

Les résultats de la caractérisation structurale ont montré que les films étaient poly-cristallins avec une structure cubique. Le dopage en cuivre a provoqué un décalage de la position du pic caractéristique, ce qui indique une déformation dans le réseau cristallin.

L'analyse optique a révélé une transmission moyenne acceptable pour les films, avec des valeurs variant entre 27% et 54%. Le dopage en cuivre, notamment à 0,5%, a amélioré la stoechiométrie de la couche, entraînant une augmentation du gap optique et une diminution de l'énergie d'Ur Bach.

En ce qui concerne les propriétés électriques, la conductivité des films a été influencée par le taux de dopage en cuivre. Les films dopés avec 6% de cuivre ont montré une meilleure conductivité électrique.

Cette étude a démontré l'effet du dopage en cuivre sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel déposées par pulvérisation par pyrolyse solaire. Ces résultats sont importants pour la compréhension et l'optimisation des propriétés des films minces d'oxyde de nickel pour diverses applications telles que les composants électroniques, les capteurs et l'optique. Des recherches ultérieures pourraient se concentrer sur l'optimisation des conditions de dépôt et l'étude des propriétés à l'échelle nanométrique des couches minces.

Références bibliographiques

- [1] Maaoui Bedreddine, Aoun Yacine, Nid Abdelbaki, Exploitation of solar energy for the elaboration of zinc oxide thin films according to a new method of solar spray pyrolysis, DOI: 10.1109/SIENR50924.2021.9631761
- [2] <https://www.ecologie.gouv.fr/energies-renouvelables>
- [3] Transition Energétique en Algérie, Leçons, Etat des Lieux et Perspectives pour un Développement Accéléré des Energies Renouvelables, Commissariat aux Energies Renouvelables et à l'Efficacité Energétique, Premier Ministre, Edition 2020, Alger.
- [4] <https://youmatter.world/fr/definition/energies-renouvelables-definition>
- [5] <https://youmatter.world/fr/definition/energies-renouvelables-definition>.
- [6] Latreche Mohammed Tahar ; « Commande Floue de la Machine Synchrone à Aimant Permanent (MSAP) utilisée dans un système éolien », Magister en Électrotechnique, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2012.
- [7] Cabal Cédric, Optimisation énergétique de l'étage d'adaptation électronique dédié à la conversion photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [8] Mr. Kadraoui Hicham, Etude comparative et rendement énergétique Des différents degrés de concentration des Convertisseurs thermodynamique de l'énergie solaire, MAGISTER, Université Abou-Bakr Belkaid –Tlemcen, 2011.
- [9] R. Boudries-Khellaf et A. Khellaf, Estimation de la Production de l'Hydrogène Solaire au Sud Algérien, Centre de Développement des Energies Renouvelable, Rev. Energ. Ren.: ICPWE (2003).
- [10] A. Messai, Y. Benkedda, S. Bouaichaoui, and M. J. E. P. Benzerga, "Feasibility study of parabolic trough solar power plant under Algerian climate," vol. 42, pp. 73-82, 2013.
- [11] <https://energies-renouvelables.org/>
- [12] KHADRAOUI ZAKARIA, Etude d'une centrale solaire thermique, master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2017.
- [13] L. de Schoulepnikoff et Gymnase Auguste Piccard, Quelle source d'énergie pour les vingt prochaines années? , Travail de maturité Alexandra Catana, 3M7, 2009.
- [14] Solar Drying. Solar Drying - an overview | ScienceDirect Topics. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/solar-drying>, Examens énergétiques renouvelables et durables, 2018.
- [15] Souheyla Khaldi. Etude numérique du comportement thermique d'un séchoir solaire utilisant un lit thermique pour le stockage d'énergie. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018.
- [16] A.E. Becquerel, Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques, Comptes rendus de l'académie des sciences.
- [17] HICHEM saadi , GUENDOUZ thamer, Etude d'un Distillateur solaire, master, universite mohamed boudiaf - m'sila,2022.

- [18] What is solar cooking? One Earth Designs Inc. (n.d.). <http://www.oneearthdesigns.org/what-is-solar-cooking/>.
- [19] What is solar cooking? One Earth Designs Inc. (n.d.). <http://www.oneearthdesigns.org/what-is-solar-cooking/>.
- [20] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril (2001).
- [21] C.V. Thompson, Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects, J. Appl. Phys. Vol.58, 763, (1985).
- [22] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2007).
- [23] Safa Besra et Soumia Afif, Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse, Mémoire Master, Université d'Ouargla, 2017.
- [24] H.J. Frost, C.V. Thompson, Computer simulation of micro structural evolution in thin films, J. Elec. Mater. Vol.17, 447, (1988).
- [25] C.V. Thompson, Grain growth in thin films, Mater. Sci. Vol.20 245-268, (1990).
- [26] S. Andrieu, "Introduction aux couches minces et réseau". Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides-Brasov, (2003).
- [27] Y. Aoun, R. Meneceur, S. Benramache & B. Maaoui, Sprayed NiO-Doped p-Type Transparent ZnO Thin Films Suitable for Gas-Sensing Devices, ISSN 1063-7834, Physics of the Solid State, 2020
- [28] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril (2001).
- [29] Fazia Bouaraba , " Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) ", Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou , 2019.
- [30] S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering, Journal of materials science, 42 (2007) 5766-5772.
- [31] S. Perusin, Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
- [32] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, Nanoscale research letters, 10 (2015) 119.
- [33] S. Chen, T. Kuo, Y. Lin and H. Lin, Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films Thin Solid Films, 519 (2011) 4944–4947.
- [34] Mario Tului, propriétés optiques d'oxydes et de borures obtenus par projection plasma sous différentes pressions, Thèse de Doctorat, l'Université de Lille France, 2003.

- [35] Abderrezak Gharbi, Synthèse De Matériaux Nano-Composites Par Voie Solaire Et Leurs Applications Dans L'environnement, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2022.
- [36] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006,90, 1381–1392.
- [37] H. Benzarouk, Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar. Annaba (Algérie) 2008.
- [38] Francisco Anderson de Sousa Lima, Application of transition metal- oxide-based nanostructured thin films on third generation solar cells, Thèse de Doctorat, Universidade Federal do Ceará, (2015).
- [39] S. Le Pevedic, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (France), 2007.
- [40] J. D. Desai, S. K. Min, K. D. Jung, O. S. Joo, Applied Surface Science, 2006, 253, 1781.
- [41] Saâd Rahmane, thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Université Mohamed Kheider– Biskra, Algérie, (2008).
- [42] K.C. Sanal, Development of p-type transparent semiconducting oxides for thin film transistor applications, PhD thesis, cochin university of science and technology, (2014).
- [43] Berkani Oumaima, étude comparative de deux méthodes d'élaboration de couches minces : sol-gel et spray pyrolyse, master, Université larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi, 2020.
- [44] Said Benramache, Yacine Aoun, Spin Coating Method Fabricated Of In₂O₃ Thin Films, DOI: 10.2478/awutp-2019-0005
- [45] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, ENAM-0030 (2009).
- [46] Adem. Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt. Thèse de magistère, Université d'Oum El-Bouaghi, (2007).
- [47] M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, Appl. Phys. Lett. 87, 133103 (2005).
- [48] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters (2002).
- [49] Makhdjoug Sihem, Anseur Hassiba, Elaboration par «spray pyrolyse ultrasonique» et caractérisations optique et structurale de couches minces d'oxydes métalliques : oxydes de zinc et de fer utilisables en photocatalyse, Master, Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi ,2019.
- [50] BHIR Ahmed, HAMMOUYA Mouhcen,HAMOUGA Mohammed riad,SABAK Ziad, Synthèse et étude des couches mince de SnO₂ dope Ni et non dopé pour la méthode spray pyrolyse solaire, master, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued,2022.
- [51] Chouaieb ZAUCHE, Yacine AOUN, Said BENRAMACHE, Abdelouahab GAHTAR, Synthesis And Characterization Of Deposited Nio Thinfilms By Spray Pyrolysis Technique, DOI 10.2478/bsmm-2019-0015

- [52] Yacine AOUN, Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes, Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2016.
- [53] Yacine AOUN, Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes, Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2016.
- [54] L. Chinnappa, investigation of the effects of certain crucial process parameters on the solar cell related optical and electrical properties of doped tin oxide films fabricated using a low cost spray technique, PhD thesis, Bharathidasan University, 2012.
- [55] H.L. Chen, Y.M. Lu, W.S. Hwang, Effect of film thickness on structural and electrical properties of sputter-deposited nickel oxide films, Materials Transactions, 2005.
- [56] S.L. D. Kadam, studies on spray pyrolyzed cobalt oxide and nickel oxide thin films and their electrochromic properties, PhD thesis, Shivaji University, kolhapur, 2000.
- [57] B.Thangaraja, Thin Solid Films, (2002).
- [58] <https://www.econo-ecolo.org/fours-solaires/>
- [59] <http://www-irem.univ-fcomte.fr/pages/fr/menu2562/ressources-en-ligne/groupe-math-phys-13511.html>.
- [60] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0a/Four-solaire-odeillo-02.jpg>.
- [61] <https://www.univ-orleans.fr/fr/gremi/mesure-de-resistivite-4-pointes>.
- [62] BARIR Rafia, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- [63] Abdelbaki Nid, Lilia Zighed, Yacine Aoun, Bedreddine Maaoui , Synthesis and Characterization of Al-doped NiO Nanostructured Thin Films Elaborated by Solar Spray Pyrolysis Technique, for Photovoltaic Cells, doi: 10.20944/preprints202111.0572.v1.
- [64] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Thèse de Master, Université de Annaba (Algérie), (2008).
- [65] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A. 65, K 131, 1981.
- [66] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat en science, Université Mohamed Khider– Biskra (Algérie), 2012.
- [67] TOUATI Mohamed, Synthèse et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Manganèse Mn₂O₃ par le Procédé Sol-gel (Dip-coating), Master, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2018.
- [68] DJELLOUL Abdelkader, Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques d'Oran Mohamed Boudiaf, 2017 .
- [69] F. Bouabida, Variation des propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO sous l'effet du temps de dépôts, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi.Tébessa (Algérie), 2013.

- [70] Abdelbaki NID, kamal TOUATI HAMAD, Riadh FAR, L'effet de la molarité de nickel sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse alimentée par énergie solaire, Master, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, 2019.
- [71] Y. Aoun, Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes, Thèse de Docteur, Université Mohamed khider-Biskra, (2016).
- [72] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (Algérie), 2016.
- [73] B. Cullity and S. Stock, Principles of X-Ray Diffraction, AddisonWesley, Mass, USA, 1978.
- [74] D. P. Padiyan, A. Marikani, and K. R. Murali, Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films, Materials Chemistry and Physics, vol. 78, no. 1, pp. 51–58, 2003.
- [75] Aoun, Yacine, Benhaoua, Boubaker, Gasmi, Brahim, Benramache, Said, Study the structural, optical and electrical properties of sprayed Zinc oxide (ZnO) thin films before and after annealing temperature, Main Group Chemistry, vol. 14, no. 1, pp. 27-33, 2015.
- [76] R. Y. Mohammed, S. Abduol, and A. M. Mousa, Correlation between optical and structural properties of chemically deposited cds thin films, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, vol. 11, pp. 146–158, 2014.
- [77] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi and M. A. Saeed, 'Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications', Journal of Nano- and Electronic Physics, Vol. 11, N°. 06, pp. 6001-1 – 6001-5, 2019.
- [78] Said Benramache, Yacine Aoun, Said Lakel, Boubaker Benhaoua & Chahrazed Torchi, The calculate of optical gap energy and urbach energy of Ni_{1-x}CoxO thin films, Published: 12 Jan2019.
- [79] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique, Nature & Technologie, 06 (2012) : 25 -27.

Résumé :

Ce travail a pour objectif d'utiliser l'énergie solaire pour produire des couches minces de NiO en utilisant la technique du spray pyrolyse solaire. L'effet du dopage en cuivre sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces a ensuite été étudié. Le composé $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ a été utilisé comme source de nickel, et les couches minces ont été déposées sur des substrats en verre avec différentes concentrations de cuivre (0, 0.5, 1.5, 3 et 6%).

Cette étude a utilisé la diffraction des rayons X pour examiner les propriétés structurales des films minces, la spectroscopie des rayons ultraviolets et visibles pour étudier les propriétés optiques, ainsi que la méthode des quatre pointes pour mesurer les propriétés électriques. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que les échantillons cristallisent dans une structure cubique, avec une orientation privilégiée des cristaux dans la direction (111).

L'analyse UV-Visible a montré une transmission moyenne acceptable, d'environ 27 à 54 %. L'ajout de cuivre avec une concentration de 0.5% a amélioré la stœchiométrie de la couche en augmentant la bande interdite optique et en réduisant l'énergie d'Ur Bach. La conductivité électrique mesurée des films a été influencée par le taux de dopage en cuivre, avec une meilleure conductivité pour un dopage de 6% en cuivre.

Mots clés : L'énergie solaire – oxyde Nickel - Spray pyrolyse - couches minces – dopage en Cu - four solaire- diffraction des rayons X - UV visible - Energie d'Ur Bach - gap optique (EG) - Méthode des quatre pointes - conductivité électrique.

Abstract :

This work focused on utilizing solar energy through the technique of solar pyrolysis spray to produce thin layers of NiO. The study further explored the impact of copper doping on the structural, optical, and electrical properties of these thin films. Nickel nitrate hexahydrate $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ was used as the nickel source, and the films were deposited on glass substrates with varying concentrations of copper (0, 0.5, 1.5, 3, and 6%).

To analyze the structural properties of the thin films, X-ray diffraction was employed, while ultraviolet-visible spectroscopy was utilized to examine the Optical properties. The electrical properties were evaluated using the four-point method. X-ray diffraction analysis revealed that the samples exhibited a crystalline structure, crystallizing in a cubic form with a preferred orientation along the (111) direction.

The UV-Visible analysis indicated an acceptable average transmission ranging from 27% to 54%. The addition of 0.5% copper improved the stoichiometry of the layer by increasing the optical band gap and reducing the Ur Bach energy. The electrical conductivity of the films was found to be influenced by the rate of copper doping, with higher conductivity observed at a 6% copper doping level.

Key words: Solar energy - Nickel oxide - Pyrolysis spray - Thin films - Copper doping - Solar furnace - X-ray diffraction - UV visible - Auerbach energy - Optical gap (EG) - Four point method - Electrical conductivity.

الملخص:

ركز هذا العمل على استخدام الطاقة الشمسية من خلال تقنية رش الانحلال الحراري الشمسي لإنتاج طبقات رقيقة من NiO. استكشفت الدراسة أيضًا تأثير تعاطي المنشطات النحاسية على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لهذه الأغشية الرقيقة. تم استخدام سداسي هيدرات نترات النيكل ($(\text{Ni}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) كمصدر للنيلك ، وتم ترسيب الأغشية على ركائز زجاجية بتركيزات متفاوتة من النحاس (0 ، 0.5 ، 1.5 ، 3 ، 6%).

لتحليل الخصائص الهيكلية للأغشية الرقيقة ، تم استخدام حيود الأشعة السينية ، بينما تم استخدام التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي لفحص الخصائص البصرية. تم تقييم الخواص الكهربائية باستخدام طريقة النقاط الأربع. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية أن العينات أظهرت بنية بلورية ، تتبلور في شكل مكعب مع اتجاه مفضل على طول الاتجاه (111).

أشار تحليل الأشعة فوق البنفسجية المرئية إلى أن متوسط انتقال مقبول يتراوح من 27% إلى 54%. أدت إضافة 0.5% من النحاس إلى تحسين القياس المتكافئ للطبقة عن طريق زيادة فجوة النطاق البصري و تقليل طاقة Ur Bach. تم العثور على أن التوصيل الكهربائي للأغشية يتأثر بمعدل تعاطي المنشطات النحاسي، مع ملاحظة موصلية أعلى عند مستوى المنشطات النحاسية بنسبة 6%.

الكلمات المفتاحية: الطاقة الشمسية - أكسيد النيكل - رذاذ الانحلال الحراري - الطبقات الرقيقة - منشطات النحاس - الفرن الشمسي - حيود الأشعة السينية - الأشعة فوق البنفسجية المرئية - طاقة أورباخ - الفجوة الضوئية (EG) - طريقة النقاط الأربع - التوصيل الكهربائي.