



EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DES COUCHES MINCES DE NiO

Amel HAICHOOR*, Nasr-Eddine HAMDADOU
Laboratoire de Micro et de Nanophysique (LaMiN), ENP Oran Maurice Audin, BP
1523 El Mnaouer, 3100 Oran
*haichour_amel@hotmail.fr

Reçu le : 11/06/2017

Accepté le : 04/09/2017

Résumé

Des couches minces de monoxyde de Nickel ont été élaborées par la technique de pulvérisation chimique en phase liquide dite (spray pyrolysis) à partir d'une solution aqueuse de chlorure de nickel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ d'une concentration de 0.1M. Le dépôt a été effectué sur des substrats en verre portés à une température de 350°C ensuite ces couches minces ont subi un traitement thermique à différentes températures (400°C, 450°C, 500°C) pendant 2 heures.

Dans le présent travail, on étudie l'effet de la température du traitement thermique sur les propriétés structurales et optiques des couches minces élaborées, qui ont été étudiées par la diffraction des rayons X (DRX) et par un spectrophotomètre avec une gamme de longueur d'onde variant de 190 à 1100 nm.

Les résultats obtenus montrent que les couches minces élaborées de NiO cristallisent dans la structure cubique à faces centrées où on obtient un grand nombre de pics de diffraction à 400°C. Le taux d'absorbance est plus élevé à 400°C contrairement à la transmittance ou le taux le moins élevé est à 400°C.

Mots clés: Oxyde de Nickel / Couche Mince / Spray Pyrolysis / DRX / Spectrophotométrie.

Abstract

Nickel Oxide (NiO) thin films were prepared by spray pyrolysis technique. They have been deposited using 0.1M aqueous solution of nickel chloride $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ onto microscopic glass substrates, to temperature of 350°C. The film depositions are annealed at various temperatures from 400°C to 500°C in 50°C step during 2 hours.

In this work, we study the effect of annealing temperatures on structural and optical proprieties of NiO thin films. The X-ray diffraction study reveals that the films polycrystalline with cubic structure, the best XRD patterns are at 400°C.

The optical proprieties of NiO films were studied using UV-Vis spectrophotometer in the spectral rang 190 - 1100 nm. It is found that the lowest rate of optical transmittance was at 400°C.

Keywords : Thin film / DRX / Nickel Oxide / Spectrophotometry / Spray Pyrolysis.

Nomenclature

Symboles :

A absorbance, u.a

a paramètre de maille, Å

D taille des cristallites, nm

T transmittance, %

K constante

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Lettres grecques :

θ angle de diffraction, deg

λ longueur d'onde, nm

β Élargissement réel de la raie de diffraction, deg

Indices / Exposants :

h k l indices de miller

1. Introduction :

Le monoxyde de nickel NiO, appartient aux oxydes transparents conducteurs (OTC), il possède une large bande interdite qui varie entre 3.6eV et 4eV [1]. Le composé NiO cristallise dans la structure cubique à face centrée [2], sa haute résistivité électrique qui est de l'ordre de $10^3 \Omega \text{cm}$ à température ambiante [3] ainsi que le fait qu'il soit antiferromagnétique [2] lui permettent d'être intégré dans

diverses applications tel que :

Les cellules photovoltaïques [4], les capteurs de gaz [5], dispositifs d'affichages électro chrome [6], diodes électroluminescentes organiques [7], électrodes de pile à combustible [8].

Les couches minces d'oxyde de nickel ont été élaborées par différentes méthodes telles que : la pulvérisation cathodique [9], spray pyrolysis [10], sol-gel.... [11], etc.

Dans ce travail nous avons opté pour la méthode de pulvérisation chimique en phase liquide (spray pyrolysis) pour son efficacité et la facilité de sa mise en œuvre ou elle permet de contrôler la température du dépôt, le débit de pulvérisation et l'épaisseur de la couche mince, où nous étudions l'effet de la température sur les propriétés structurales et optiques sur les couches minces élaborées.

2. Méthodes expérimentales :

Les couches minces d'oxyde de Nickel NiO ont été élaborées sur des substrats en verres nettoyés préalablement par rinçage à acétone et éthanol pour éliminer les traces de graisse, ensuite par bain à ultrasons pour éliminer les traces de poussières microscopiques. Le dépôt des couches minces a été effectué par un dispositif spray pyrolysis de marque HOLMARC Model HO-TH-04 à une température de substrat de 350°C.

La préparation de la solution, le chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été utilisé comme précurseur dilué dans de l'eau déionisée, la concentration de la solution est de 0.1M. Pour un dépôt uniforme de la couche mince nous avons pulvérisé la solution sur des

substrats portés à une température de 350°C pendant 10 minutes avec un débit de 200 µl/min, le contact de la solution avec les substrats lui permet de réagir produisant des couches minces de NiO selon la réaction chimique suivante :



Après refroidissement des substrats, nous avons procédé à un traitement thermique à différentes températures 400°C, 450°C et 500°C pendant 2 heures dans un four tubulaire programmable de marque MAGMA THERM Series MTTF.

L'analyse structurale des couches minces élaborées a été effectuée par un diffractomètre de marque BRUKER D8 avec Cu K α 1 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). La caractérisation optique a été établie à l'aide d'un spectrophotomètre de marque SPECORD 210 Plus, avec une gamme de longueur d'onde variant de 190 à 1100 nm.

3. Résultats et discussions :

3.1 Caractérisation structurale :

L'étude structurale des couches minces de NiO a été effectuée par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de type BRUKER D8 avec Cu K α 1 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction obtenus pour différentes températures sont présentés par la figure 1 :

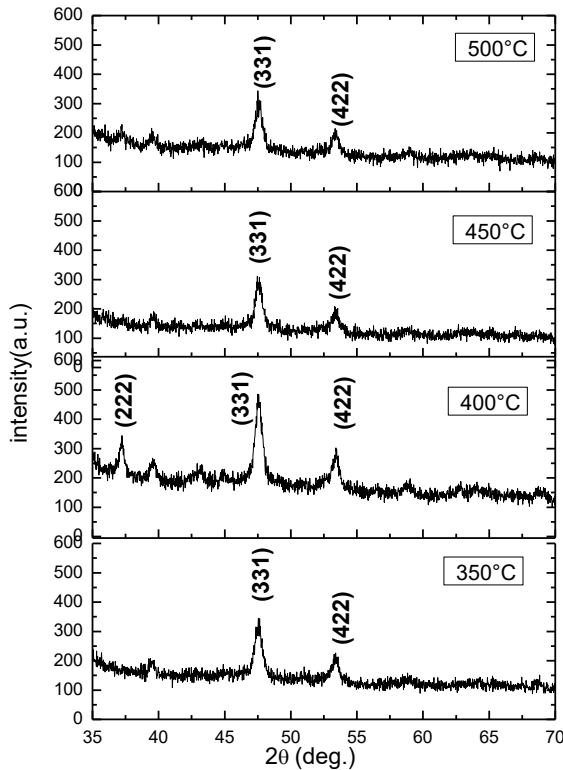


Figure 1. Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de NiO, obtenus après des traitements thermiques de 400°C, 450°C et 500°C pendant 2 heures.

Les pics de diffraction des rayons X des couches de NiO pour les différentes températures (400°C, 450°C et 500°C) ont été identifiés à l'aide de la fiche JCPDS N°89-5881, elles sont poly cristallines et cristallisent dans la structure cubique et une maille élémentaire à faces centrées avec un paramètre de maille $a = 8.353\text{\AA}$.

D'après les diagrammes de diffraction, on observe que le diagramme de la température à 400°C concorde le plus avec la fiche

JCPDS N°89-5881 il présente 3 pics de diffraction avec les orientations (222), (331), (422) au lieu de deux pics pour les autres températures (331) et (422).

Les valeurs des paramètres de maille déduites par les pics de diffraction sont calculées par l'équation.1 où la moyenne donne un paramètre de maille $a = 8.36 \text{ \AA}$ ce qui concorde avec la valeur donnée par la fiche JCPDS.

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

La mesure de la largeur de la mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains, en utilisant la formule de Scherrer [12] La taille de grains varie entre 31nm à 57nm :

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Lorsque β est pris a mis hauteur de la raie de diffraction, la constante $K = 0.9$.

La valeur de la longueur de la raie β est calculée à l'aide de la formule de Warren [13] :

$$\beta^2 = B^2 + b^2 \quad (3)$$

Avec : B : élargissement expérimental dont la valeur est donnée directement par le logiciel de traitement de données interfacé au diffractomètre.

b : élargissement instrumental qui est égale a 0.16° .

Le tableau 1 montre les valeurs des paramètres structuraux des couches minces de NiO obtenues après un traitement thermique pour différentes températures :

Temperature (°C)	2θ (deg.)	hkl	$d_{(hkl)}$ (Å)	a (Å)	β (deg.)	D (nm)
350	47.547	331	1.910	8.329	0.133	31
	53.357	422	1.715	8.401	0.382	
400	37.196	222	2.415	8.365	0.133	36
	47.573	331	1.909	8.321	0.507	
	53.425	422	1.713	8.391	0.155	
450	47.581	331	1.909	8.329	0.039	32
	53.396	422	1.714	8.401	0.424	
500	47.695	331	1.908	8.308	0.094	57
	53.387	422	1.714	8.401	0.424	

Tableau 1. Paramètres structuraux des couches minces de NiO, obtenues après un traitement thermique à différentes températures.

3.2. Caractérisation optique :

Afin d'étudier les propriétés optiques de nos couches minces de NiO nous avons procédé à la mesure de la transmittance T et de l'absorbance A par un spectrophotomètre de marque SPECORD 210 Plus, avec λ variant entre 190–1100 nm, nous avons tracé la variation de l'absorbance A et de la transmittance T en fonction de la longueur d'onde λ sur les figures 2 et 3 respectivement :

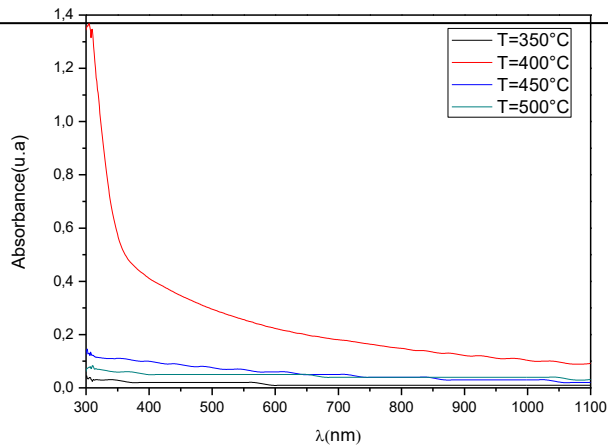


Figure 2. Spectres de l'absorbance des couches minces de NiO, obtenus après un traitement thermique de (400°C, 450°C et 500°C).

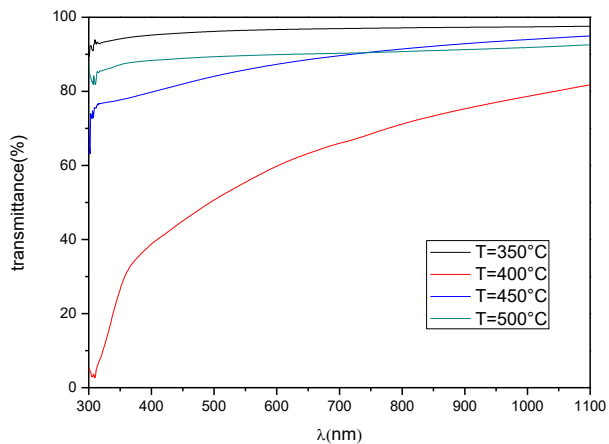


Figure 3. Spectres de la transmittance T (%) des couches minces de NiO, obtenus après un traitement thermique de (400°C, 450°C et 500°C).

La figure 2 montre les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures (350°C, 400°C, 450°C, 500°C). On remarque qu'à 400°C l'absorbance est plus élevée par rapport aux autres températures, et que

l'absorbance est inversement proportionnelle à la longueur d'onde d'où elle diminue quand la longueur d'onde augmente.

Il y a une forte diminution de l'absorbance dans l'intervalle (300 nm-380 nm) qui va de 1.4 u.a. 0.4 u.a. et une diminution moyenne dans l'intervalle (380 nm-1100 nm) qui va de 0.4 u.a. à 0.1 u.a.

Concernant la variation de la transmittance figure 3 on remarque qu'il y a une augmentation de la transmittance avec l'augmentation de la longueur d'onde pour toutes les températures, d'où on remarque qu'à 350°C nous avons le taux de transmittance le plus élevé qui atteint 98% et à 400°C donne le taux de transmittance le moins élevé avec un taux de 82%.

4. Conclusion :

Des couches minces d'oxyde de nickel ont été préparées par la technique de pulvérisation chimique en phase liquide (spray pyrolysis) sur des substrats en verres portés à une température de 350°C à base de chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ensuite ils ont subi un traitement thermique à diverses températures (400°C, 450°C et 500°C)

La caractérisation structurale des couches minces obtenues par la diffraction des rayons X (DRX) a révélé qu'elles cristallisent dans la structure cubique à faces centrées et à 400°C il y a plus de pics par rapport aux autres températures, la taille de grains varie entre 31 nm à 57nm.

L'analyse spectrophotométrie à montrer que la transmittance augmente avec l'augmentation de la longueur d'onde, elle atteint la valeur de 82% pour les couches minces de 400°C et un taux de 98% pour les couches minces à 350°C, ce qui permet d'envisager

l'intégration des couches minces de NiO dans les divers applications optoélectroniques tel que les cellules photovoltaïques.

5. Références :

- [1] Boschloo G, Hegfeldet A, J PhysChem B 2001;105:3039-44.
- [2] NS.Das, B.Saha, R.Hapa, GC.Das, K.Chatropadhayag ,*physics E*,2010,1377-1382.
- [3] Alder D, Feinleib J. Phys Rev B 1970, 2:3112-34.
- [4] J.F.Wager ,transparent electronics, science 300, 2003,1245-1246.
- [5] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, W. Wlodarski (2009).Thin Solid Films.517,2775-2780.
- [6] K.S. Ahn, Y.C. Nah, Y.E. Sung, Applied Surface Science 199 (2002) 259.
- [7] S.W. Park, J.M. Choi, E. Kim and S. Im.(2005).Applied Surface Science. 244,439.
- [8] X. Chen, N.J. Wu, L. Smith, A. Ignatiev, Appleid Physical Letters 84 (2004) 2700.
- [9] Y.Zaho, DH.Gu, Y.Geng, FX.Gan, matter SciEng B 135,2006,125-128.
- [10] BA.Reguig, A.Khelil, L.Cattin, M.Morsli, JC.Bernede, Appl Surf Sci,253,2007,4330-4334.
- [11]YR.Park, KJ.Kim, J.cryst. Growth, 258,2003,380-384.
- [12]P.Sherrer, GottingNachrichten 2,98,1981.
- [13]B.E.Warren, X-ray diffraction mrthods. A discussion of the theory of various methods of obtaining crystal diffraction patterns, J.Appl.Phys,12(1941)p 375.