



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat

Option : Chimie analytique et environnement

***Synthèse et déposition d'une matrice de
composés inorganiques à base de métaux de
transition et étude de leurs propriétés***

Presenté par: Mme. MAMINE Hadjer

Devant le jury composé de :

Mr. Liacha Messaoud	Président	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. Bouhedja Yacine	Rapporteur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
M ^f . Rebbani Nacer	Rapporteur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
M ^{me} . Berredjem Yamina	Examineur	Professeur	Université de Souk Ahras
M ^{me} . Benredjem Zahia	Examineur	MCA	Université Badji Mokhtar-Annaba
M ^f . Boubekri Hani	Examineur	MCA	ENSET Skikda

Dédicace

A mes chères parents

A mon mari et mon petit bébé,

A mes chères frères et sœur,

A mes amies,

*A tous ceux que j'aime, et à tous ceux que
j'estime.*

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire traitement des eaux et valorisation des déchets industriels du département de chimie de l'université de Annaba, sous la direction de Monsieur **BOUHEDJA Yacine Abdelkader** Professeur à l'université d'Annaba. Je lui exprime toutes mes reconnaissances, pour m'avoir soutenue offert le meilleur encadrement de thèse, et pour la confiance qu'il m'accordée tout au long de ma thèse, Pour moi, il n'est pas seulement un encadreur, mais aussi un père.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon co-encadrant, Monsieur **REBBANI Nacer** Professeur à l'université d'Annaba pour l'aide qu'il ma apportée au cours de ce travail. Je le remercie, en particulier, pour sa disponibilité et sa sympathie.*

*J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le professeur **LIACHA Messaoud** pour avoir amiablement accepté d'assurer la présidence du jury de thèse.*

Mes respectueux remerciements sont aussi aux membres du jury de thèse:

- ❖ *Madame le professeur **BERREDJEM Yamina***
- ❖ *Madame le Docteur **BENREDJEM Zahia***
- ❖ *Monsieur le Docteur **BOUBEKRI Hani***

Pour avoir pris de temps de lire ce manuscrit et juger mon travail.

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **BENDJEFFAL Hacene**, Docteur à l'école supérieure d'enseignement technologique de **SKIKDA**, pour son aide et pour ses encouragements, je lui exprime ici toute ma gratitude.*

J'adresse mes plus vifs et sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de caractérisations de l'école supérieure des mines et métallurgie de Annaba pour leur grande disponibilité pour la réalisation des analyses par microscopie électronique à balayage.

*J'adresse mes plus vifs et sincères remerciements à tous les chercheurs du groupe 6 (Molécules et Matériaux Commutables) de l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB), et particulièrement au **Dr. Guillaume CHASTANET**, pour leur grande disponibilité, leur gentillesse et pour m'avoir permis de réaliser tous les spectre DRX.*

ملخص

تدخل هذه الدراسة في إطار تحضير مجموعة من الطبقات الرقيقة المكونة من مواد هجينة (عضوية-معدنية) مرسبة على دعائم صلبة (22*22 مم). حيث يتمحور عملنا هذا حول دراسة ترسيب معقدات النيكل و الكوبالت ثنائي التكافؤ مع 8 هيدروكسيكينولين و ثنائي البيريدين على شكل طبقات رقيقة متوضعة على سطح صفائح زجاجية بإستعمال طريقتي الحوض الكيميائي و السيلار ، أجريت تجارب الترسيب تحت تأثير عدة عوامل فيزيوكيميائية نذكر من بينها : الستيكوميترية (1;1) (1;2) (1;3) ، درجة الحموضة (pH=6,1) ، درجة الحرارة (20-50 درجة مئوية) و عامل الوقت (10-60 دقيقة) بالنسبة لطريقة الحوض الكيميائي، أما بالنسبة لطريقة السيلار فقد قنا بدراسة تأثير تركيز المواد المتفاعلة (10^{-3} ، 10^{-2} ، 10^{-1} مولاري) ، درجة الحرارة (20 - 50 درجة مئوية) ، عدد دورات الغمس و السحب (30 ، 60 و 120 دورة) بالإضافة إلى طبيعة الشوارد المضادة $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$ و $[Ag(CN)_2]^{-}$. تمت معاينة و دراسة خصائص الطبقات المرسبة بإستعمال عدة طرق تحليلية (مطيافية المجال الفوق بنفسجي والمرئي ، مطيافية المجال تحت الحمراء، جهاز قياس السمك الدقيق ، المجهر الإلكتروني ، المجهر الضوئي و الأشعة السينية). دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية للطبقات المتحصل عليها أظهرت أن معقدات النيكل و الكوبالت تتميز بإمتصاصية عالية للأشعة الفوق بنفسجية والتي ترجع للإنتقالات الإلكترونية $\pi-\pi^*$ و $n-\pi^*$ بين HOMO و LUMO مع طاقة فجوة محصورة بين 3.0 و 4.6 إلكترون فولط.

الكلمات المفتاحية: النيكل الثنائي ; الكوبالت الثنائي ; طبقات رقيقة ; الحوض الكيميائي ; السيلار، خصائص ضوئية و كهربائية.

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le but d'élaborer des couches minces à base des matériaux inorganique hybride déposées sur des supports solides. Les deux méthodes CBD et SILAR ont été utilisée comme techniques de déposition des complexes de Nickel (II) et Cobalt (II) sur des lames en verre (22 x 22 mm), en utilisant la 8-hydroxyquinoléine et la 2,2-bipyridine comme ligands. Les expériences de la déposition ont été réalisées sous l'influence de certains paramètres à savoir le pH (1- 6), la stœchiométrie (1 :1- 1 :3), la température des précurseurs (20- 50°C) et le temps d'immersion (10- 60 min) pour la méthode CBD, et le nombre de cycles (30, 60 et 120 cycles), la température (20°-50°C), la concentration du précurseur (10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M) ainsi que la nature du contre anion ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ et $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$) pour la méthode SILAR. Les couches déposées ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyse tel que (UV-Vis, FTIR, MEB, microscope Optique et DRX). L'étude des propriétés optiques et électriques des couches minces obtenues montre que les complexes de Ni(II) et Co(II) ont une forte absorbance dans la zone UV correspondant aux transitions électroniques π - π^* ou n - π^* entre le HOMO et le LUMO avec une énergie de gap dans la gamme 3.0 et 4.6 eV permettant de les classer comme semi-conducteurs.

Mots clés : Ni(II); Co(II); CBD; SILAR; couches minces ; propriétés optiques et électriques.

Abstract

The objective of this study was the deposition of thin films of Cobalt (II) and Nickel (II) complexes onto glass substrates (22 x 22 mm) by the (CBD) and (SILAR) methods using the 8-hydroxyquinoléine and the 2,2-bipyridine. The deposition experiments were carried out under the effect of some physicochemical factors such as solution temperature (20°C -50°C), medium pH (1-6), metal: ligand molar stoichiometric ratio (1:1-1:3), and immersion time (in the range 10-60 min) for CBD technique and dipping cycle's numbers (30, 60 and 120 dipping cycles), temperature (20°C- 50°C), precursor's concentration (10^{-1} M , 10^{-2} M and 10^{-3} M), and the nature of the counter-anions ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$) for SILAR technique. The obtained thin films were characterized using many analytical methods (UV-Vis spectrophotometry, infrared spectrophotometry, optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction). The study of the optical and electrical properties of the obtained thin films showed that the complexes of Ni (II) and Co (II) have strong absorbance in UV range corresponding to a π - π^* or n - π^* electronic transition between the HOMO and the LUMO with a gap's energy in the range 3.0 - 4.6 eV. In the light of the optical measurements, Ni (II) and Co (II) complexes can be considered as semiconductors.

Key words: Ni(II); Co(II); CBD; SILAR; thin films; optical and electrical properties.

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau.III.1	Conditions optimales de déposition des complexes de [Ni(8-HQ) ₂] et [Co(8-HQ) ₂].	58
Tableau.III.2	Coefficient d'absorption α et énergie de gap E_g des complexes de [Ni(8-HQ) ₂] et [Co(8-HQ) ₂].	68
Tableau.III.3	Conductivité, résistivité et énergie d'activation des complexes de [Ni(8-HQ) ₂ (H ₂ O) ₂] et [Co(8-HQ) ₂ (H ₂ O) ₂].	71
Tableau.IV.1	Conditions optimales de déposition des complexes de [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] et [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	81
Tableau.IV.2	Conditions optimales de déposition des complexes de [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] et [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	86
Tableau.IV.3	Coefficient d'absorption α et énergie de gap des complexes de [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] et [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	95
Tableau.IV.4	Coefficient d'absorption α et énergie de gap des complexes de [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] et [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	99
Tableau.IV.5	Conductivités, résistivités et énergies d'activation des complexes de [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] et [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	100
Tableau.IV.6	Conductivités, résistivités et énergies d'activation des complexes de [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] et [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	101
Tableau.An.1	Masses des couches minces déposées pour le complexe de [Ni(8-HQ) ₂] aux les différents conditions.	121
Tableau.An.2	Masses des couches minces déposées pour le complexes de [Co(8-HQ) ₂] aux les différents conditions.	110
Tableau.An.3	Masses des couches minces déposées pour les complexes de Ni(II) et Co(II) avec la 2,2-Bipyridine à différentes concentrations.	111
Tableau.An.4	Masses des couches minces déposées pour les complexes de Ni(II) et Co(II) avec la 2,2-Bipyridine à différents nombres de cycles.	112
Tableau.An.5	Masses des couches minces déposées pour les complexes de Ni(II) et Co(II) avec la 2,2-Bipyridine à différentes températures.	113

Liste des schémas

Schéma	Titre	Page
Schéma.I.01	Polymérisation du propylène en présence des catalyseurs de Ziegler-Natta.	08
Schéma.I.02	Synthèse de la bis-(pyrazol-1-yl) pyridine (Jameson, 1991).	08
Schéma.I.03	Adsorption des complexes Ni(II) et Co(II) avec la pyridyl-azorésorcinol sur du Kaolin (H. Bendjefal, 2009).	10
Schéma.I.04	Synthèse de la 8-Hydroxyquinoléine.	14
Schéma.I.05	Mécanisme de coordination de l'éthylène diamine avec le Cobalt(III).	17
Schéma.III.1	Mécanisme d'activation de la surface du substrat en verre.	51
Schéma.IV.1	Mécanisme de formation des complexes $[M(bpy)_3]^{+2}$ (M : Co(II) , Ni(II)).	75
Schéma.IV.2	Étapes de formation de couches minces des complexes de $[Ni(bpy)_3(Ag(CN)_2)_2]$ et $[Ni(bpy)_3Fe(CN)_5NO]$ par la méthode SILAR.	76

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Figure.I.01	Complexes métalliques de A- $\text{Co}(\text{phen})_3^{+2}$ B- $\text{Ni}(8\text{-HQ})_2$.	06
Figure.I.02	Structure cristallographique du Bleu de Prusse (H.J. Buser, 1977).	07
Figure.I.03	Spectres d'absorption d'un complexe à base de Cu(III) sous forme de couche mince et en solution (B. Bräuer 2006).	09
Figure.I.04	Spectres d'absorbance de couches minces à base de Co(II)-8-hydroxyquinolate (M.E. Mahmoud, 2009).	10
Figure.I.05	Technique SILAR « successive ionic layer adsorption and reaction » (H. Bendjeffal, 2016).	11
Figure.I.06	Mécanisme de formation des complexes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ à la surface des fibres traitées par des agents chélateurs (H. Bendjeffal, 2018).	11
Figure.I.07	Ligand chélate dans un complexe.	12
Figure.I.08	Exemples de ligands azotés.	13
Figure.I.09	Structure de la 8-Hydroxyquinoléine.	14
Figure.I.10	Structure de la 2,2'-bipyridine.	14
Figure.I.11	Complexe de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{+2}$.	15
Figure.I.12	Diagramme énergétique d'un complexe sous influence d'un champ octaédrique.	17
Figure.I.13	Levée de dégénérescence et configuration électronique des états HS et BS dans le cas d'un complexe octaédrique.	21
Figure.I.14	Différents types de transition de spin possibles :(a) graduelle ; (b) abrupte ; (c) avec hystérésis.	22
Figure.I.15	Quantification de l'énergie d'une molécule.	23
Figure.I.16	Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples.	24
Figure.I.17	Transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'aniline (une amine primaire).	24
Figure.I.18	Transitions les plus rencontrées dans les composés organiques simples.	25
Figure.I.19	Diagramme énergétique des conducteurs, semi-conducteurs ou isolants.	26
Figure.I.20	Diagramme énergétique des orbitales moléculaires des complexes.	26

Figure.II.01	Dimensions d'une couche déposée.	32
Figure.II.02	Fabrication des premiers miroirs d'argent à partir de la réduction du nitrate d'argent en solution par bain chimique (CBD) (Liebig,1835).	33
Figure.II.03	Spectre d'absorbance et image de MEB d'une couche mince à base de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (M. Zeggar, 2017).	34
Figure.II.04	Schéma descriptive de l'auto-assemblage moléculaire.	37
Figure.II.05	Schéma descriptive de la déposition par spin-coating.	37
Figure.II.06	Déposition des monocouches de Langmuir Blodgett.	38
Figure.II.07	Différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement.	38
Figure.II.08	Schéma synoptique d'un équipement de déposition par spray pyrolyse.	39
Figure.II.09	Montage de déposition par bain chimique (CBD).	40
Figure.II.10	Etapes de formation d'une couche mince par la méthode SILAR.	41
Figure.II.11	Activation chimique de la surface du substrat.	41
Figure.II.12	Adsorption du précurseur cationique.	42
Figure.II.13	Réaction des anions avec les cations pré-adsorbés sur la surface du substrat.	42
Figure.II.14	Rinçage de couches obtenues.	42
Figure.II.15	Principe de la caractérisation par un spectrophotomètre UV-Vis.	43
Figure.II.16	Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre Dektak.	44
Figure.II.17	Schéma optique d'un spectrophotomètre infrarouge.	44
Figure.II.18	Caractérisation des couches minces par microscope optique et électronique.	45
Figure.II.19	Principe de la caractérisation des couches minces par DRX.	46
Figure.III.1	Méthode de nettoyage des substrats.	51
Figure.III.2	Étapes de formation d'une couche mince des complexes par bain chimique.	52
Figure.III.3	Influence du pH sur la déposition du complexe de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$ ($T^\circ = 20^\circ\text{C}$ et 20 min d'immersion).	53
Figure.III.4	Influence du pH sur la déposition du complexe de $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$ ($T^\circ = 20^\circ\text{C}$ et 20 min d'immersion).	53
Figure.III.5	Influence de la stœchiométrie sur la déposition du complexe de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$ (pH= 5, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$ et 20 min d'immersion).	54
Figure.III.6	Influence de la stœchiométrie sur la déposition du complexe de $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$ (pH= 5, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$ et 20 min d'immersion).	55

Figure.III.7	Influence du temps sur la déposition du complexe de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2]$ ($\text{pH}= 5$, M/R (1 :2) et $\text{T}^\circ = 20^\circ\text{C}$).	56
Figure.III.8	Influence du temps sur la déposition du complexe de $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$ ($\text{pH}= 5$, M/R (1 :2) et $\text{T}^\circ = 20^\circ\text{C}$).	56
Figure.III.9	Influence de la température sur la déposition du complexe de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2]$ (M/R (1 :2), $\text{pH}= 5$ et 30 min d'immersion).	57
Figure.III.10	Influence de la température sur la déposition du complexe de $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$ (M/R (1 :2), $\text{pH}= 5$ et 30 min d'immersion).	58
Figure.III.11	Spectres FTIR obtenus pour les complexes A : $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2]$, B : $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$, déposés à $\text{T}^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} =5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.	59
Figure.III.12	Microscopie électronique et microscopie optique des couches minces, A : $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$, B : $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$, déposés à $\text{T}^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} =5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.	60
Figure.III.13	Diffractogrammes des composés de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ déposés à $\text{T}^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} =5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.	61
Figure.III.14	Résultat de l'affinement Rietveld pour le composé $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Diagramme expérimental (croix noires), diagramme calculé (ligne continue rouge), positions des pics de Bragg (lignes verticales bleue) et différence entre les diagrammes calculé et expérimental (ligne continue verte). Facteurs de qualité obtenus : $R =0,062$, $wR = 0,090$, $R_p = 8,2$ et $wRp = 0,116$.	62
Figure.III.15	Structure moléculaire des complexes $[\text{M}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ où $\text{M} = \text{Ni}$ ou Co .	63
Figure.III.16	Spectres de transmittance de la couche mince de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ déposée à $\text{T}^\circ= 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} =5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.	65
Figure.III.17	Spectres de transmittance de la couche mince de $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ déposée à $\text{T}^\circ= 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} =5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.	65
Figure.III.18	Variation du coefficient d'absorption α , en fonction de l'énergie photonique A : $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ B : $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.	67
Figure.III.19	Détermination de l'énergie de gap E_g des complexes de A : $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ B : $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.	67
Figure.III.20	Dispositif de mesure électrique par la technique des quatre pointes.	69
Figure.III.21	Variation de la résistivité du $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ en fonction de la température.	70
Figure.III.22	Variation de la résistivité du $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ en fonction de la température.	71
Figure.IV.01	Spectres d'absorption à différentes concentrations de A : $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, B : $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$; C : Evolution de l'épaisseur des couches déposées à $\text{T}^\circ = 20^\circ\text{C}$, $n_{\text{cycles}} = 120$.	77

Figure.IV.02	Spectres d'absorption en fonction du nombre de cycles: A: [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂], C: Evolution de l'épaisseur des couches déposées à T° = 20°C, C = 10 ⁻² M.	79
Figure.IV.03	Spectres d'absorption à différentes températures: A: [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂]; C: Evolution de l'épaisseur des couches déposées à C = 10 ⁻² M, n _{cycles} = 120.	80
Figure.IV.04	Spectres d'absorption à différentes concentrations: A: [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂]; C: Evolution de l'épaisseur des couches déposées à T° = 20° C, n _{cycles} = 120.	82
Figure.IV.05	Spectres d'absorption en fonction du nombre de cycles A: [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂] C: Évolution de l'épaisseur des couches des couches déposées à T°= 20°C, C = 10 ⁻² M.	84
Figure.IV.06	Spectres d'absorption à différentes températures de A: [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂], C: Evolution de l'épaisseur des couches déposées à C = 10 ⁻² M, n _{cycles} = 120.	85
Figure.IV.07	Spectres FTIR des complexes (A):[Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂], déposés à T° = 20°C, [C] = 10 ⁻² M et n _{cycles} = 120.	87
Figure.IV.08	Microscopie électronique et microscopie optique (x 1500 fois), des couches minces A: [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] B: [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂] déposées à T°= 20°C, C= 10 ⁻² M et n _{cycles} =120.	88
Figure.IV.09	Spectres de diffraction de rayons X des couche minces A: [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂] déposées à T° =20°C, C= 10 ⁻² M et n _{cycles} =120.	89
Figure.IV.10	Spectres FTIR des complexes A: [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂], déposés à T° = 20°C, C = 10 ⁻² M et n _{cycles} = 120.	90
Figure.IV.11	Microscopie électronique et microscopie optique des couches minces de A: [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂] déposées à T°= 20°C, C= 10 ⁻² M et n _{cycles} =120.	91
Figure.IV.12	Spectres de diffraction de rayons X des couche minces de A: [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂] déposées à T° =20°C, C= 10 ⁻² M et n _{cycles} =120.	92
Figure.IV.13	Spectres de transmittance des couche minces de A: [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂] déposées à T=20°C, C =10 ⁻² M, n _{cycles} = 120	93
Figure.IV.14	Variation du coefficient d'absorption α, en fonction de l'énergie photonique A: [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	94
Figure.IV.15	Détermination de l'énergie de gap E _g des couches minces de A: [Ni(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO], B: [Ni(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	95
Figure.IV.16	Spectres de transmittance des couche minces de A: [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂], B: [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] déposées à T°=20°C, C =10 ⁻² M, n _{cycles} = 120.	96
Figure.IV.17	Variation du coefficient d'absorption α, en fonction de l'énergie photonique A: [Co(bpy) ₃ Fe(CN) ₅ NO] et B: [Co(bpy) ₃ (Ag(CN) ₂) ₂].	98

Figure.IV.18	Détermination de l'énergie de gap E_g des couches minces de A : $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, B : $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.	98
Figure.IV.19	Variation de la résistivité du A : $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, B : $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ en fonction de la température.	100
Figure.IV.20	Variation de la résistivité du A : $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, B : $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ en fonction de la température.	101
Figure.An.1:	Spectres de transmittance à différents pH A : $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$, B : $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$.	108
Figure.An.2:	Spectres de transmittance à différentes stœchiométries A : $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$, B : $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$.	108
Figure.An.3:	Spectres de transmittance à différents temps d'immersion A : $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$, B : $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$.	109
Figure.An.4:	Spectres de transmittance à différents température A : $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$, B : $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$.	109
Figure.An.5:	Spectres de transmittance à différentes concentrations des complexes de (A): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.	109
Figure.An.6:	Spectres de transmittance sous différents nombre de cycles (A): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.	110
Figure.An.7:	Spectres de transmittance à différentes températures (A): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.	110

Liste des Abréviations et Symboles

8-HQ :	8-Hydroxyquinoléine
ADN :	Acide désoxyribonucléique
ALD :	Atomic layer deposition
BC :	Bande de conduction
BI :	Bande interdite
BV :	Bande de valence
BS :	Bas spin
byp :	2,2-Bipyridine
CVD :	Chemical Vapor Deposition
CBD :	Chemical bath deposition
CSD :	Cambridge structural database
D-A :	Donneur-accepteur
DRX :	Diffraction des rayons X
EDTA:	Acide Éthylène Diamine-tétra-acétique
FTIR :	Spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier
HOMO:	Highest occupied molecular orbital
HS :	Haut spin
IRM :	Imagerie par résonance magnétique
ITO :	Oxyde Indium-étain
LUMO:	Lowest unoccupied molecular orbital
LB :	Technique de Langmuir–Blodgett
L :	Ligand
M :	Métal
MEB :	Microscopie électronique à balayage
M/R :	Métal /réactif
MO :	Microscope Optique
MOL :	Orbitale moléculaire liante
MOAL :	Orbitale moléculaire anti-liante
MSA :	Molecular self-assembly
OM :	Orbitales moléculaires
PVD :	Dépôt physique en phase vapeur

PSD : Dépôt par spray pyrolyse
SILAR: Successive ionic layer adsorption and reaction
TS : Transition de spin
UV. Vis : Ultraviolet-Visible

Symboles

ϵ : Coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
 d : Epaisseur de la couche mince (μm)
 α : Coefficient d'absorption (cm^{-1})
 E_a : Energie d'activation (eV)
 Δ_0 : Ecart en énergie (J.mol^{-1})
 h : Constante de Planck (J.s)
 λ : Longueur d'onde (nm)
 E_g : Energie de gap (eV)
 pK_a : Constante d'acidité
 ν : Fréquence (Hz)
 m_i : Masse initiale (g)
 m_f : Masse finale (g)
 T : Transmittance (%)
 A : Absorbance

Sommaire

Introduction générale	01
Partie théorique	
Chapitre. I : Complexes de métaux de transitions	
I.1. Introduction	06
I.2. Complexes métalliques	06
I.3. Généralités sur les ligands	12
I.3.1. Ligands chélates	12
I.3.2. Ligands azotés	12
I.3.2.1. La 8-Hydroxyquinoléine	13
I.3.2.2. La 2,2'-bipyridine	14
I.4. Liaisons dans les complexes	16
I.4.1. Théorie de Werner	16
I.4.2. Théorie de la liaison de valence (Pauling)	16
I.4.3. Théorie du champ cristallin	17
I.4.4. Théorie des orbitales moléculaires	18
I.5. Stabilité des complexes	18
I.6. Propriétés physico-chimiques des complexes métalliques	20
I.6.1. Propriétés biologiques	20
I.6.2. Propriétés catalytiques	20
I.6.3. Propriétés magnétiques (phénomène de transition de spin)	21
I.6.4. Propriétés optiques	22
I.6.5. Propriétés électriques	25
Chapitre. II : Techniques de déposition et caractérisation des couches minces	
II.1. Introduction	32
II.2. Couches minces	32
II.3. Etapes à suivre pour déposer une couche mince	35
II.4. Méthodes de déposition des complexes	36
II.4.1. Auto-assemblage moléculaire (molecular self-assembly)	36
II.4.2. Spin-coating	37
II.4.3. Technique de Langmuir–Blodgett (LB)	37
II.4.4. Déposition chimique en phase vapeur (CVD)	38
II.4.5. Dépôt par spray pyrolyse (PSD)	39
II.4.6. Déposition par bain chimique (CBD)	39
II.4.7. Méthode SILAR (the successive ionic layer adsorption and reaction)	40

III.5. Techniques de caractérisations des couches minces déposées	43
III.5.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis	43
III.5.2. Mesures d'épaisseur des couches mince	43
III.5.3. Caractérisation par spectrométrie infrarouge	44
III.5.4. Caractérisation de la morphologie de la surface	45
III.5.5. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	45

Partie Expérimentale

Chapitre. III : Dépôt des complexes de la 8-hydroxyquinoléine par CBD

III.1. Introduction	50
III.2. Préparation et nettoyage des substrats	50
III.3. Activation de la surface du substrat	51
III.4. Méthode de la déposition	52
III.5. Influence des paramètres physico- chimiques sur la déposition des complexes de Ni(II) et Co(II) avec la 8-Hydroxyquinoléine	53
III.5.1. Influence de la Stœchiométrie sur la déposition des complexes de [Ni (8-HQ) ₂] et [Co(8-HQ) ₂]	53
III.5.2. Influence du pH sur la déposition des complexes	54
III.5.3. Influence du temps sur la déposition des complexes	55
III.5.4. Influence de la température sur la déposition des complexes	57
III.6. Caractérisations des couches minces des complexes [Ni (8-HQ) ₂] et [Co (8-HQ) ₂]	59
III.6.1. Caractérisation par spectrophotométrie infrarouge	59
III.6.2. Caractérisation de la morphologie de la surface	59
III.6.3. Caractérisations structurales des couches minces à base de complexes de Ni(II) et Co(II) par DRX	60
III.7. Propriétés optiques des couches minces des complexes déposés	63
III.7.1. Propriétés optiques des complexes déposés	64
III.8. Propriétés électriques des complexes déposés	68
III.8.1. Mesures de la conductivité et résistivité électriques	68
III.8.2. Propriétés électrique des couches minces des complexes de [Ni(8-HQ) ₂] et [Co(8-HQ) ₂]	70

Chapitre. IV : Dépôt des complexes de la 2,2- bipyridine par SILAR

IV.1. Introduction	75
IV.2. Synthèse des précurseurs cationique [M(bpy) ₃] ⁺²	75
IV.3. Méthode de déposition	76

IV.4. Influence des paramètres physico-chimiques sur la déposition des complexes de [Ni(bpy) ₃ X]	77
IV.4.1. Influence de la concentration sur la déposition des complexes de Ni(II)	77
IV.4.2. Influence du nombre de cycles sur la déposition des complexes de Ni(II)	78
IV.4.3. Influence de la température sur la déposition des complexes de Ni(II)	80
IV.5. Influence des paramètres physico-chimiques sur la déposition des complexes de [Co(bpy) ₃ X]	82
IV.5.1. Influence de la concentration sur la déposition des complexes de Co(II)	82
IV.5.2. Influence de nombre de cycles sur la déposition des complexes de Co(II)	83
IV.5.3. Influence de la température sur la déposition des complexes de Co(II)	85
IV.6. Caractérisations des couches minces déposées des complexes de Ni(II) et Co(II)	87
IV.6.1. Caractérisations des couches minces de complexes de Ni(II)	87
IV.6.1.1. Caractérisation des couches de complexes de Ni(II) par la spectrométrie infrarouge	87
IV.6.1.2. Morphologie de la surface des couches déposées par microscope optique et microscope électronique	87
IV.6.1.3. Caractérisations structurales des couches minces des complexes de Ni(II) par DRX	88
IV.6.2. Caractérisations des couches minces des complexes de Co(II)	89
IV.6.2.1. Caractérisation des couches de complexes de Co(II) par la spectrométrie infrarouge	89
IV.6.2.2. Morphologie de la surface des couches déposées	90
IV.6.2.3. Caractérisations structurales des couches minces des complexes de Co(II) par DRX	91
IV.7. Propriétés optiques des complexes déposés	93
IV.7.1. Propriétés optiques des couches minces des complexes de Ni(II)	93
IV.7.2. Propriétés optiques des couches minces des complexes de Co(II)	96
IV.8. Propriétés électriques des complexes déposés	100
IV.8.1. Propriétés électrique des couches minces des complexes de Ni(II)	100
IV.8.2. Propriétés électrique des couches minces des complexes de Co(II)	101
Conclusion	104
Annexe	106
Publication	114

Introduction générale

Ces dernières années, la chimie des composés inorganiques hybrides est apparue comme l'un des domaines les plus attractifs pour les scientifiques aussi bien sur le plan fondamental que technologique en raison de la diversité de leurs propriétés physico-chimiques (propriétés optiques, électriques, magnétiques, catalytiques) ^[1-5]. Les couches minces des composés inorganiques font partie de cette catégorie ; elles sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants. En effet d'un point de vue technologique, les couches minces des composés inorganiques hybrides peuvent être utilisées comme médias pour l'enregistrement magnétique ou encore pour les têtes de lecture ainsi que leurs éventuelles applications dans différents domaines tel que : l'énergie solaire, photo-catalyse, détection des polluants et la protection des matériaux ^[2-7]. Par ailleurs, les complexes de métaux de transition sont également considérés comme une part importante des composés inorganiques hybrides. Ils ont des potentiels d'applications dans différents domaines, entre autre, la lutte contre la pollution ^[3-5].

Depuis quelques années, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine du développement des couches minces, poussés par leurs propriétés structurales, électriques et optiques particulières ^[8]. En effet, durant ces dernières décennies il ya un intérêt scientifique et industriel de plus en plus grandissant pour les composés inorganiques hybrides sous forme de couches minces en raison de leurs remarquables propriétés physiques, plus particulièrement leur caractère semi-conducteur de type n et leur bonne transparence optique dans le domaine du visible ^[9]. Ces propriétés font aussi de ce matériau un candidat idéal pour plusieurs applications pratiques telles que les capteurs de gaz, les cellules photovoltaïques, la photo-catalyse et autres ^[10-12].

Il existe de nombreuses voies d'élaboration des couches minces que l'on peut classer en voies physiques et voies chimiques. Les méthodes les plus connues en ce qui concerne la voie physique sont: la pulvérisation cathodique ^[13], l'évaporation sous vide ^[14], qui est des méthodes qui nécessitent des équipements forts coûteux. Les techniques, en ce qui concerne la voie chimique, sont: dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ^[15], dépôt par spray pyrolyse (PSD) ^[16], dépôt par bain chimique (CBD) et successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) ^[17-20]. Le choix d'une technique de déposition est gouverné par plusieurs paramètres, et est principalement tributaire de la nature chimique des matériaux à déposer, du domaine d'utilisation et de la morphologie structurale.

Le but principal de notre étude est basé essentiellement sur la conception de matériaux moléculaires hybrides sous forme de couches minces sensibles au changement des paramètres physiques tels que la lumière, la pression et la température ^[21] pour une éventuelle application dans le domaine de la lutte contre la pollution (capteurs de pollution, énergie solaire). De nombreux auteurs ont abordé l'étude de la déposition et l'étude des propriétés des complexes des métaux de transitions sur des substrats solides (verre, quartz, silice et ITO) ^[9,22-23].

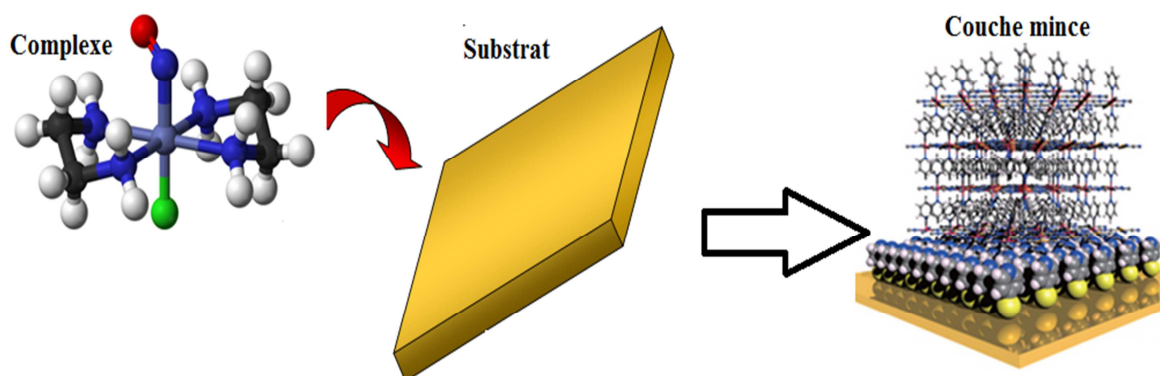


Figure 1: Déposition d'une couche mince à base d'un complexe métallique.

L'étude des propriétés optiques et électriques des complexes de Ni (II) et Co (II) sous forme de couches minces, et est réalisée en utilisant la 8-hydroxyquinoléine (8HQ) et la 2,2-bipyridine comme ligands, l'argento-cyanate $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ et la nitroprussiate $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ comme contre anions. Le dépôt a été réalisé sur des substrats en verre en utilisant la technique CBD et SILAR comme méthodes de dépositions.

L'influence des principaux paramètres sur la déposition des couches élaborées à savoir: stœchiométrie, pH des solutions, concentration des précurseurs, nombre de cycles de trempage, temps d'immersion et température du milieu, a été étudiée ^[18-20,24]. Les couches minces obtenues ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir la spectrophotométrie (UV-Vis), profilomètre, spectrophotométrie (FTIR), microscope optique (MO), microscope électronique à balayage MEB et la diffraction des rayons X (DRX).

L'analyse par spectrophotométrie UV-Vis (absorbance/transmittance) a permis de déterminer les propriétés optiques en l'occurrence, le type de transition électroniques, le coefficient d'absorption α et l'énergie de gap E_g des couches de complexes étudiées. Les mesures de la résistivité à différentes températures ont permis la détermination des propriétés électriques des couches déposées à savoir la conductivité σ , la résistivité ρ , ainsi que l'énergie d'activation E_a .

Cette thèse comporte quatre chapitres, et est organisée comme suit :

Le premier a été consacré à une étude bibliographique et englobe des généralités sur les complexes des métaux de transition, les agents complexants ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

Le second chapitre renferme un rappel théorique sur les couches minces, englobant un historique sur les différentes méthodes de déposition.

Le troisième chapitre est relatif à la déposition et l'étude des propriétés des couches minces à base de complexes de Ni(II) et Co(II) avec la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) en utilisant la CBD comme méthode de déposition.

Le quatrième chapitre est réservé à l'utilisation de la méthode SILAR pour déposer des films minces à base de complexes de Co(II) et Ni(II), en utilisant la 2,2-bipyridine comme ligand et l'argento-cyanate $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ et la nitroprussiate $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ comme contre-anions, ainsi qu'à l'étude des propriétés optique et électriques des couches obtenues.

Enfin, nous concluons notre travail par un rappel des différentes contributions que nous avons apportées au sujet et essayerons de dégager les nouvelles perspectives de recherches, et nous terminerons ce manuscrit par une annexe rassemblant les différentes méthodes de préparation des solutions, ainsi que certains résultats.

Références

- [1] D. A. Mazon-Montijo, *Iron Pyrite Thin Films via Thermal Treatment of Chemically deposited Precursor Films*, Journal of Solid State Science and Technology, 2 (2013) 465-470.
- [2] W. Kern, J. Vossen, *Thin Film Processes II*; Academic Press, Inc: Boston (1991).
- [3] P. Dytrych, P. Kluson, O. Solcova, S. Kment, *Shape selective photoinduced electrochemical behavior of thin ZnO layers prepared by surfatron*, Thin Solid Films, 597 (2015) 131-139.
- [4] R. Lamba, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal, *ZnO doped SnO₂ nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation*, Journal of Alloys and Compounds, 653 (2015) 327-333.
- [5] X. Zhou, Lin Ma, *MnO₂/ZnO porous film: Electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances*, Thin Solid Films, 597 (2015) 44-49.
- [6] G. E. Buono-Core, M. Tejos, G. Cabello, *Photochemical deposition of NiCoOx thin films from Ni/Co heteronuclear triketonate complexes*, Materials Chemistry and Physics, 96 (2006) 98-102.
- [7] R. Boughalmi, R. Rahmani, A. Boukhachem, B. Amrani, K. Driss-Khodja, M. Amlouk, *Metallic behavior of NiS thin film under the structural, optical, electrical and ab initio investigation frameworks*, Materials Chemistry and Physics, 163 (2015) 99-106.
- [8] L.P. Mgabi, B.S. Dladla, M.A. Malik, S.S. Garje, J. Akhtar, *Deposition of cobalt and nickel sulfide thin films from thio- and alkylthio-urea complexes as precursors via the aerosol assisted chemical vapour deposition technique*, Thin Solid Films, 564 (2014) 51-57.
- [9] J.X. Hea, K. Kobayashi, Y.M. Chen, G. Villemure, *Electrocatalytic response of GMP on an ITO electrode modified with a hybrid film of Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide and amphiphilic Ru(II) cyanide complex*, Electrochemistry Communications, 3 (2001) 473.
- [10] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J-B. Beaufrand, *Study of molecular spin-crossover complex Fe(phen)₂(NCS)₂ thin films*, Applied Physics Letters, 95 (2009) 043303.
- [11] S. Saeed, K.S. Ahmed, *Symmetrical and unsymmetrical nickel (II) complexes of N-(dialkylcarbamoithiyl)-nitro substituted benzamide as single-source precursors for deposition of nickel sulfide nanostructured films by AACVD*, Polyhedron, 85 (2015) 267-274.
- [12] A.A.M. Farag, M. K. Obada, M. E. Mahmoud, *Structural and optical evaluations of deposited nanocrystalline NiO thin films via a Ni(II)-8-hydroxyquinolate complex by the static step-by-step soft surface reaction technique for optoelectronic applications*, Polyhedron, 71 (2014) 75.

- [13] T. Boudiar, *Elaboration de couches minces de YIG par pulvérisation cathodique RF pour des applications dans les domaines optique et hyperfréquence*, Thèse de doctorat, Université Saint-Etienne (2004).
- [14] T. Hosokai, N. Mitsuo, Si. Noro, T. Nakamura, *Thickness-dependent electronic properties and molecular orientation of diradical metal complex thin films grown on SiO₂*, Chemical Physics Letters, 487(2010) 67-70.
- [15] V. Santucci, *Elaboration et caractérisation de couches minces polymères par CVD et PHOTO-CVD pour des applications optiques*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [16] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, M. Guerioune, J. C. Bernède, H. Bendjeffal, *Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis*, Superlattices and Microstructures, 52 (2012) 594-604.
- [17] R.N. Bulakhe, N.M. Shinde, R.D. Thorat, *Deposition of copper iodide thin films by chemical bath deposition (CBD) and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) methods*, Current Applied Physics, 13 (2013) 1661-1667.
- [18] H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Optical and electrical properties of [Co(bpy)₃Fe(CN)₅NO] thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)*, Method Mater, 5 (2016) 1-7.
- [19] M. Zeggar, H. Bendjeffal, H. Mamine, A. Djebli, Y. Bouhedja, *Successive ionic layer adsorption and reaction deposition and optical study of Ag₂[Fe(CN)₅NO] thin films deposited on glass substrate*, American Scientific Publishers, 6 (2017) 1-5.
- [20] H. Mamine, H. Bendjeffal, T. Metidji, A. djebli N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Structural, optical and electrical properties of Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films deposited on glass substrates*, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 4 (2019) 459-466.
- [21] R.T. Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell*, Comptes Rendus Chimie, 9 (2006) 717-729.
- [22] F. Huang, Y. Wu, D. Gu, F. Gan, *Optical parameters and absorption of copper (II)-azo complexes thin films as optical recording media*, Thin Solid Films. 483 (2005) 251-256.
- [23] N.A. El-Ghamaz, H.M. El-Mallah, *Optical properties studies on metal ligand bonding of novel quinoline azodyes thin films*, Solid State Sciences, 22 (2013) 56-64.
- [24] M.S.S. Haggag, A.A.M. Farag, M.A. Refea, *Successive ion layer adsorption and reaction (SILAR) technique synthesis of Al(III)-8-hydroxy-5-nitrosoquinolate nano-sized thin films: Characterization and factors optimization*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 102 (2013) 150-158.

Partie théorique

Chapitre I

Complexes des métaux de transition

I.1. Introduction

Les métaux de transition jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent une place assez importante dans la classification périodique. Leurs orbitales d leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ^[1]. Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables (fer, cuivre, zinc ...etc). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, et forment des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines) ^[2].

I. 2. Complexes des métaux de transition

Les complexes des métaux de transition sont des édifices moléculaires formés d'un centre métallique oxydé (Ni(II), Co(II), Pd(II), entouré par des groupements organiques donateurs d'électrons (bases de Lewis) appelés ligands, ou bien des chélates qui sont généralement des composés organiques comportant des hétéroatomes (N, S ,P et O) qui possèdent un ou plusieurs doublets électroniques libres, permettant d'assurer les associations entre les ions métalliques et les ligands. Ces complexes peuvent être électriquement neutres, chargés positivement ou négativement à titre d'exemple on a les complexes de $\text{Co}(\text{phen})_3^{+2}$ et $\text{Ni}(\text{8-HQ})_2$ (Figure.I.1) ^[3].

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent, lorsqu'on a un seul ion central c'est des complexes monométalliques (mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) ^[4].

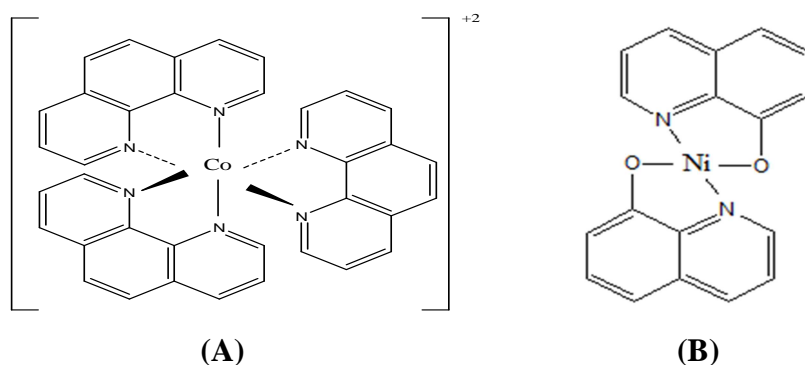


Figure. I.1 : Complexes métalliques de **A-** $\text{Co}(\text{phen})_3^{+2}$ **B-** $\text{Ni}(\text{8-HQ})_2$

L'histoire de la chimie de coordination a débuté avec la découverte accidentelle du complexe Bleu de Prusse par Diesbach ^[5]. Ce complexe a été très utilisé au XVIII^{ème} siècle comme pigment dans l'industrie des peintures. Depuis, il a fait l'objet de très nombreuses études. Sa composition chimique $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et sa structure cristallographique détaillée n'ont été élucidées que depuis 40 ans par Buser et al. ^[6] (Figure. I.2).

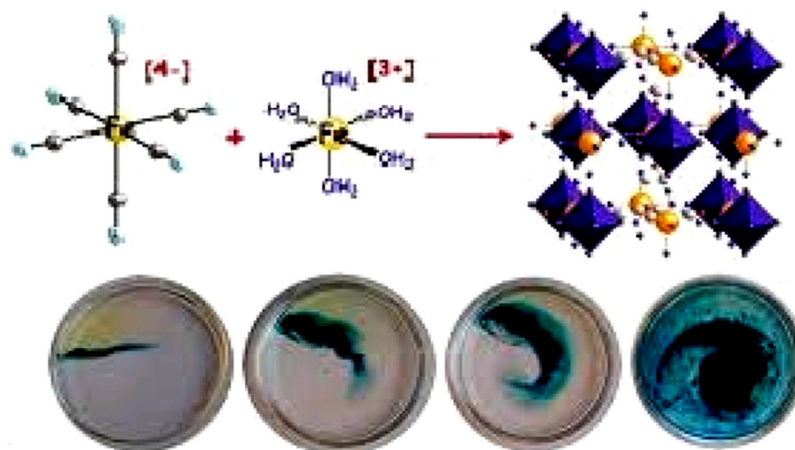


Figure.I.2: Structure cristallographique du Bleu de Prusse ^[5].

En 1827, le pharmacien Danois W. C. Zeise a découvert le premier complexe de platine ($\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$), Frankland synthétisa plusieurs complexes métal-alkyle très sensibles à l'air : ZnEt_2 (1849), HgMe_2 (1852) ^[7-9]. Les dérivés du mercure et du zinc ont été utilisés pour la synthèse de nombreux autres composés organométalliques des groupes principaux. En 1890, Langer et Mond, ont découvert le complexe nickel-tétra carbonyle $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ^[10].

Les bases réelles de cette science ont été créées par le chimiste suisse Alfred Werner en 1893. Il fut le premier à développer les thèses modernes de la chimie inorganique par l'explication des notions de valence primaire et de valence secondaire. Werner proposa que l'ion métallique Co^{+3} soit entouré de six ligands dans une structure octaédrique, cette approche va à l'encontre des idées proposées par les ténors de l'époque, en particulier Jirgensen, selon lequel les ligands sont alignés en chaîne et seuls les bouts de la chaîne devaient être liés au métal ^[11].

Au début du XX^{ème} siècle, la synthèse par Delépine ^[12], d'un nombre important de complexes du Fe(III), donna lieu à plusieurs publications de Cambi et al. ^[13-16]. Ces travaux incluaient l'étude des propriétés magnétiques de ces complexes à base de ligands dérivés de dithiocarbamate ^[17-19].

En 1951, Aaron C. Rutenberg^[19,20] a classé les complexes inorganiques en inertes ou labiles vis-à-vis des réactions de substitutions de ligands en fonction de leur degré d'oxydation.

En 1955, c'est une autre découverte très importante : l'initiation de la polymérisation des oléfines par Ziegler et Natta par des dérivés solubles de titane et d'aluminium. La polymérisation stéréospécifique (iso-etsyndio-tactique) du propylène, découvert par la même occasion, est attribuée à l'effet de la surface de l'initiateur hétérogène^[20] (Schéma.I.1)

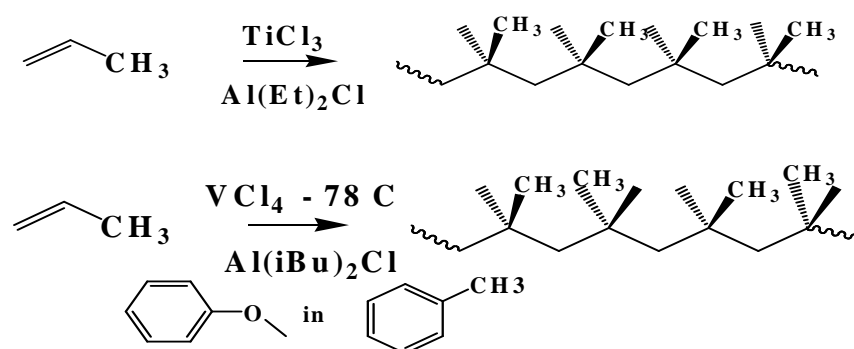


Schéma.I.1: Polymérisation du propylène en présence des catalyseurs de Ziegler-Natta^[20].

En 1962, Vaska publia le célèbre complexe $[\text{IrCoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ portant son nom, qui fixe réversiblement l'oxygène et peut subir une grande variété d'additions oxydantes. L'année 1964, a été marquée par la synthèse du premier complexe métal-carbène de Fischer, et la découverte de la métathèse des oléfines par Banks^[22-23].

En 1984, Kubas a démontré pour la première fois que la molécule d'hydrogène pouvait se coordonner en tant que telle à un métal de transition^[24].

En 1989, H. Nishiyama et al.^[25] ont été les pionniers à décrire la synthèse des triamines chirales de type bis-(hydro-oxazolyl) pyridine et à tester les propriétés catalytiques de leurs premiers complexes. Jameson et al. ont synthétisé pour la première fois des composés de type bi-(pyrazol-1-yl) pyridine (Schéma.I.2).

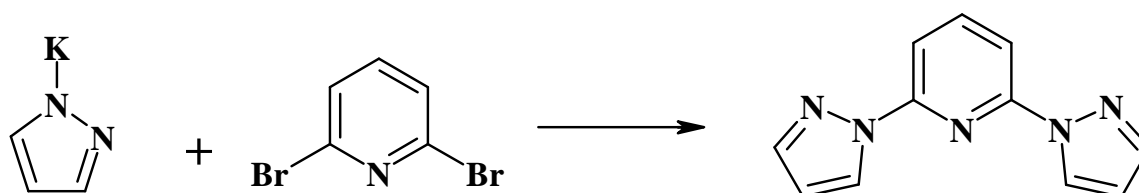


Schéma.I.2: Synthèse de la bis-(pyrazol-1-yl) pyridine^[26].

En 1995, DL. Christenson et al. ^[27] ont montré le potentiel catalytique des complexes de rhodium et de cuivre contenant des ligands chiraux (bzip*) pour la cyclopropanation asymétrique du styrène.

En 1996, Hebi Bai et al. ^[28] ont fait une caractérisation spectroscopique par infrarouge des complexes moléculaires de diméthyle de cadmium et les hydrures des éléments des groupes V et VI dans des matrices inertes sous forme de couches minces cryogéniques.

Une année plus tard, H. L. Shyu et al. réalisèrent une étude sur la préparation, la caractérisation et la structure cristalline du $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[29].

En 2006, Ramon Tena-Zaera et al. ont élaboré et caractérisé des nanofibres de ZnO et des cellules solaire de CdSe / CuSCN ^[30].

Dans cette même année, B. Bräuer et al. ont fait la déposition de films minces d'un complexe de métal de transition par la technique Spin-coating ^[31].

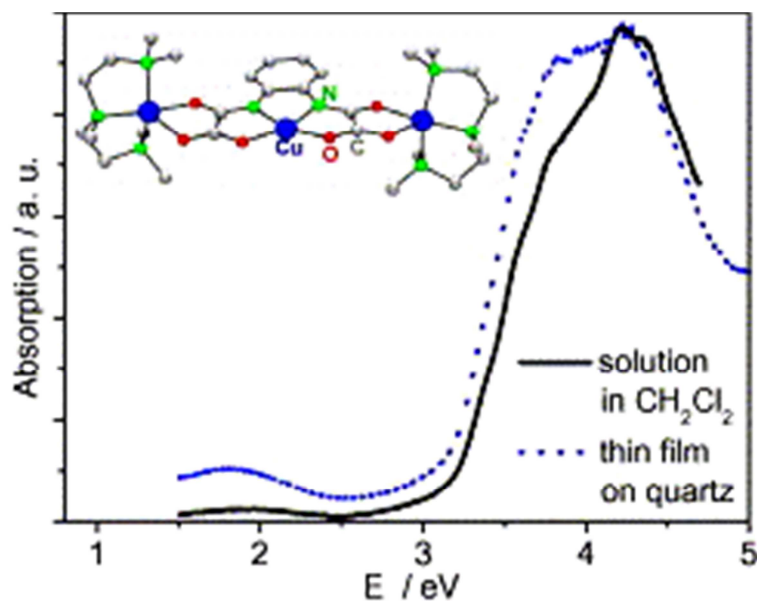


Figure.I.3: Spectre d'absorption d'un complexe à base de Cu(III) sous forme de couche mince et en solution ^[31].

En 2009, plusieurs groupes de recherche ont réussi à immobiliser des complexes organo-métalliques sur des supports solides. Nous avons réalisé l'adsorption des complexes de Ni(II) et Co(II) avec la pyridyl-azo-résorcinol, sur un kaolin naturel chimiquement activé ^[32] (Schéma.I.3).

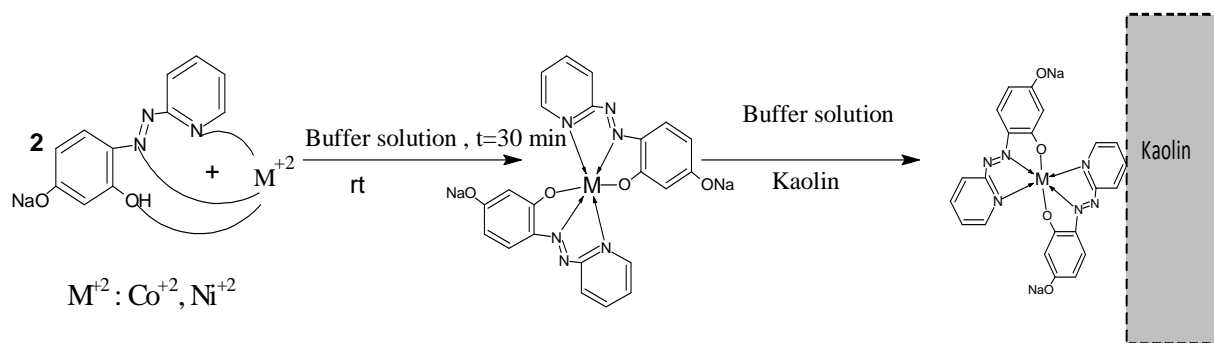


Schéma.I.3: Adsorption des complexes Ni(II) et Co(II) avec la pyridyl-azo-résorcinol sur du Kaolin ^[32].

En 2009, M.E. Mahmoud et S.S. Haggag ^[33] ont réussi à déposer des couches minces à base de nanoparticules de Co(II)-8-hydroxyquinolate sur des lames en verre par bain chimique et ont étudié leurs propriétés optiques (Figure.I.4).

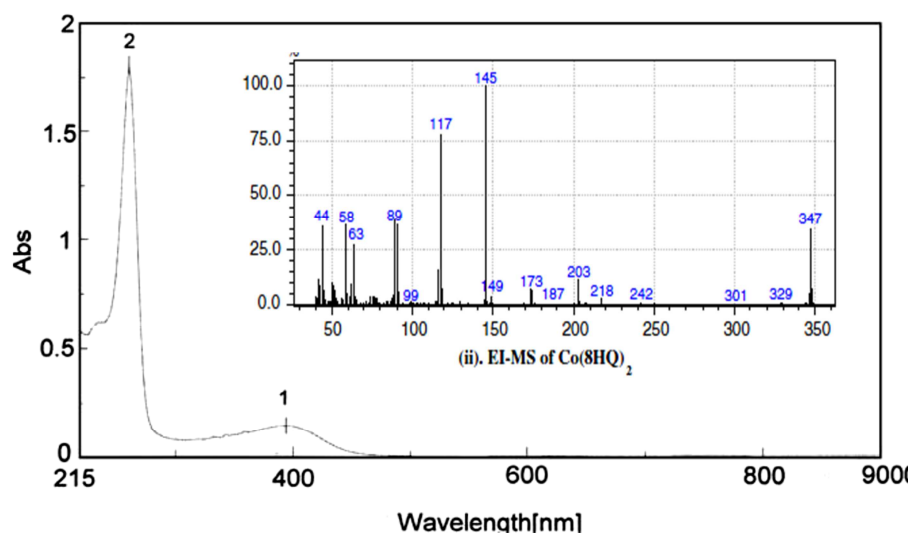


Figure.I.4: Spectres d'absorbance et de masse des couches minces à base de Co(II)-8-hydroxyquinolate ^[33]

En Juin 2011, Milica C. Stevic et al. ont encore enrichi le domaine des complexes par la détermination et l'étude du comportement voltamétrique de la 8-hydroxyquinoléine en utilisant une pâte d'électrode de carbone vitreux ^[34].

En 2015, Mostafa A. Hussien et al. ont fait la caractérisation spectrale, le calcul du gap des bandes optiques et la liaison de l'ADN avec certains complexes métalliques binucléaires-base de Schiff -dérivées de l'acide 2-amino-éthanoïque et de l'acétylacétone ^[35].

En 2016, H. Bendjeffal et al. ont déposés sous forme de couches minces une matrice de complexes $[\text{Ni}(\text{Bpy})_3\text{X}_n]$: $\{\text{X} = \text{NCS}^-, \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-\}$ sur des substrats solides. En outre, le même auteur a étudié les propriétés électriques et les propriétés optiques d'un ensemble de complexes à base de $\text{Co}(\text{II})$ déposés sur des lames en verre par la méthode SILAR ^[36-37] (Figure.I.5).

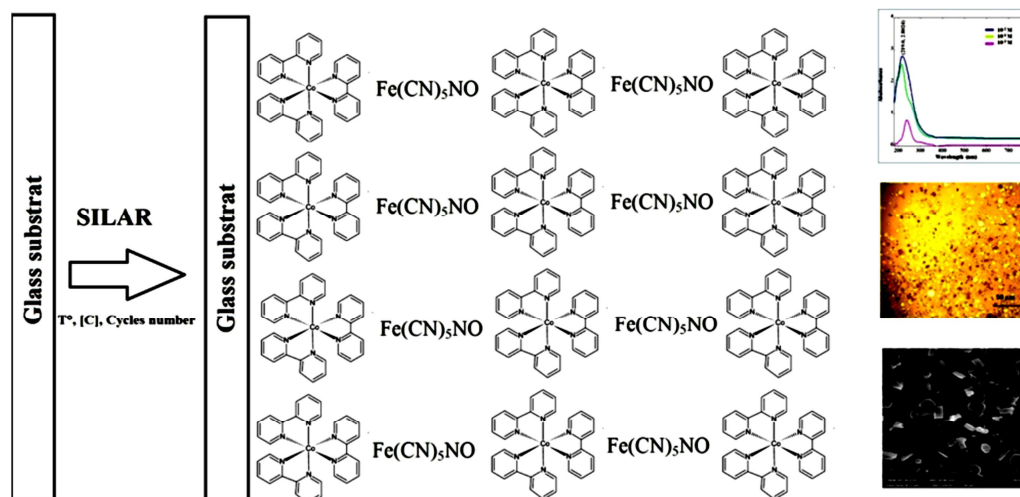


Figure.I.5: Déposition d'un complexe à base de $\text{Co}(\text{II})$ par la technique SILAR ^[37].

En 2018, H. Bendjeffal et al. ont étudié l'effet de la présence des agents chélateurs sur la bio-sorption du chrome hexavalent à la surface des fibres naturelles (agave sisalana) ^[38].

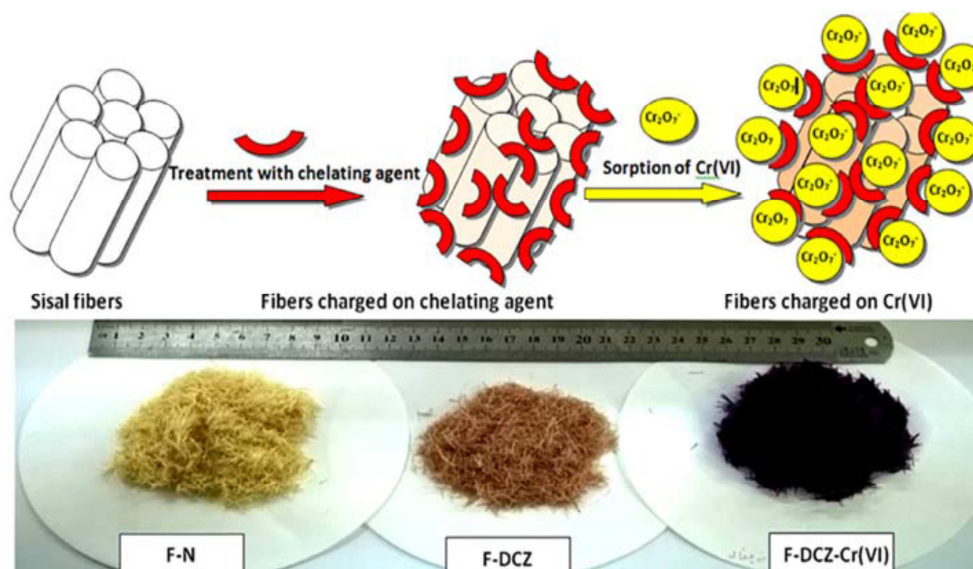


Figure.I.6: Mécanisme de formation des complexes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à la surface des fibres traitées par des agents chélateurs ^[38].

I.3. Généralités sur les ligands

Un agent complexant (ligand) peut être défini comme une molécule ou un ion qui se coordonne à un centre organisateur qui est un atome ou un ion central (atome métallique). Ce ligand possède un ou plusieurs sites donneurs qui ne sont pas nécessairement tous engagés dans des liaisons de coordination ^[39-40].

Les principaux ligands qu'on rencontre en chimie de coordination sont classés par le nombre des électrons qu'ils donnent au métal :

Type « Z » : sont constitués par les molécules présentant un caractère acide de Lewis.

Types « X » : sont représentés classiquement par les anions couramment rencontrés en chimie minérale. Ce sont des donneurs d'un seul électron comme les halogénures. Ceux-ci peuvent fonctionner également comme ligand 'L' grâce à leur doublet libre.

Type « L » : sont des bases de Lewis tels que les alcènes, les composés organiques azotés, halogénures ...etc.

Type « X₂ » : sont généralement peu stable cependant, si le carbone carbénique porte des hétéroatome (O, S et N), ces ligands sont alors stables, et les structures des complexes dans lesquels ils entrent amènent à les considérer comme des ligands de type L ^[41].

I.3.1. Ligands chélates

Un ligand lié à un seul atome central par plus d'un atome donneur de doublet est appelé chélate. Le phénomène de chélation, d'un ion métallique par un ligand polymère polydenté est largement utilisé dans la filtration de nombreuses solutions contaminées par des métaux toxiques ^[42]. Dans l'exemple ci-dessous, les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (Figure.I.7).

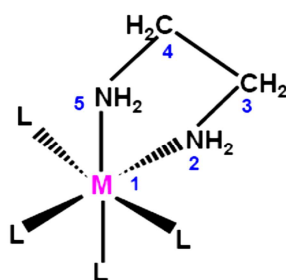


Figure.I.7 : Ligand chélate dans un complexe.

I.3.2. Ligands azotés

Les composés azotés sont des ligands donneurs qui peuvent être classés suivant le degré d'hybridation sp^3 , sp^2 ou sp de l'atome d'azote coordonnant. La chimie de coordination des composés contenant un ou plusieurs atomes d'azote d'hybridation sp^3 implique surtout

des monoamines, des diamines ou des triamines substituées jouant le rôle de ligands mono-, bi- ou tridentés. De même, les complexes contenant des ligands azotés d'hybridation sp^2 sont des ligands polyazotés polydentés ^[43].

Les atomes d'azote de ces ligands sont généralement impliqués dans un système aromatique qui stabilise et favorise les complexes correspondants. Dans le cas des composés contenant des atomes d'azote d'hybridation sp , la chimie de coordination est limitée par le nombre restreint de molécules organiques et ce sont essentiellement de type nitriles ou azotures ^[44-46] (Figure.I.8).

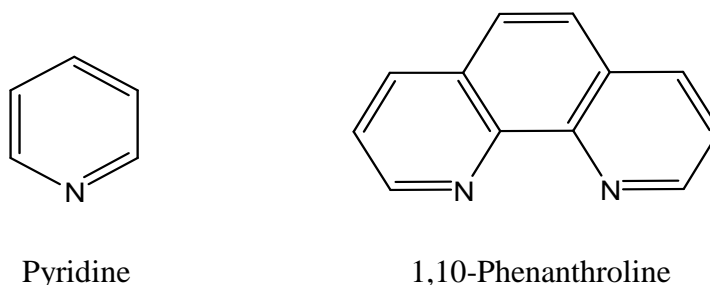


Figure.I.8 : Exemples de ligands azotés.

I.3.2.1. La 8-Hydroxyquinoléine

La 8-Hydroxyquinoléine est un composé organique de formule brute C_9H_7NO , dérivé de la quinoléine hétérocyclique hydroxylée sur le carbone 8, qui se présente sous forme d'un solide à cristaux incolores d'usage très répandu comme chélateur, comme antiseptique ou encore comme pesticide sous un grand nombre de dénominations parallèles. Elle est aussi un composé couramment utilisé pour réaliser des diodes électroluminescentes organiques dont les variations dans les substituant du noyau quinoléine permettent de les moduler ^[47].

Les chélatants tels que la 8-HQ et ses dérivés permettent de résoudre beaucoup de problèmes d'analyse du fait de leurs caractères complexant importants et de leurs activités biologiques et pharmacologiques.

La structure de la 8-HQ présente un système conjugué (Figure.I.9), et en même temps une molécule à liaison hydrogène bi fonctionnelle. Dans les solvants portiques, l'hydrogène du OH joue le rôle de donneur alors que l'atome N joue le rôle d'accepteur. La 8-hydroxyquinoléine est le nom le plus fréquemment utilisé dans la littérature de la chimie analytique, le nom « oxine » est très pratique, en particulier pour la description des composés générateurs de complexes, qui peuvent être appelés oxinates ^[47].

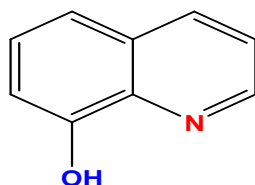


Figure.I. 9: Structure de la 8-Hydroxyquinoléine

La 8-HQ est souvent préparée à partir de l'acide 8-quinoléine sulfonique, produit obtenu de la sulfonation de la quinoléine à 220 °C. La fusion alcaline de l'acide 8-quinoléine sulfonique conduit à la 8-hydroxyquinoléine (oxine)^[47] (Schéma.I.4).

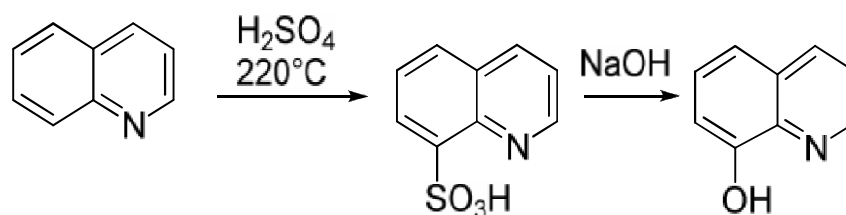


Schéma.I.4: Synthèse de la 8-Hydroxyquinoléine

La 8-HQ est un ligand puissant, fortement utilisé dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques, à travers diverses techniques telles que l'extraction liquide-liquide. C'est un chélateur bidentat monoprotique formant des chélates avec les bases de Schiff dérivées du salicylaldehyde tels que le salicylaldoxime et le salen. Le caractère complexant de la 8-HQ est expliqué par le fait qu'elle crée des coordinations avec N et O, en formant avec des métaux des complexes insolubles dans l'eau ce qui permet de les doser. Notant que de nombreux ions métalliques (Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Co...etc.) donnent des précipités cristallins appelée oxinates bien définis avec la 8-HQ dans des conditions particulières de pH. Ces précipités sont de formule générale $M[CH_6ON]^n$, où n est le nombre de coordination. L'oxine est libérée par traitement des oxinates par l'acide chlorhydrique dilué^[47].

I.3.2.2. La 2,2'-bipyridine

Les bipyridines sont une famille de composés chimiques organiques, hétérocycliques, de formule brute $(C_5H_4N)_2$ formés à partir de deux pyridines couplées (Figure.I.10).

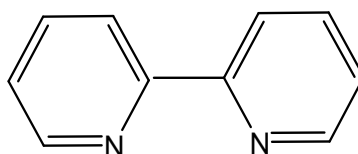
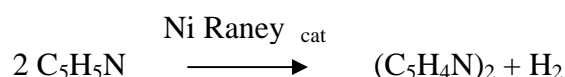


Figure.1.10. : Structure de la 2,2'-bipyridine.

La 2,2'-bipyridine est un solide blanc cristallisé combustible et faiblement soluble dans l'eau et qui est un isomère important de la famille des bipyridines. C'est en effet un chélatant bidentée qui forme des complexes avec les métaux de transition. Les complexes formés avec le ruthénium et le platine présentent une intense luminescence susceptible de trouver des applications pratiques. On obtient la 2,2'-bipyridine par déshydrogénation de la pyridine à l'aide de nickel de Raney comme catalyseur ^[48]:



Bien que la bipyridine non coordonnée soit souvent représentée avec ses atomes d'azote en conformation cis, la configuration de plus basse énergie est en fait coplanaire, avec les atomes d'azote en position trans. La bipyridine protonée adopte en revanche une conformation cis ^[48]. Les complexes métalliques de bipyridine absorbent fortement la lumière visible. Les transitions électroniques sont attribuées aux transferts de charge du métal chélaté vers les ligands. Les complexes dits «tris (bpy)», constitués de trois molécules de bipyridine chélatant et un ion métallique, sont notés $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{n+}$ (Figure.I.11), où M est un ion métallique Cr, Fe, Co, Ru, Rh, etc.

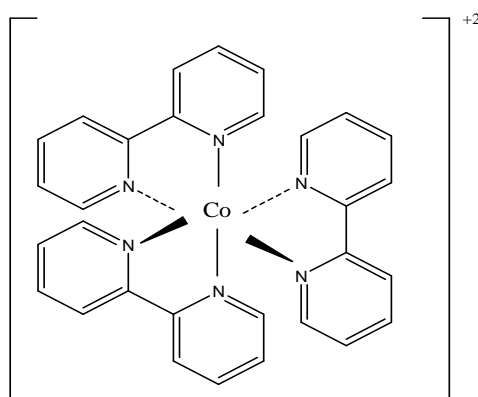


Figure .I.11. : Complexe de $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{+2}$

Les complexes tris(bpy) formés avec de nombreux métaux de transition sont électroactifs et leur configuration change avec l'application d'un champ électrique. Les réactions électrochimiques du métal et /ou des ligands sont souvent des réactions réversibles à un électron qui peuvent être observées par voltamétrie cyclique. Sous des conditions fortement réductrices, la plupart des complexes tris(bpy) peuvent être réduits en des dérivés contenant des ligands bpy, par exemple $\text{M}(\text{bpy})_3$, où M représente Al, Cr, Si ^[48,49].

I.4. Liaisons dans les complexes

Les complexes sont une combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. Ce sont des substances formées par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux. On utilise également souvent comme définition, un peu plus restrictive, le fait qu'un complexe soit l'association entre un acide de Lewis M et une base de Lewis L. Dans cette présentation on se restreint à l'association d'un ion métallique avec ses ligands ^[50].

La liaison dans les complexes peut s'interpréter dans le cadre de plusieurs théories : théorie de Werner, théorie de la liaison de valence (hybridation), théorie du champ cristallin et la théorie des orbitales moléculaires OM ^[50].

I.4.1. Théorie de Werner

Werner, Lewis et Sidgwick, se basant sur la notion de liaison par paires d'électrons, proposèrent qu'un ligand agit envers le métal comme donneur d'une paire d'électrons (liaison de coordination). Un métal peut alors accepter un nombre de ligands tel que son nombre total d'électrons dans le complexe soit égal au nombre d'électrons du gaz rare qui le suit dans la classification périodique. Une résurgence de cette théorie est constituée par la règle des 18 électrons, qui postule que les complexes stables possèdent une couche de valence à 18 électrons ^[51].

I.4.2. Théorie de la liaison de valence (Pauling)

Du point de vue de la liaison de valence, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des bases de Lewis (les ligands qui apportent des doublets électroniques) et un acide de Lewis (le métal ou l'ion métallique qui possèdent des orbitales vides) avec la formation entre eux d'une liaison covalente de coordination (ou liaison dative).

La formation d'un complexe met en jeu une réaction entre le ligand apportant des doublets électroniques et le métal possédant des orbitales vides. La formation d'une liaison de coordination (Schéma.I.5), est basée sur l'hybridation des orbitales, (n+1) S, (n+1) P, et (n+1) d de l'ion de transition. En outre elle permet d'expliquer les structures et les propriétés magnétiques observées dans les complexes, mais ne peut expliquer la coloration des complexes ^[52].

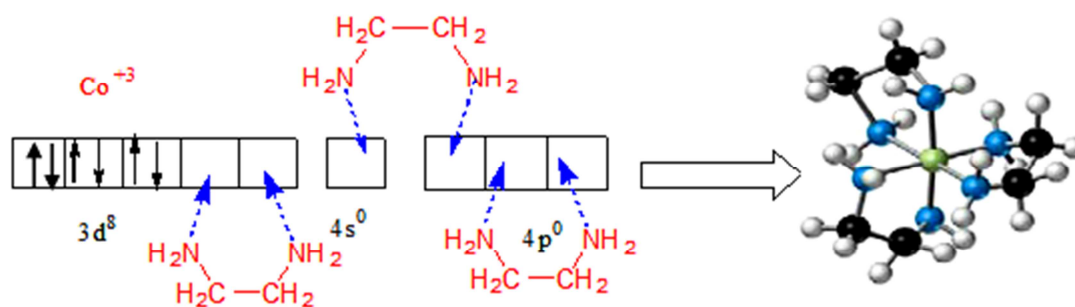


Schéma.I.5 : Mécanisme de coordination de l'éthylène diamine avec le Cobalt(III).

I.4.3. Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin est un modèle qui suppose que les liaisons métal – ligand sont de nature électrostatiques. Cette théorie étudie l'action des ligands sur l'orbital « d » de l'ion central. L'énergie de tous les électrons de l'orbital « d » appartenant à une même couche électronique est identique pour un même niveau énergétique. Lorsque le ligand est lié à l'atome central cela implique des forces de répulsions entre les nuages électroniques. Les forces répulsives qui se manifestent contribuent au renforcement de l'énergie des électrons d de l'atome central.

Toutefois l'action sur les différentes orbitales d n'est pas la même, les unes subissent un accroissement ($d\delta$) de l'énergie, les autres une diminution ($d\varepsilon$). L'écart entre les deux niveaux est l'énergie d'éclatement (Figure. I.12), désignée par (Δ), qui dépend de la nature des ligands et de la configuration du complexe. La détermination de (Δ) a montré que les ligands peuvent être classés dans l'ordre de décroissance de l'intensité du champ cristallin : $\text{CN}^- > \text{éthylène-diamine} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ [53].

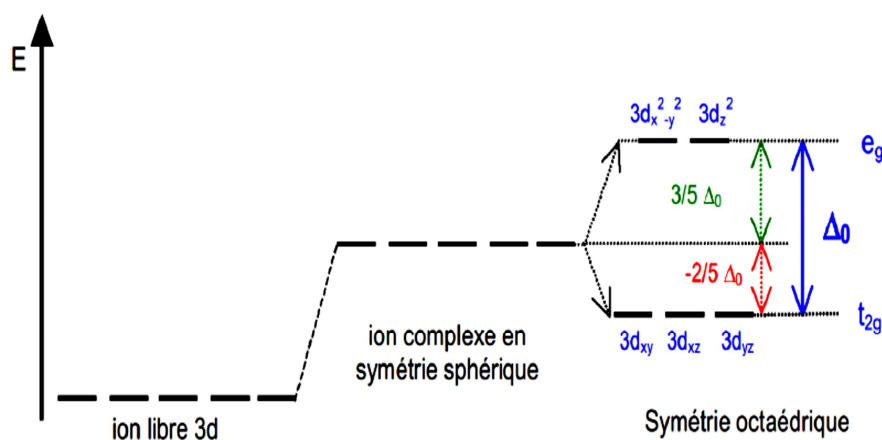


Figure. 1.12: Diagramme énergétique d'un complexe sous influence d'un champ octaédrique.

- Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} ^[50].
- Les orbitales d_x^2 , d_y^2 et d_z^2 sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g ^[50].
- Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g [s].

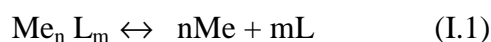
I.4.4. Théorie des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires permet d'expliquer la formation des complexes d'éléments de transitions et la modification des propriétés magnétiques en relation avec la différence d'énergie entre les niveaux des orbitales moléculaires ; selon cette théorie on envisage l'interaction entre les orbitales « d » du métal et les orbitales moléculaires du ligand. Pour cette interaction de type (donneur – récepteur) dans laquelle on a un transfert de charge intermoléculaire, on suppose qu'il y a un transfert partiel ou complet des électrons^[53].

I.5. Stabilité des complexes

En solution aqueuse, les particules de la sphère externe d'un composé complexe qui sont fortement liées à l'ion complexe par des forces électrostatiques, se séparent facilement de la sphère interne, tandis que les ligands qui sont fortement liés à l'ion central s'en séparent difficilement.

La dissociation secondaire, c'est-à-dire des ligands de l'ion central, obéit à la loi d'action de masse. Elle est caractérisée par une constante d'instabilité^[51].



$$K_{inst} = \frac{[Me]^m [L]^n}{[Me_n L_n]} \quad (I.2)$$

L'inverse de cette constante est appelée constante de stabilité^[48]. On distingue la constante thermodynamique et la constante conditionnelle. La première caractérise le complexe à dilution infinie (état idéal impossible à atteindre) et la seconde n'est valable que pour une force ionique donnée.

$$\beta = \frac{[Me_m L_n]}{[Me']^m [L']^n} \quad (I.3)$$

[Me']: Concentration de l'ion métallique.

[L']: Concentration du ligand non complexé.

Cette constante peut être déterminée par la méthode de déplacement d'équilibre et la méthode de saturation. La stabilité des complexes dépend de leurs structures et en particulier du :^[52]

- Nombre de ligands.
- Type d'atome donneur d'électrons.
- Nombre de cycles formés par l'ion central et les ligands.
- Cycles pentagonaux et hexagonaux offrant un maximum de stabilité.

❖ Stabilité thermique

La dissociation de la liaison est probablement facilitée quand l'atome métallique possède des orbitales vides de faible énergie. Dans certains composés l'énergie d'activation dépend qualitativement de la force de la liaison ligand-métal et jusqu'à un certain point elle est liée au degré de rupture de la liaison de l'état de transition. Généralement les produits formés sont cinétiquement non réactifs et la décomposition est irréversible aux conditions normales^[54].

❖ Stabilité à l'hydrolyse

L'hydrolyse d'un composé organométallique implique souvent une attaque nucléophile qui est facilitée par la présence d'orbitales vides de faible énergie sur l'atome de métal. C'est ainsi que les dérivés organiques des éléments des groupes IA et IIA, et les complexes de Zn, Cd, Al, Ga et In sont facilement hydrolysés; la polarisation de la liaison ligand-métal par l'eau est sans action sur la majorité des dérivées organiques neutres des métaux de transition^[54].

❖ Stabilité cinétique

La stabilité cinétique, des composés organométalliques peut être associée à la présence d'une couche électronique complète, souvent de symétrie essentiellement sphérique autour de l'atome de métal. Pour les éléments de transition, les orbitales vides de la couche de valence (3d, 4d et 5d) sont souvent utilisables et peuvent diminuer leur stabilité cinétique; c'est l'exemple de (CH₃)₄Ti est instable à température ambiante, par contre le complexe (CH₃)₄Si peut être resté stable jusqu'à 500°C^[54].

I.6. Propriétés physico-chimiques des complexes métalliques

Les propriétés physico-chimiques des complexes organométalliques sont liées essentiellement aux facteurs suivants : modification de la sphère de coordination du noyau métallique, changement de la valence du métal, changement de la nature et/ou du nombre de ligands. Lors de la formation d'un complexe, on a une réaction de substitution des molécules de solvant qui sont initialement plus ou moins fortement coordonnés avec l'ion métallique par les molécules du ligand organique. Cette substitution entraîne une modification de la répartition électronique autour de l'ion métallique et dans les liaisons entre le métal et les autres ligands qui influent sur la stabilité de cet édifice ^[5].

I.5.1. Propriétés biologiques

Les complexes à base de métaux de transition et des acides aminés et de quelques hormones dans le métabolisme humain, assurent la formation des entités organométalliques biologiquement actives qui permettent de traiter certaines maladies, accélérer des réactions enzymatiques et bloquer quelques processus biologiques. Les complexes de platine (carboplatine et oxaliplatine...) sont utilisés en chimie tumorale. La capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux lourds (Pb, Hg, Cd). Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en Imagerie par résonance magnétique (IRM) ^[3].

I.5.2. Propriétés catalytiques

Les métaux de transition forment des complexes organométalliques possédant dans la majorité des cas une activité catalytique due à la configuration électronique des ligands, ainsi qu'à leurs capacités d'échanges. La capacité de certains métaux à s'insérer dans des liaisons covalentes de façon réversible, rend les complexes métalliques extrêmement utiles en catalyse. En effet, la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou plusieurs complexes intermédiaires, et influe sur la sélectivité de la réaction.

De ce fait ils sont largement exploités dans différents domaines de synthèses, notamment dans la polymérisation catalytique par les complexes allyliques de Nickel, l'hydrogénation des composés aromatiques en présence du complexe de Cobalt et du Rhodium ^[32-33]. Les propriétés catalytiques de ce type de complexes sont essentiellement assurées par l'activité chimique des fonctions azotées qui existent dans leur sphère de coordination et par la structure électronique de l'atome central ^[33].

I.8.3. Propriétés magnétiques (phénomène de transition de spin)

Ces vingt dernières années, les complexes à transition de spin (TS) ont fait l'objet d'un important regain d'intérêt ^[17] du fait que : d'une part, les perturbations utilisées pour modifier l'équilibre se diversifient notamment avec la découverte des effets photo-induits dans ces systèmes ; d'autre part, parmi les systèmes synthétisés présentant des transitions thermo-induites, certains sont le siège d'une hystérésis ouvrant la voie à des applications potentielles, en particulier dans le domaine du stockage de l'information ou de l'affichage numérique ^[55].

Certains métaux de la première série de transition, de configuration électronique $3d^n$ ($4 < n < 7$) peuvent exister dans deux états électroniques stables, selon la force du champ cristallin : l'état haut spin (HS) et l'état bas spin (BS). Pour ces systèmes, l'effet d'un champ de ligand octaédrique provoque l'éclatement des niveaux d'énergie des orbitales d (dégénérés dans le cas de l'ion libre) en deux niveaux d'énergie dont le premier comporte trois orbitales t_{2g} non liantes et triplement dégénéré (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) et le second deux orbitales e_g antiliantes et doublement dégénéré (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Ces deux niveaux sont séparés par un éclatement de $10 Dq$, caractérisant la force du champ de ligand. Cet éclatement dépend de la nature de l'ion et des ligands qui l'entourent (Figure.I.13).

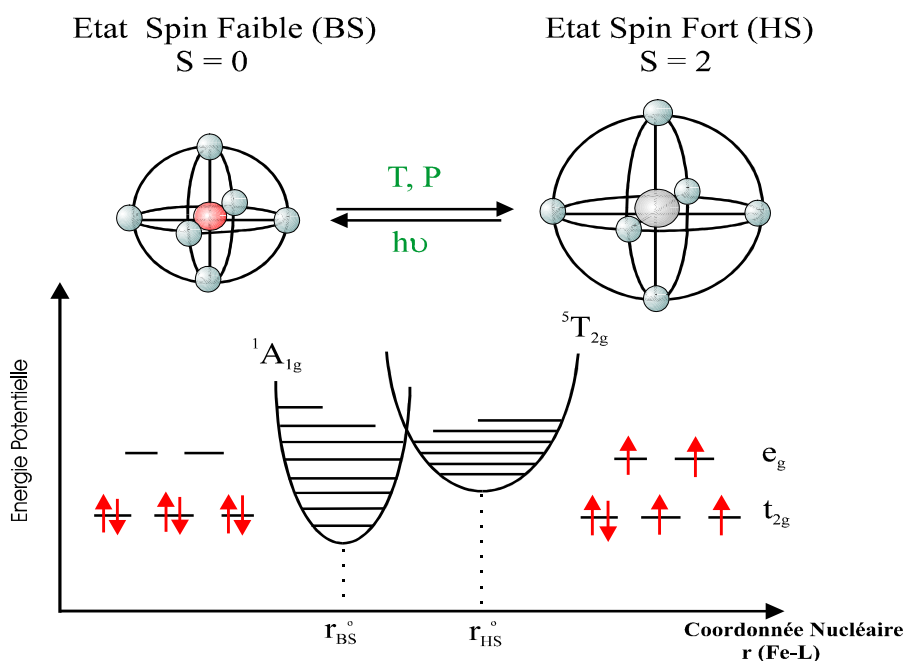


Figure.I.13: Levée de dégénérescence et configuration électronique des états HS et BS dans le cas d'un complexe octaédrique ^[55].

En phase liquide, le phénomène de changement (conversion ion de spin) s'effectue toujours selon une statistique de Boltzmann: la TS est par conséquent très graduelle. A l'état solide, les effets du réseau cristallin, résultant des interactions entre molécules, conduisent à une grande variété de comportements: la TS peut être graduelle (complète ou incomplète), correspondant à des systèmes présentant de très faibles interactions ou à des systèmes fortement dilués (Figure.I.14).

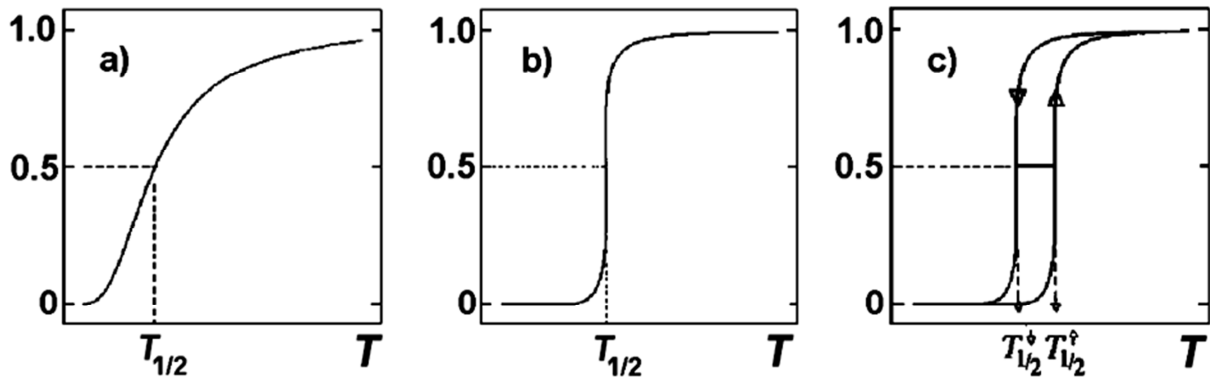


Figure.I.14: Différents types de transition de spin possibles : (a) graduelle ; (b) abrupte ; (c) avec hystérésis ^[55].

I.8.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des complexes métalliques sont étudiées dans le domaine spectral électromagnétique UV /Vis entre 180 nm et 800 nm. Les spectres d'absorbance et de transmittance UV/ Vis sont les plus utilisés, ils se rapportent plus particulièrement aux valences de l'atome centrale, à la nature chimique du ligand et aux types de liaisons ligand - atome centrale.

L'émission a pour origine l'interaction des photons de la source lumineuse avec les molécules complexes. Ainsi lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de l'UV/Visible, l'énergie correspondante est captée par un ou plusieurs de ses électrons superficiels. Il y a alors modification de son énergie électronique ($E_{\text{élec.}}$), une des composantes avec l'énergie de rotation ($E_{\text{rot.}}$), et l'énergie de vibration (E_{vib}). L'énergie mécanique totale de la molécule est exprimée par l'équation.(1). La modification de $E_{\text{élec}}$ entraîne des perturbations de E_{rot} et E_{vib} correspondantes, dans tous les cas un vaste ensemble de transitions possibles est observé (Figure.I.15) ^[56].

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{élec}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{Avec } (\Delta E_{\text{élec}} > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}) \dots \dots \dots (2)$$

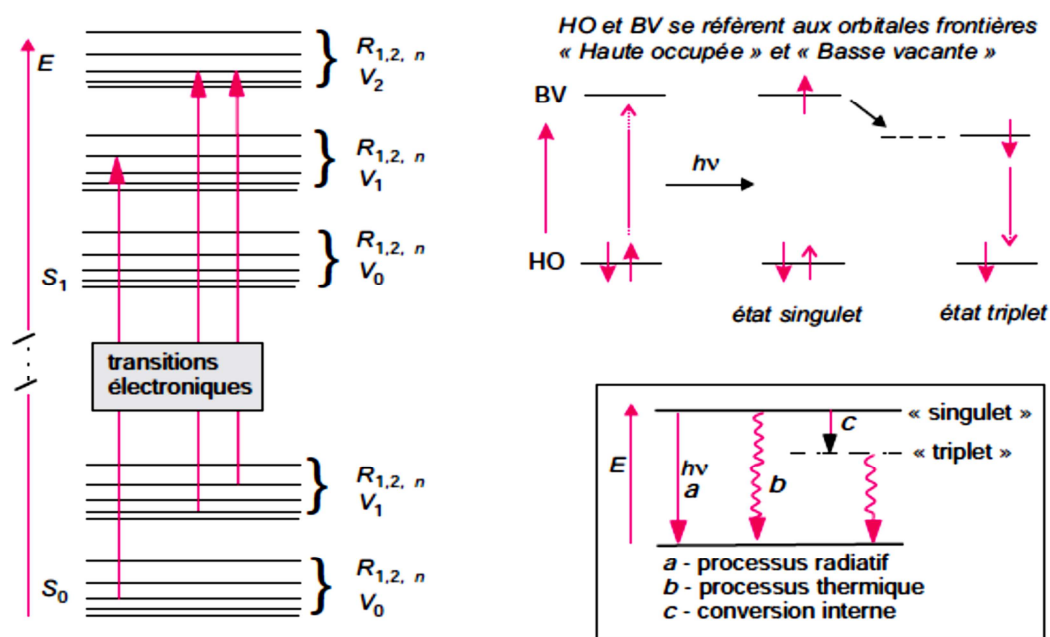


Figure.I.15: Quantification de l'énergie d'une molécule ^[56].

Chaque trait horizontal correspond à un niveau d'énergie de la molécule. Le transfert d'un électron d'une orbitale occupée (HO) à une orbitale vacante (BV) entraîne l'apparition d'un état singlet évoluant en un état triplet, plus stable. Les transitions étant pratiquement instantanées, la distance entre les atomes n'a pas le temps de changer (Principe de Franck-Condon). L'énergie captée au cours de l'absorption du photon peut-être restituée par divers processus qui se font avec émission de photons. Les composés organométalliques forment l'essentiel des études faites en UV/visible. Les transitions électroniques observées ont pour origine les électrons des liaisons σ ou π et les doublets non-liants n des atomes de ligand tels H, C, N, O, ainsi que les électrons de la sous couche d de l'atome centrale ^[33,56,-58].

Un composé transparent dans un domaine spectral, lorsqu'il est pris à l'état isolé, peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (qui devient un cation radicalaire) vers une orbitale vacante de l'accepteur (devenu un anion radicalaire) de niveau énergétique proche (Figure.I.16). La position de la bande d'absorption sur le spectre est fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur ^[56].

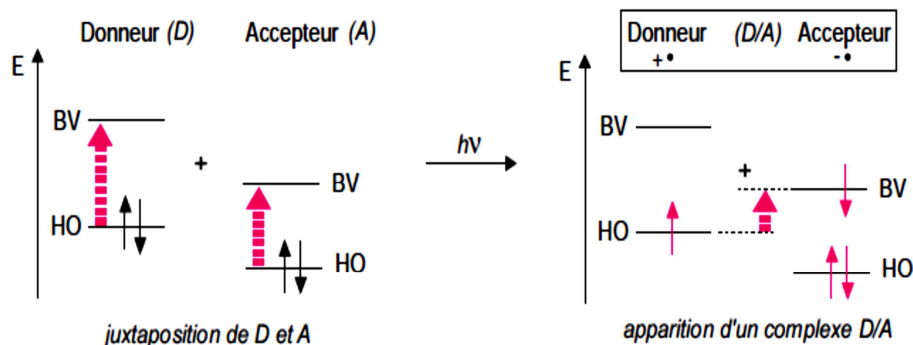


Figure.I.16: Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples ^[56].

a. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Ce type de transition apparaît dans le domaine UV lointain, car le saut d'un électron d'une orbitale moléculaire liante (MOL) σ à une orbitale moléculaire anti-liante (MOAL) σ^* , demande beaucoup d'énergie ^[56-58].

b. Transition $n \rightarrow \sigma^*$

La transition $n \rightarrow \sigma^*$ peut être observée lorsqu'il ya le saut d'électrons du doublet n des hétéroatomes du ligand (O, N, S, P) à une orbitale moléculaire anti-liante (MOAL) σ^* , ce phénomène conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les fonctions (-OH), vers 190 nm pour les fonctions (-O-) et vers 220 nm pour les amines (Figure.I.17) ^[33, 56-58].

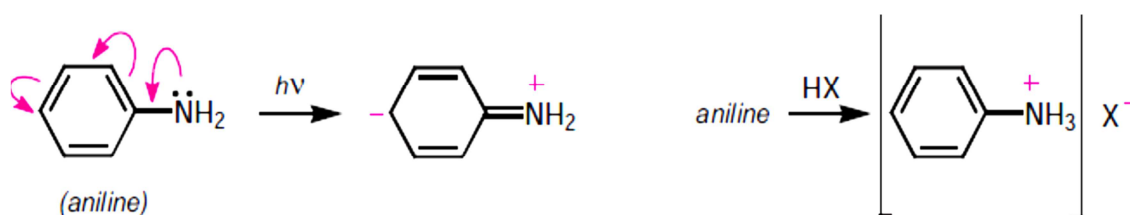


Figure.I.17: Transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'aniline (une amine primaire) ^[56].

c. Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire non liante (MONL) de type n , à une OM antiliante π^* . On la rencontre dans les ligands comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm ^[33, 56,58].

d. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés possédant une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence des substituant hétéroatomiques ^[56,58].

Les quatre types de transitions sont réunies sur un unique diagramme énergétique pour les situer les unes par rapport aux autres dans le cas général et pour préciser les plages spectrales concernées (Figure.I.18).

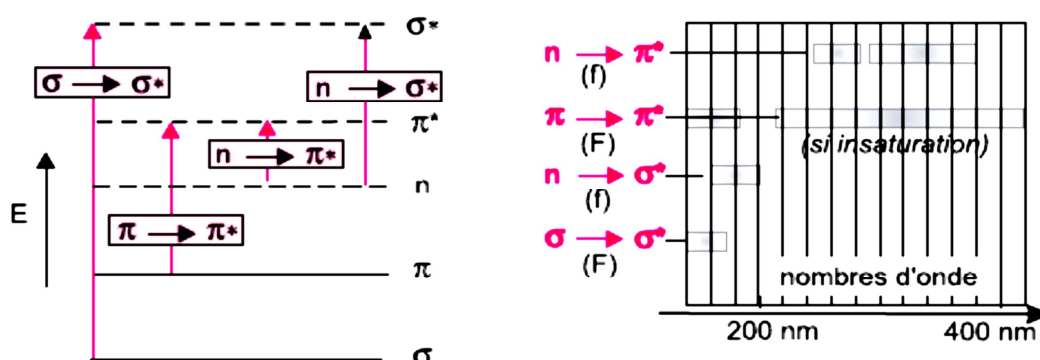


Figure.I.18: Transitions les plus rencontrées dans les composés organiques simples.

e. Transition $d \rightarrow d$

De nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires d qui conduisent à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible et sont responsables de la coloration. Ainsi les solutions des sels métalliques de titane $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+3}$, ou de cuivre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ sont bleues, le permanganate de potassium donne des solutions violettes ^[33,56,58].

I.8.5. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des matériaux (conducteurs, semi-conducteurs ou isolants) sont gouvernées par la théorie des bandes énergétiques. Selon ce modèle, les niveaux d'énergie des électrons des atomes d'une structure cristalline forment des bandes d'énergie appelées bandes permises. Les bandes responsables des propriétés électriques sont la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) ^[59]. Les énergies comprises entre deux bandes permises constituent une bande interdite (BI). Seuls les électrons de plus hautes énergies, présents dans la bande de conduction, peuvent se détacher de la structure cristalline et participer à la conduction du courant électrique. Pour les conducteurs, les bandes de valence et de conduction se chevauchent. Ainsi, certains électrons sont libres d'évoluer dans

la structure cristalline (cas des métaux). En revanche, pour les semi-conducteurs et les isolants, les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande interdite; la différence entre semiconducteur et isolant est due à la valeur E_g de cette bande interdite (Figure.I.19) ^[59].

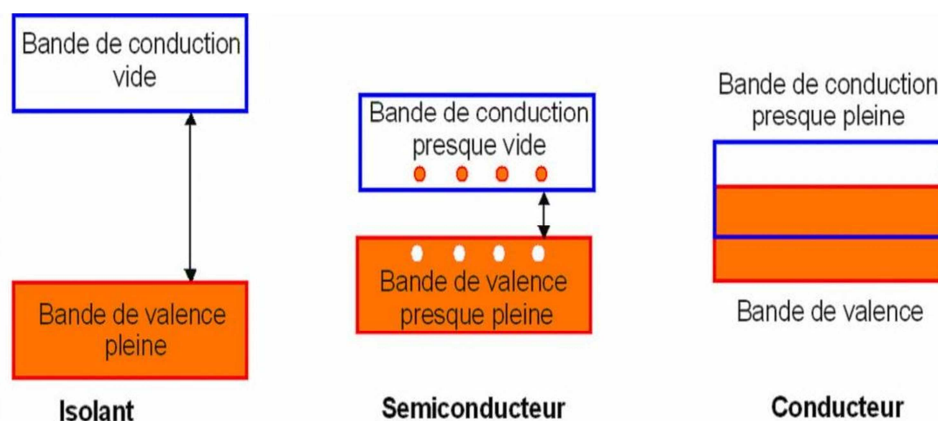


Figure.I.19: Diagramme énergétique des conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Certains complexes de métaux de transition ont été considérés comme des composés prometteurs pour l'étude des semi-conducteurs à base de composés moléculaires hybrides. L'état électronique de l'atome central gère le mode de coordination des ligands (plan carré, tétraèdre, octaèdre). La formation des orbitales moléculaires (métal-ligands) confère aux complexes métalliques des propriétés caractéristiques de semi-conducteurs moléculaires. Dans le cas des complexes de forme linéaires. La conductivité électrique résulte essentiellement du recouvrement de l'orbitales d_{z^2} de l'atome central, par contre la conductance dans les complexes métalliques macrocycliques est supportée par le ligand à travers le recouvrement de ses orbitales (Figure.I.20) ^[59].

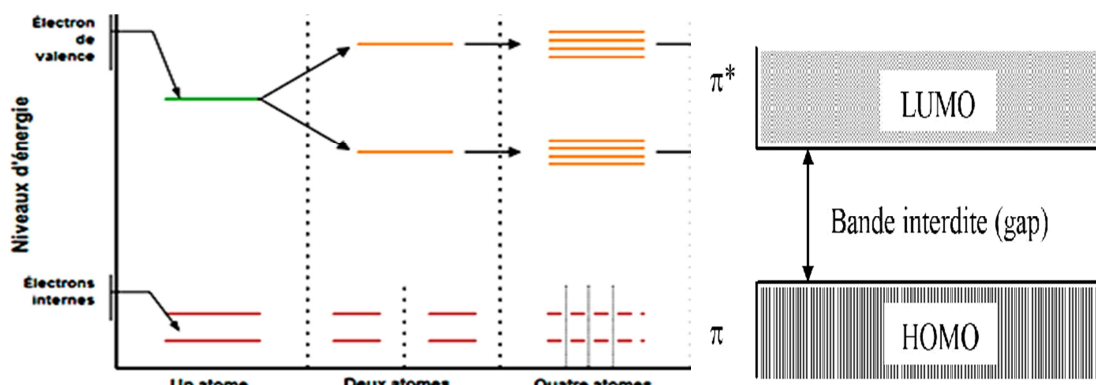


Figure.I.20: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires des complexes.

Références

- [1] C. Sanchez, Matériaux hybrides, Série Arago 17, Masson, Paris, (1996).
- [2] P. Gomez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Inorganic-Organic Materials*, John Wiley-VCH & Sons (2004).
- [3] G.B. kauffman, *History of chemistry*, Chemical Education 1 (1987).
- [4] D F. Shriver, P W. Atkins, *Chimie Inorganique*, Bruxelles 2 (2001) 212 -218.
- [5] A. Kraft, *On the discovery and history of prussian blue*, The History of Chemistry of the American Chemical Society 33 (2008) 61-67.
- [6] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *The crystal structure of Prussian blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_{3 \cdot x}H_2O$* , Inorganic Chemistry, 16 (1977) 2704-2710.
- [7] W. C. Zeise, Eine besondere Platin verbindun , *Annalen der Physik*, 85 (1827) 632.
- [8] E. Frankland, *Ueber die Isolirung der organischen Radicale*, *Ann. Chem. Pharm.*, 71 (1849) 171-213.
- [9] E. Frankland, *On a New Series of Organic Bodies Containing Metals*, *Philosophical transactions of the Royal Society*, 142 (1852) 417-444.
- [10] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *L-Action of carbon monoxide on nickel*, *Chemical Society Transactions*, 57 (1890) 749-753.
- [11] F. Mathey, A. Sevin, *Chimie moléculaire des éléments de transition, un dialogue entre théorie et expérience*, Ellipses, Paris, 304 (2001).
- [12] M. Delpine, *Réduction de chloro-iradate par l'acide oxalique*, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 3 (1908) 643-647.
- [13] L. Cambi, L. Szego, *Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 64 (1931) 2591-2598.
- [14] L. Cambi, L. Szego, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Lincei*, 15 (1932) 226-329.
- [15] L. Cambi, L. Malatesta, *Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze: eisensalze der Dithiocarbamidsäuren*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 70 (1937) 2067-2078.
- [16] L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, 13, (1931) 809.

- [17] A. H. Ewald, I. Ross, A. H. White, R. L. Martin, *Anomalous Behaviour at the Crossover in Iron (III) Complexes*, The Royal Society Physical Sciences, 280 (1964), 235.
- [18] A. H. White, R. L. Martin, R. Roper, *The anomalous paramagnetism of iron (III) NN-dialkyldithiocarbamates*, Australian Journal of Chemistry, 17 (1964) 294-303.
- [19] Aaron C. Rutenberg, J. Halperin, H. Taube, *Oxygen Atom Transfer in Oxidation Reduction Reactions. II. The Mechanism of the Sulfite-Nitrite Reaction*, Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 4487-4488.
- [20] P Cossee, Ziegler-Natta, *Catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts*, Journal of Catalysis, 3 (1955) 80-88.
- [21] L. Vaska, J. W. Diluzio, *Activation of Hydrogen by a Transition Metal Complex at Normal Conditions Leading to a Stable Molecular Dihydride*, Journal of the American Chemical Society, 84 (1962) 679-680.
- [22] E.O. Fischer, A. Maasböl, *On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex*, Angewandte Chemie International Edition, 3 (1964) 580-581.
- [23] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts*, Chem London, 7 (1965) 131-132.
- [24] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *Characterization of the first examples of isolable molecular hydrogen complexes, $M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$ ($M = \text{molybdenum or tungsten}$; $R = \text{Cy or isopropyl}$)*, Evidence for a side-on bonded dihydrogen ligand, Journal of the American Chemical Society, 106 (1984) 451-452.
- [25] H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, K. Itoh, *Chiral and C₂-symmetrical bis(oxazoliny)pyridine rhodium(III) complexes: Effective catalysts for asymmetric hydrosilylation of ketones*, Organometallics, 8 (1989) 846.
- [26] L. Jemson, *Synthesis, Characterization and crystal structure of trans-[2,6-bis(3-phenylpyrazol-1-yl- κ N₂) pyridine- κ N] Chloro-bis(trimethylphosphine) Ruthenium(II) perchlorate : evidence for meridional steric crowding*, Chemical Society, Dalton Transactions, 11 (1991) 2801-2805.
- [27] D. L. Christenson, C.J. Tokar, W.B. Tolman, *New Copper and Rhodium Cyclopropanation Catalysts Supported by Chiral Bis(pyrazolyl) pyridines*, A metal-dependent enantioselectivity switch organometallics, 14 (1995) 2148-2150

- [28] H. Bai, B.S. Aultl, *Infrared spectroscopic characterization of molecular complexes of dimethylcadmium with Group V and VI hydrides in inert matrices and cryogenic thin films*, Molecular Structure, 377 (1996) 235-246.
- [29] H.L. Shyu, H.H. Wei, Yu. Wang, *Characterization and crystal structure of [Ni(bpy)₃][Fe(CN)₅(NO)]·3H₂O and one-dimensional cyano-bridged [Ni(en)₂Fe(CN)₅(NO)]·H₂O* Inorganica Chimica Acta, 258 (1997) 81-86.
- [30] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Fabrication and Characterization of ZnO Nanowires /CdSe/CuSCN Eta-Solar Cell*, C. R. Chimie, 9 (2006) 717-729.
- [31] B. Bräuer, D. R.T. Zahn, T.Rüffer, G. Salvan, J.A-Hernánde, *Deposition of thin films of a transition metal complex by spin coating*, Chemical Physics Letters, 432 (2006) 226-229.
- [32] H. Bendjeffal, K. Guerfi, Y. Bouhedja, N. Rebbani, *Immobilization of complexes of some heavy metals with a 2-(4-pyridylazo)-resorcinol "PAR" on Algerian hydrothermal clay*, Physics Procedia 2 (2009) 889-897.
- [33] M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, T.M. Abdel-Fattah, *Surface layer-by-layer chemical deposition reaction for thin film formation of nano-sized metal 8-hydroxyquinolate complexes*, Polyhedron. 28 (2009) 181-187.
- [34] M.C. Stević, L. M. Ignjatović, G.-Marjanović, S. Stanišić, D.M. Stanković, J. Zima, *Voltammetric Behaviour and Determination of 8-Hydroxyquinoline Using a Glassy Carbon Paste Electrode and the Theoretical Study of its Electrochemical Oxidation Mechanism*, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 2509 – 2525.
- [35] M. A. Hussien, N. Nawar, F. M. Radwan, N.M. Hosny, *Spectral characterization, optical band gap calculations and DNA binding of some binuclear Schiff-base metal complexes derived from 2-amino-ethanoic acid and acetylacetone*, Molecular Structure, 1080 (2015) 162-168.
- [36] H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J-F. Letard, F. Djazi, A. Abbaci, K. Guerfi, Y. Bouhedja, *SILAR deposition of Ni(bpy)₃X : { X = (NCS)₂, (Fe(CN)₅NO) and (Ag(CN)₂)₂} thin films on glass substrates*, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry 46 (2016) 1741-1750.
- [37] H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Optical and electrical properties of [Co(bpy)₃Fe(CN)₅NO] thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)*, Method Mater, 5 (2016) 1-7.
- [38] H. Bendjeffal, A. Djebli, H. Mamine, T. Metidji, M. Dahak, N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Effect of the chelating agents on bio-sorption of hexavalent chromium using Agave sisalana fibers*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 26 (2018) 984-992,

- [39] Y. Jeannin, *Chimie organométallique*, Technique de l'ingénieur, France (2000).
- [40] Y. Jeannin, E. Samuel, *Nomenclature en chimie inorganique-ions*, Groupes substituants, radicaux et sels, Technique de l'ingénieur, France (1993).
- [41] A.F. Williams, *A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry*, Springer Science & Business Media (2013).
- [42] Y. Jeannin, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, *Technique de l'ingénieur K1*, France (1995).
- [43] B. Fosset, *Chimie générale et minérale*, Dunod, Paris, (2000).
- [44] P. B. Byers, A. J. Canty, R. T. Honeyman, *The synthesis of tripodal nitrogen donor ligands and their characterization as Pd II Me 2 and Pd II I Me derivatives*, *Organometallic Chemistry*, 385 (1990) 417-427.
- [45] N. Wei, N. N. Murthy, Z. Tyeklár, D. K. Karlin, *Copper(I) Complexes with Pyridyl- and Imidazolyl-Containing Tripodal Tetradentate Ligands and Their Reactions with Dioxygen*, *Inorganic Chemistry*, 33 (1994) 1177-1183.
- [46] K. Kawasaki, T. Katsuki, *Enantioselective allylic oxidation of cycloalkenes by using Cu (II)-tris(oxazoline) complex as a catalyst*, *Tetrahedron*, 53 (1997) 6337-6350.
- [47] F. Zaoui, *Synthèse et caractérisation de matériaux applications environnementale en catalyse*, Thèse de doctorat, université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [48] L.L. Merritt, E.D. Schroeder, *The Crystal Structure of 2,2' Bipyridine*, *Acta Crystallographica*, 9 (1956) 801-804.
- [49] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (1972) 723.
- [50] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Chimie inorganique*, 1^{ère} édition, De Boeck, France (2001) 0074/48.
- [51] J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis from Solution to Solid State*, Amazon, France, Paris (2000).
- [52] Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes: cours et exercices corrigés*, Editions Ecole Polytechnique, France, Paris (2006).
- [53] C. A. Tolman, *The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis*, *Chemical Society Reviews*, 1 (1972) 337-353.
- [54] K. Kalyanasundaram, *Photophysics, Photochemistry and solar energy conversion with tris (bipyridyl) ruthenium(II) and its analogues*, *Coordination Chemistry Reviews* 46 (1982) 159-244.

- [55] S. C. Santamaria, *Dépôt en couches minces et nano-structuration de complexes bistables à transition de spin et à transfert de charge : élaboration et propriétés physiques*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [56] F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse Chimique, Methodes et Techniques Instrumentales Modernes*, Dunod, Paris (2004).
- [57] M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, T.M. Abdel-Fattah, *Surface layer-by-layer chemical deposition reaction for thin film formation of nano-sized metal 8-hydroxyquinolate complexes*, Polyhedron, 28 (2009) 181-187.
- [58] R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, *Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes*, Coordination Chemistry Reviews, 250 (2006) 2093-2126.
- [59] D. W. Bruce, *Molecular Materials*, John Wiley & Sons, University of York, UK (2010).

Chapitre II
Techniques de déposition et
caractérisation des couches
minces

II.1. Introduction

Les techniques permettant de produire des matériaux sous forme de couches minces sont très nombreuses. Depuis les années soixante l'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux sous forme de couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter: isolants, semi-conducteurs, carbures, supraconducteurs et polymères. Leurs applications s'étendent sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie et biomédicale. Le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse de surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont aussi favorisé le développement industriel de ces matériaux ^[1-2].

II.2. Couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" ^[1]. Une couche dite mince, est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres) (Figure.II.1). Cela explique le rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces matériaux. C'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs ^[3]. Les propriétés d'une couche mince sont très sensibles à la nature du substrat, sur lequel elle se situe. Cela explique, pourquoi les couches d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physico-chimiques essentiellement différentes sur les substrats de nature différente ^[3].

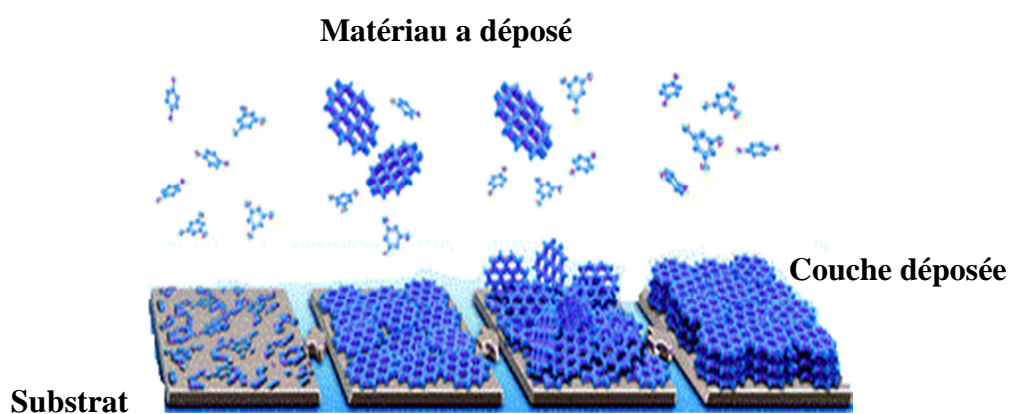


Figure. II.1: Dimensions d'une couche déposée.

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis fort longtemps. En 1835, Liebig a rapporté le premier dépôt d'argent sous forme d'un miroir argenté, en utilisant une technique chimique en solution ^[4-5].

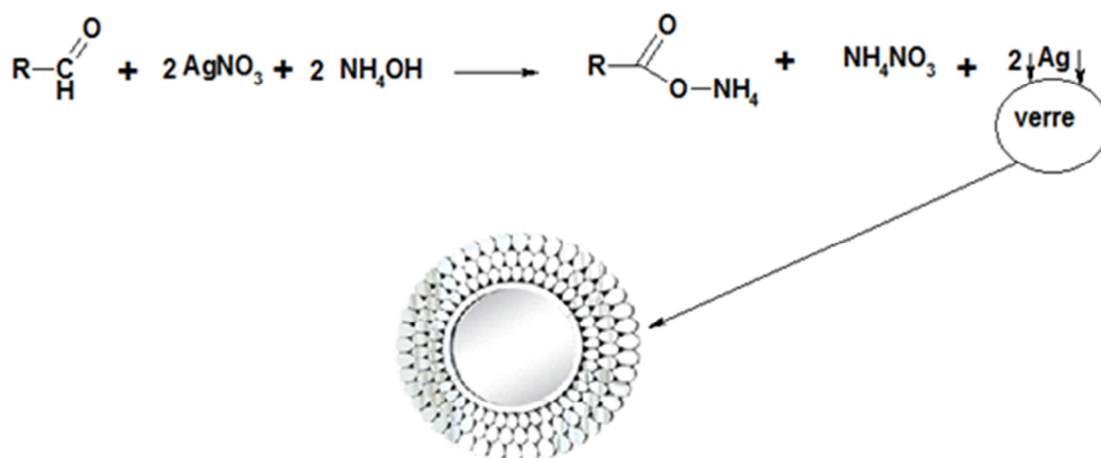


Figure.II.2: Fabrication des premiers miroirs d'argent à partir de la réduction du nitrate d'argent en solution par bain chimique ^[4-5].

En 1884, Emerson-Reynolds ont présenté un dépôt de films de PbS, par réaction de la thio-urée (thiocarbonate) et le tartrate de plomb alcalin, où le sulfure métallique est devenu très attaché comme couche spéculaire aux parois du récipient ^[6].

En 1948, Szwarc a découvert le dépôt de films de pyralène. Le matériau initial utilisé étant le p-xylène, a subi une pyrolyse à une très haute température (1100°C) sous vide (2Torr) et a abouti à des films de parylène jaunâtres, insolubles avec un faible rendement ^[7].

Dès 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tous premiers circuits intégrés. Le premier dépôt de CdS a été obtenu en 1961 et a été le matériau le plus utilisé pendant les années 1970. Dans les années 70 et 80, l'étude des miroirs multicouches XUV a d'abord été motivée par les applications sur rayonnement synchrotron telles que la microscopie X et par le développement des lasers X ^[8-10].

Au début de l'année 1980, les technologies à couches épaisses sont devenues plus utilisées en raison de leur faible coût de réalisation, et la facilité technique à réaliser des multicouches. Seules des applications à base de couches minces très spécifiques, sont encore utilisées notamment dans la conception des réseaux de haute précision, et les circuits hyperfréquences ^[8,12].

En 1991, 35 composants ont été préparés par cette méthode et ont été rapportés. Parmi ces composants, nous citons : CdS, CdSe, ZnS, SnS, PbS, Bi₂S₃, Sb₂S₃ et CuS. Les

travaux sur les couches minces déposées chimiquement étaient motivés par l'émergence des applications dans le domaine de l'énergie solaire^[13].

En 1998, A. Helmaoui et al. ont présenté une procédure technologique de dépôt et une étude des propriétés électriques des couches minces n-CdTe/ZnSe dopées par l'indium pour des applications photovoltaïques^[14].

En 2012, A.A.M. Farag et al. ont été les premiers à évaluer les propriétés spectral-optique, électrique et thermique des films minces du complexe de quinoléine-8-hydroxy-5,7-dinitroquinolate^[15].

En 2012 aussi, H. Benzarouk et al. ont étudié l'influence des éléments dopants et la concentration sur les propriétés électrochimiques de la microstructure de ZnO déposé sous forme de couche mince par pulvérisation pyrolyse^[16].

En 2014, A.A.M. Farag et al. ont réalisé l'évaluation structurale et optique nanocristalline du Ni(II)-8-hydroxyquinoleine par la technique de réaction en surface statique étape par étape pour des applications optoélectriques^[17].

En 2016, notre groupe a réussi pour la première fois à déposer des complexes à base de Ni(II) et étudier leurs propriétés optiques et électriques^[18,19].

En 2017, M. Zeggar et al. ont étudié les propriétés optiques de films minces élaborés à partir de la déposition du $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ par la technique SILAR (successive ion layer adsorption and reaction)^[20] (Figure.II.3).

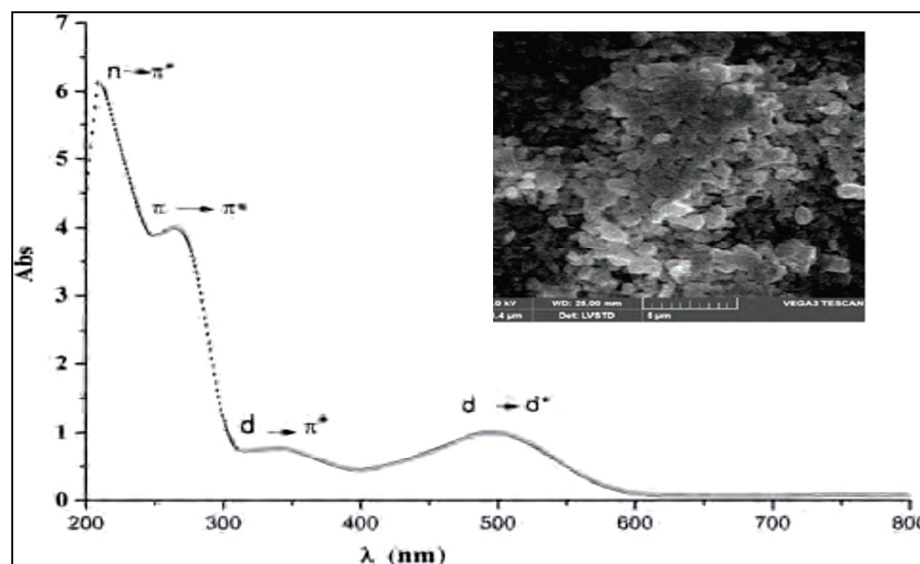


Figure.II.3: Spectre d'absorbance et image de MEB d'une couche mince à base de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ^[20]

En 2019 nous avons réalisé la déposition des complexes à base de Ni(II) et Co (II) et étudiée leurs propriétés optiques, électriques et structurales ^[21].

Actuellement, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique.

II.3. Etapes à suivre pour déposer une couche mince

Tous les procédés de déposition de couches minces comportent quatre, parfois cinq étapes successives :

- **Source** : Constitue le matériau de base du film mince à élaborer, elle peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé, par sa sublimation : canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". La source solide peut être occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées ^[22].

- **Transport** : Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un paramètre important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. Dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents ^[22].

- **Dépôt** : La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont : l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " coefficient de collage", l'énergie déposée sur la surface et la " température du substrat"^[22].

- **Analyse** : La dernière étape dans le processus d'élaboration est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné ^[22].

II.4. Méthodes de déposition des complexes

Les couches minces à base des complexes métalliques peuvent être élaborées, en utilisant plusieurs méthodes physico-chimiques, telles que : Auto-assemblage moléculaire (molecular self-assembly), technique de langmuir-Blodgett (LB), spin-coating, CVD (chemical vapor deposition), spray pyrolyse. Après une brève description de ces techniques, nous présenterons de manière assez détaillée les deux méthodes CBD (chemical bath deposition) et SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) techniques qui ont été choisies dans notre travail.

II.4.1. Auto-assemblage moléculaire (molecular self-assembly)

Une monocouche auto-assemblée est un assemblage moléculaire formé spontanément par l'immersion d'un substrat approprié dans une solution composée de deux surfactants actifs dans un solvant organique. Les deux surfactants les plus communs pour former des monocouches auto-assemblées sont les thiols sur l'or et les silanes sur les substrats en verre ou en quartz.

L'auto-assemblage des matériaux hybride s'effectue spontanément, c'est d'ailleurs l'un des intérêts principaux de cette méthode. En effet, en trempant tout simplement un substrat hydroxylé dans une solution de matériaux à déposer, les molécules s'adsorbent spontanément en surface, pour former un recouvrement moléculaire ^[23].

La première étape de l'auto-assemblage d'une monocouche doit être effectuée en milieu anhydre. La présence d'eau dans le système entraînerait la polymérisation des molécules en solution avant même l'ancrage en surface. Lorsque le système est anhydre, les groupements hydroxyles de la source réagissent avec les groupements alkoxydes (ou chloro) du silane pour former de robustes liens covalents Si-O-Si (Figure.II.4) ^[23].

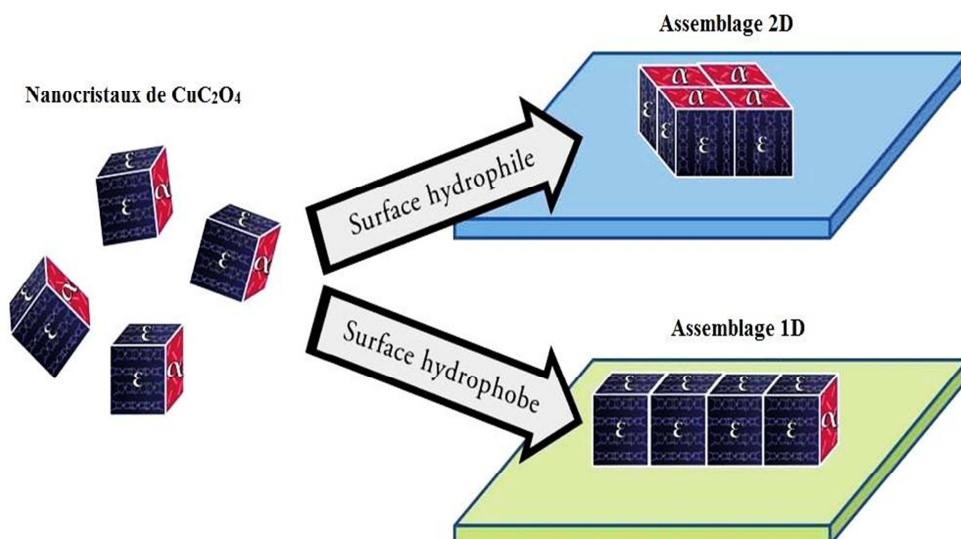


Figure.II.4: Schéma descriptive de l'auto-assemblage moléculaire.

II.4.2. Spin-coating

La technique spin-coating consiste à déposer un fluide sur un support puis évaporer le solvant par centrifugation (Figure.II.5). Néanmoins, dans le cas de fluides peu visqueux la surface obtenue est très irrégulière. Pour pallier à ce problème le complexe peut être mélangé avec un polymère qui augmente la viscosité, mais l'inconvénient de cette méthode réside dans la perte d'une grande partie des propriétés électriques et optiques de ces films^[24].

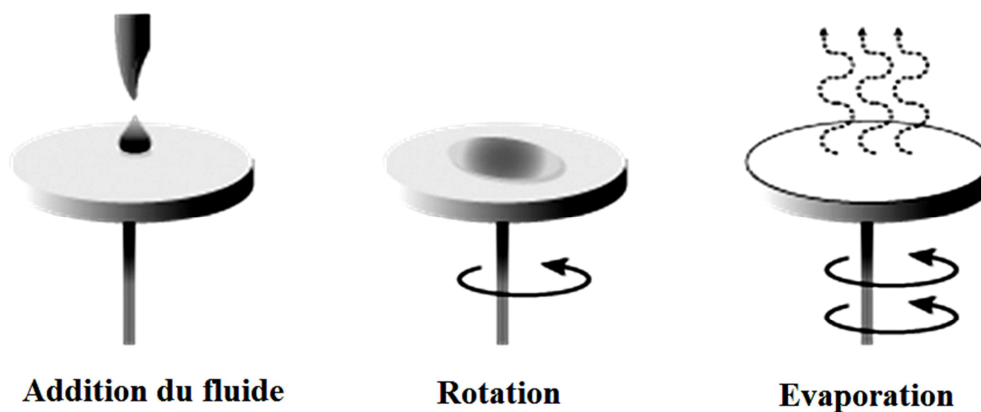


Figure.II.5: Schéma descriptive de la déposition par spin-coating.

II.4.3. Technique de Langmuir–Blodgett (LB)

Les monocouches déposées par la technique de Langmuir Blodgett sont formées à l'interface aqueuse et transférées sur un support (Figure.II.6). Après évaporation du solvant, ce matériau forme un film mono-moléculaire à la surface de l'eau. Une barrière mobile permet de comprimer ce film afin de ne laisser aucun espace libre sur la surface^[25].

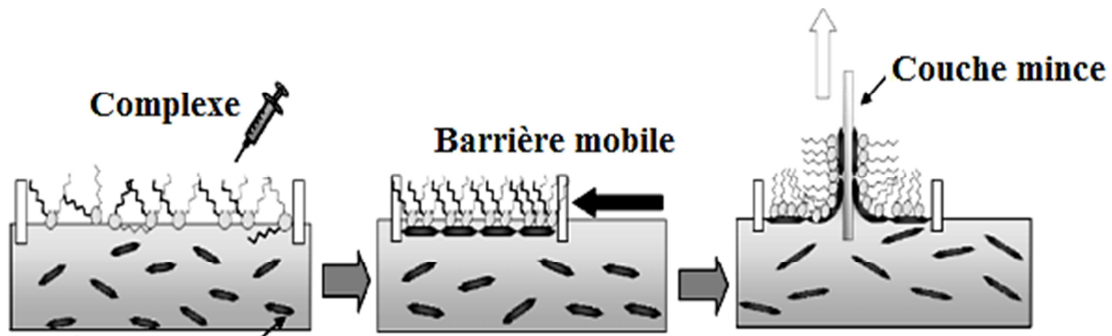


Figure.II.6: Déposition des monocouches par la technique de Langmuir Blodgett.

Toutes les molécules du complexe se disposent parallèlement les unes aux autres et de manière schématique, perpendiculairement au plan de la surface liquide, avec l'extrémité hydrophile au contact de l'eau. La surface du substrat est immergée perpendiculairement puis retirée doucement la barrière mobile [25].

II.4.4. Déposition chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) consiste à évaporer le matériau à déposer sur un substrat. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction (Figure. II.7). Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs [26].

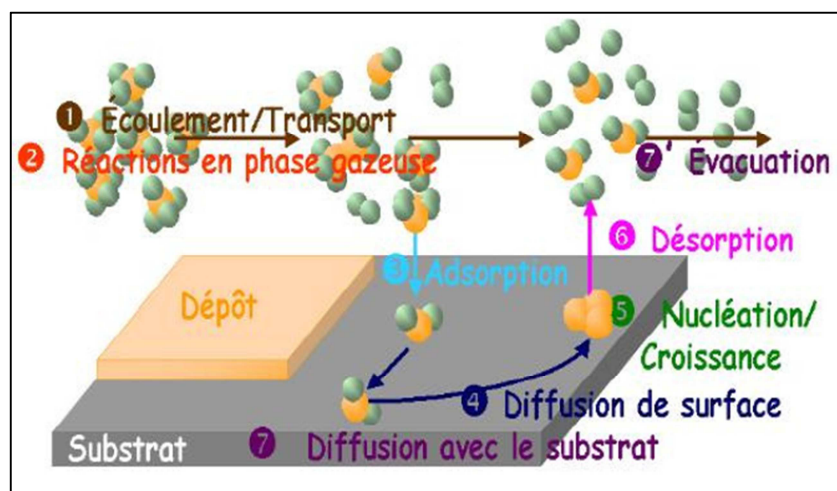


Figure.II. 7 : Différentes étapes du dépôt chimique en phase vapeur.

II.4.5. Dépôt par spray pyrolyse (PSD)

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer des films minces et épais. L'équipement typique de cette technique se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, d'un réchauffeur de substrat et d'un régulateur de température. Dans un atomiseur ultrasonique les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine. Le dépôt des couches minces se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (Figure. II.8). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface ^[27].

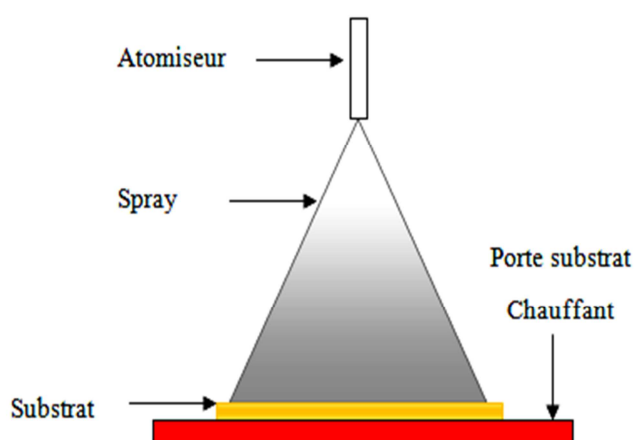


Figure II.8: Schéma synoptique d'un équipement de déposition par spray pyrolyse.

II.4.6. Déposition par bain chimique (CBD)

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique). La CBD est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure. La réaction entre les précurseurs dissous, généralement en solution aqueuse, a lieu à basse température ($<100^{\circ}\text{C}$).

L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de grandeurs facilement contrôlables telles que la température du bain, le pH de la solution et la concentration des réactifs. Ces paramètres, alliés à la capacité de la CBD à recouvrir de grandes surfaces de façon reproductible et à faible coût, permettent ainsi une éventuelle application de cette technique dans le domaine industriel ^[28-30].

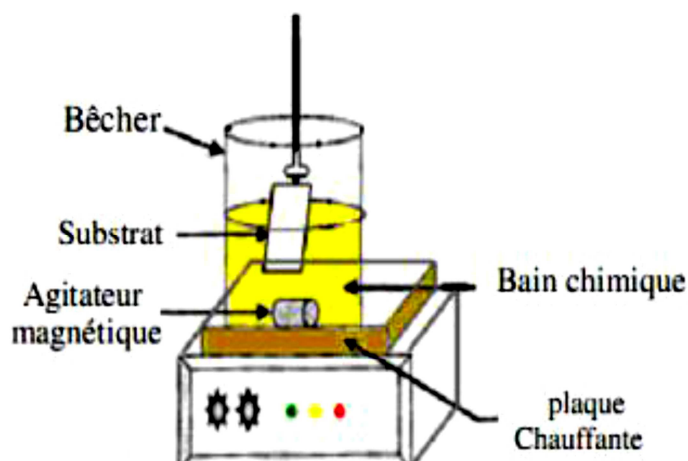


Figure.II.9: Montage de déposition par bain chimique (CBD).

Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène ^[28-30].

II.4.7. Méthode SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction)

Dans notre travail, la méthode SILAR a été utilisée comme méthode de déposition pour l'élaboration de dépôts sous forme de couches minces, à base de complexes de Ni(II) et Co(II). Cette méthode de déposition présente une facilité de mise en œuvre, un contrôle précis de l'assemblage moléculaire, et de l'épaisseur de la couche. Les références bibliographiques mettent en exergue différents types d'assemblage de couches minces obtenues pour différents complexes de Cobalt et de Nickel ^[17].

Cette méthode de déposition est basée sur l'adsorption et la réaction des ions de la solution du précurseur sur la surface du substrat pour aboutir à la formation d'une couche mince. Le substrat est immergé dans une solution contenant des cations (A^{+2}), rincé avec l'eau bidistillée, puis immergé dans une solution anionique contenant les contre anions (X^-), et rincé une seconde fois. Ce cycle donne une monocouche, la répétition de ce cycle plusieurs fois permet d'atteindre l'épaisseur du film désirée (Figure.II.10) ^[29,31,32].

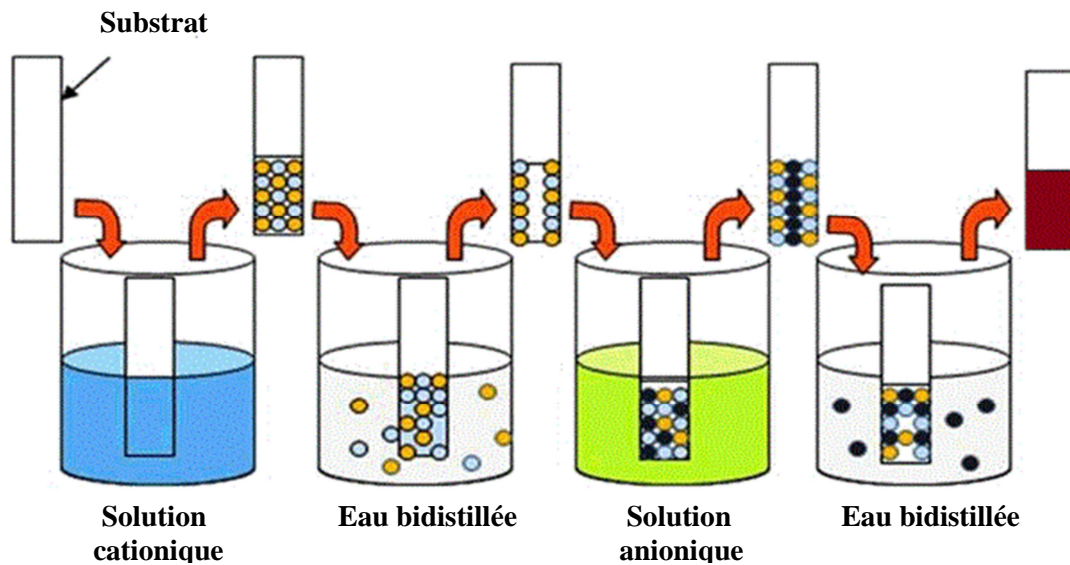


Figure.II.10: Technique SILAR « successive ionic layer adsorption and reaction ».

Le mécanisme de cette méthode repose sur quatre étapes :

a. Activation de la surface du substrat

L'activation de la surface du substrat permet de créer des sites actifs sur la surface du substrat, par traitement chimique (bases fortes); permettant une bonne adhésion de la première couche (couche d'accrochage) sur le substrat (Figure.II.11).



Figure.II.11: Activation chimique de la surface du substrat.

b. Adsorption du précurseur cationique

L'adsorption des ions du précurseur cationique sur les sites activés de la surface du substrat (Figure.II.12), est due aux forces d'attraction qui existe entre les ions et la surface du substrat. Ces forces d'attractions sont de nature chimiques et/ou électrostatiques. L'adsorption des ions du précurseur cationique dépend de la concentration, température de la solution, et la nature du substrat utilisé.

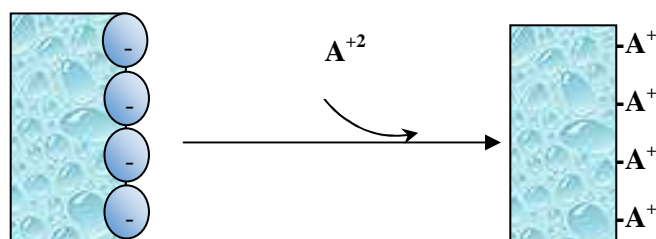


Figure.II.12: Adsorption du précurseur cationique.

c. Réaction ionique

La réaction du précurseur anionique avec les cations pré-adsorbés forme une monocouche du matériau insoluble dans l'eau (Figure.II.13).

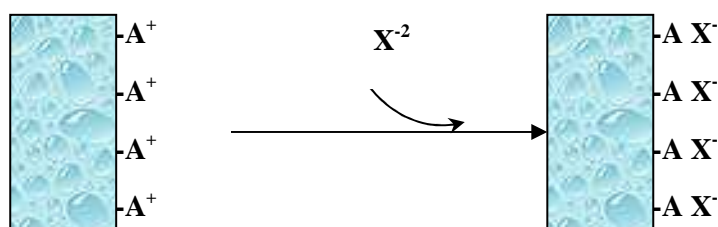


Figure.II.13: Réaction des anions avec les cations pré-adsorbés sur la surface du substrat.

d. Rinçage

Le rinçage permet d'empêcher la contamination des solutions des précurseurs par précipitation du matériau à déposer, et évite la formation de clusters du matériau à déposer sur la surface du substrat (Figure.II.14).

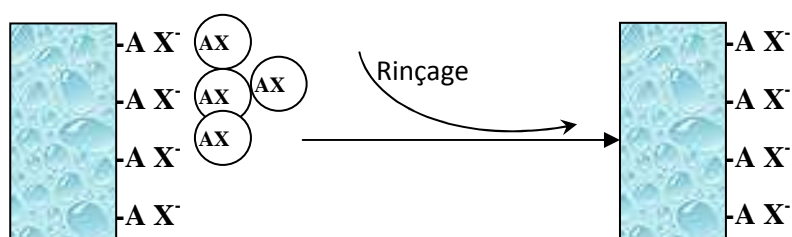


Figure.II.14: Rinçage de couches obtenues.

Figure.II.14 : Etapes de formation d'une couche mince par la méthode SILAR.

II.5. Techniques de caractérisations des couches minces déposées

II.5.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis

Les méthodes spectroscopiques présentent l'avantage d'être simples. Les mesures d'absorbance permettent d'étudier l'évolution de l'épaisseur des couches minces grâce aux spectres de ces dernières.

La mesure de l'absorbance des couches minces des complexes déposés est réalisée par rapport à une lame de verre vierge (faisceau de référence). Pour réaliser cette étude on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche déposée sur le substrat. Ces mesures ont permis d'obtenir les spectres d'absorbance $A=f(\lambda)$ et transmittance $T=f(\lambda)$.

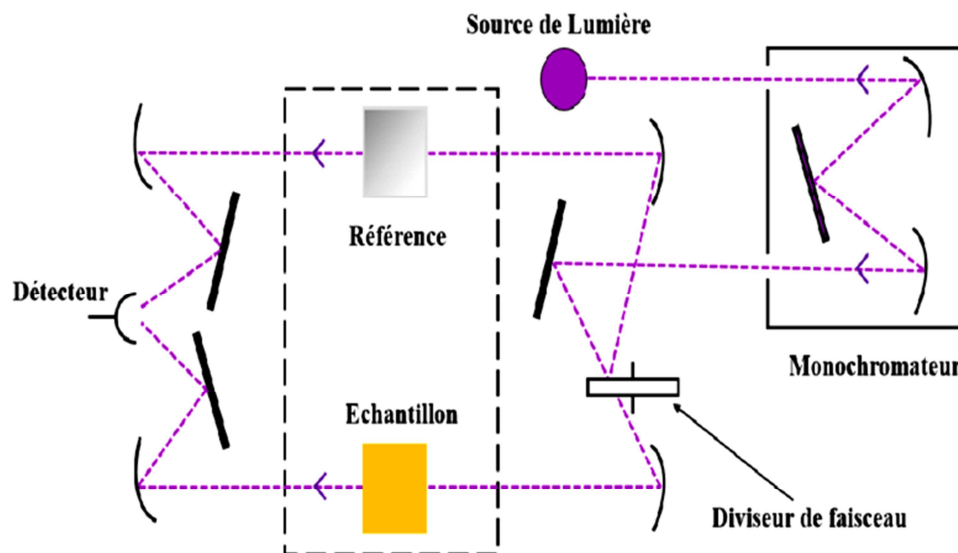


Figure.II.15: Principe de la caractérisation par un spectrophotomètre UV-Vis.

II.5.2. Mesures d'épaisseur des couches minces

Le profilomètre est utilisée pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est de 125mm (Figure II.16). L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille de haut en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement vertical de l'aiguille est mesuré électriquement et converti en format numérique ^[33].



Figure.II.16: Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre Dektak.

II.5.3. Caractérisation par spectrométrie infrarouge

L'infrarouge met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 1 et 50 μm pour identifier des composés par des procédés basés sur l'absorption de la lumière par l'échantillon (Figure.45). Les radiations issues de la source poly-chromatique viennent frapper une séparatrice, constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr. Ce dispositif permet de générer deux faisceaux dont l'un se dirige vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile dont on fait varier la distance à la séparatrice. Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (1-2,5 μm) et en moyen infrarouge (2,5-50 μm). Le domaine du moyen infrarouge (40 - 4000 cm^{-1}) est plus riche en informations sur les structures analysées. De ce fait, il est très utilisé comme méthode non destructif pour identifier les composés moléculaires organique et inorganiques, dont il permet de garder une sorte d'empreinte. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, qui complète la méthode dispersive initiale, offre de nombreuses possibilités de traitement des spectres et permet l'analyse des micro-structures (couches minces, cristaux ou poudres) ^[26].

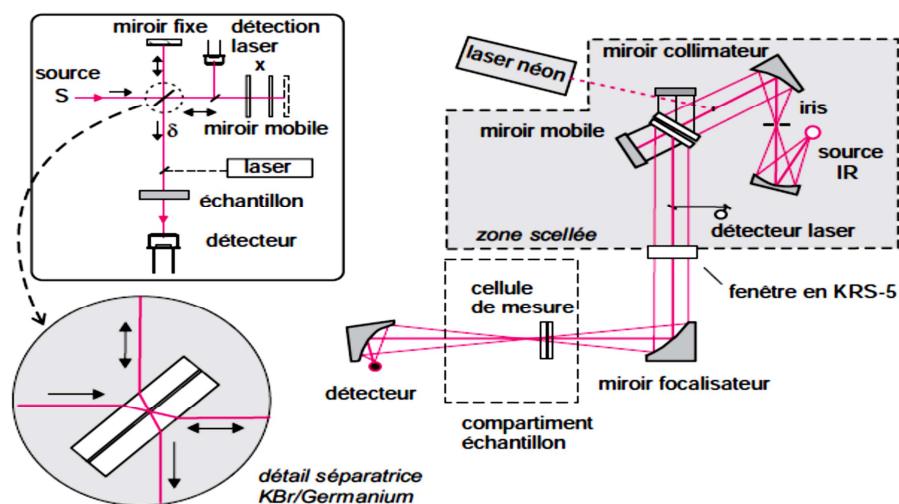


Figure.II.17: Schéma optique d'un spectrophotomètre infrarouge.

II.5.4. Caractérisation de la morphologie de la surface

A l'aide d'un microscope électronique à balayage et microscope optique nous avons effectué des caractérisations microstructurales. Le microscope électronique à balayage nous a permis d'analyser la morphologie de surface, de mesurer les tailles et l'évolution des grains.

Ce microscope permet le seuillage et la détection des particules afin de les quantifier en fonction de leur taille et de remonter ainsi à leur taille moyenne. La caractérisation des couches minces par le microscope électronique à balayage a été réalisée par un faisceau très fin d'électrons monocinétique, qui balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur contrôlant la brillance d'un oscilloscope cathodique, dont le balayage est synchronisé avec le faisceau d'électrons ^[34] (Figure.II.18).

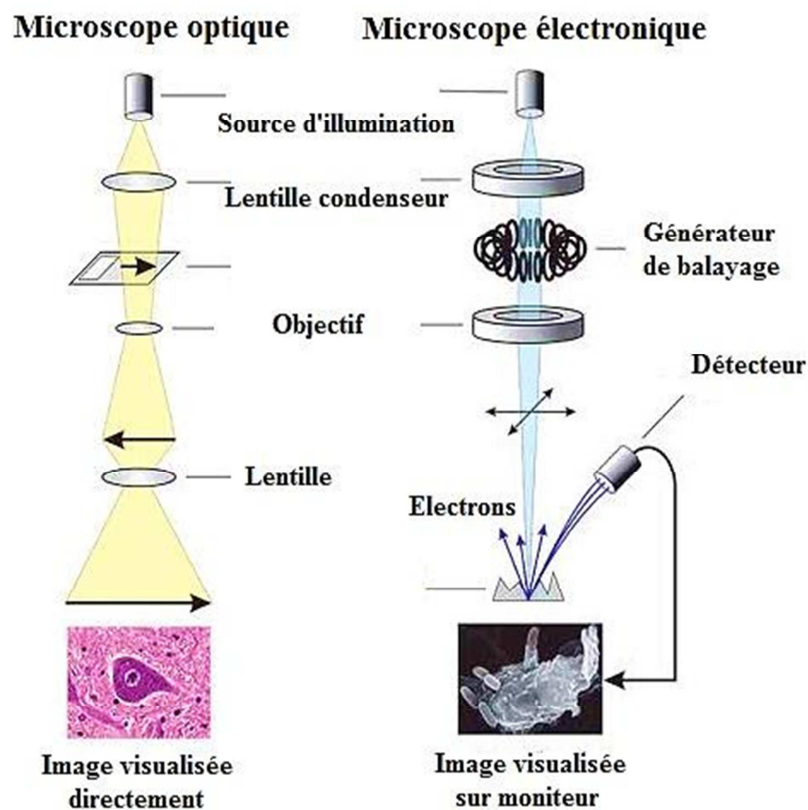


Figure.II.18: Caractérisation des couches minces par microscope optique et électronique.

II.5.5. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Dans le cas des couches minces, la diffraction des rayons X en incidence rasante semble plus appropriée que la configuration Bragg-Brentano. En effet, le volume irradié est plus important que dans une configuration $\theta/2\theta$. Plus l'angle d'incidence est faible, plus la profondeur de pénétration est faible. Il en découle que l'information obtenue sur les diffractogrammes concerne plus l'échantillon que son substrat ^[14].

Dans notre cas l'identification de phases sur couches minces a été effectuée par un diffractomètre en incidence rasante (Figure.II.19). La détection est faite par un détecteur refroidi par effet Peltier. La grande résolution en énergie de ce détecteur ($\Delta E < 0,3$ keV) permet d'éliminer les raies de diffraction non désirées (comme la K_{β}) ainsi qu'une bonne partie de la fluorescence. L'angle faisceau-échantillon reste constant et sa valeur est fixée à $\alpha=1^{\circ}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans un domaine angulaire (10° - 80°)^[35].

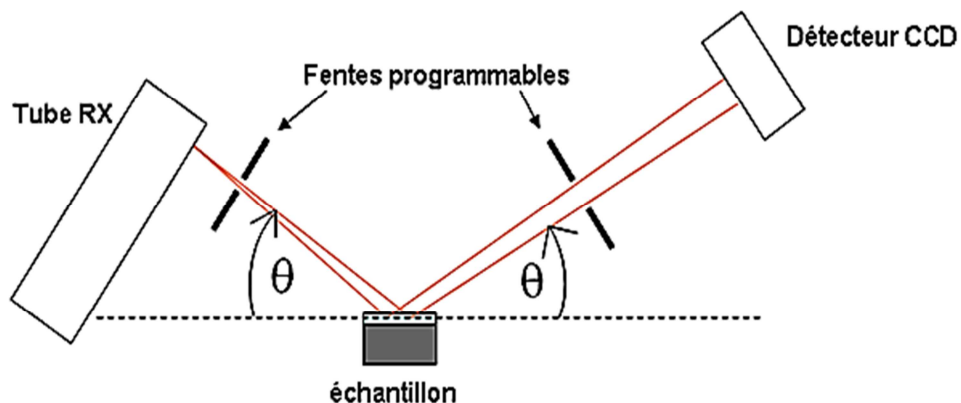


Figure.II.19: Principe de la caractérisation des couches minces par DRX.

Références

- [1] O. Daranféd, *Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4* , Thèse de doctorat, Université de Constantine (2013).
- [2] A. Ferdi, *Synthèse et Propriétés électriques et optiques des composés du type $Cu(In,Ga)Se_2$* , Thèse de doctorat, Université de Annaba (2009).
- [3] D. Glocker, S. Ismat Shah, W. D Westwood, *Handbook of Thin Film Process Technology*, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia (1995).
- [4] J. Liebig, *Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols*, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 14 (1835) 133.
- [5] J. Liebig, *Ueber Versilberung Und Vergoldung Von Glas*, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 98 (1856) 132-139.
- [6] J. Emerson-Reynolds, *The synthesis of galena by means of thiocarbamide, and the deposition of lead sulphide as a specular film*, *J. Chem. Soc. Trans*, 45 (1884) 162-165.
- [7] M. Szwarc, *The C-H Bond in Toluene and Xylenes*, *Journal of Chemical Physics*, 16 (1948) 28-136.
- [8] V. Santucci, *Elaboration et caractérisation de couches minces polymères par CVD et PHOTO-CVD pour des applications optiques*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [9] E. Spiller, R. Feder, J. Topalian, D. Eastman, W. Gudat, D. Sayre, *X-ray Microscopy of Biological Objects with Carbon $K\alpha$ and with Synchrotron Radiation*, *Science*, 191 (1976) 1172-1174.
- [10] J. Kirz, H. Rarback, *Soft X-ray microscopes*, *Review of Scientific Instruments*, 56 (1985).
- [11] F. Delmotte, *Couches minces et optiques multicouches dans le domaine spectral XUV (1 nm à 60 nm)*, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud11 (2010).
- [12] J. Whao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, *Organometallic chemical vapor deposition of high T_c superconducting films using a volatile, fluorocarbon-based precursor*, *Applied Physics Letters*, 53 (1988) 1750.
- [13] H. Moualkia, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)*, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2010).

- [14] A. Helmaoui, A. Belghachi, A.V. Simachkevitch, *Etudes des Propriétés Electriques des Couches Minces n-CdTe:In sur ZnSe pour des Applications Photovoltaïques*, Rev. Energ. Ren: Physique Energétique, (1998) 89-93.
- [15] A. Farag, S.M.S. Haggag, *Thin film assembly of nano-sized Zn(II)-8-hydroxy- 5,7-dinitroquinolate by using successive ion layer adsorption and reaction (SILAR) technique: Characterization and optical-electrical-photovoltaic properties*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 93 (2012) 116-124.
- [16] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, M. Guerioune, J. C. Bernède, H. Bendjeffal, *Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis*, Superlattices and Microstructures, 52 (2012) 594-604.
- [17] A.A.M. Farag, M. K. Obada, M.E. Mahmoud, *Structural and optical evaluations of deposited nanocrystalline NiO thin films via a Ni(II)-8-hydroxyquinolate complex by the static step-by-step, Soft surface reaction technique for optoelectronic applications*, Polyhedron, 71 (2014) 75-84.
- [18] H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J-F. Letard, F. Djazi, A. Abbaci, K. Guerfi Y. Bouhedja, *SILAR deposition of Ni(bpy)₃X : { X = (NCS)₂, (Fe(CN)₅NO) and (Ag(CN)₂)₂} thin films on glass substrates*, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 46 (2016) 1741–1750.
- [19] H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Optical and electrical properties of [Co(bpy)₃Fe(CN)₅NO] thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)*, Method Mater, 5 (2016) 1-7.
- [20] M. Zeggar, H. Bendjeffal, H. Mamine, A. Djebli, Y. Bouhedja, *Successive ionic layer adsorption and reaction deposition and optical study of Ag₂[Fe(CN)₅NO] thin films deposited on glass substrate*, American Scientific Publishers, 6 (2017)1–5.
- [21] H. Mamine, H. Bendjeffal, T. Metidji, A. djebli N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Structural, optical and electrical properties of Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films deposited on glass substrates*, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 4 (2019) 459-466.
- [22] K. Kamli, *Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain*, Thèse de doctorat, Université de Biskra (2013).
- [24] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, *Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review*, Indian Journal of Physics, 83(2009) 493–502.

- [25] S. Acharya, J.P. Hill, Ariga, *Soft Langmuir–Blodgett Technique for Hard Nanomaterials*, *Advanced Materials*, 21 (2009) 2959-2981.
- [26] F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse Chimique, Methodes Et Techniques Instrumentales Modernes*, Dunod, Paris, (2004).
- [27] D. Vaufrey, *Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques*, Thèse de Doctorat, Université de Lyon (2003).
- [28] B. Long, S. Cheng, H. Zhou, J. Liao, *The Optical and Electrical Characteristics of ZnS:In Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method*, *ECS Solid State Letters*, 3 (2014) 140-143.
- [29] D.B. Mitzi. *Solution Processing of Inorganic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2009).
- [30] N. K. Allouche, T. Ben Nasr, N. T. Kamoun, C. Guasch. *Synthesis and properties of chemical bath deposited ZnS multilayer films*, *Materials Chemistry and Physics*, 123 (2010) 620-624.
- [31] R.N. Bulakhe, N.M. Shinde, R.D. Thorat, *Deposition of copper iodide thin films by chemical bath deposition (CBD) and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) methods*, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 1661-1667.
- [32] M.S.S. Haggag, A.A.M. Farag, M.A. Refea, *Successive ion layer adsorption and reaction (SILAR) technique synthesis of Al(III)–8-hydroxy-5-nitrosoquinolate nano-sized thin films: Characterization and factors optimization*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102 (2013) 150-158.
- [33] L. Nougaret, *Elaboration Et Caractérisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO₃ par pulvérisation cathodique Rf magnétron pour des applications détecteurs IR-L*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier (2007).
- [34] N. Sbai-Benchikh, *Couches minces nano structurées de carbone dopées ou alliées : Elaboration par ablation laser femto seconde et caractérisations*. These de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2003).
- [35] A. Chapelle, *Elaboration et caractérisation de films minces nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2012).

Partie Expérimentale

Chapitre III
Déposition des complexes de
la 8-hydroxyquinoléine par
CBD

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons une description des différents procédés expérimentaux qui ont été utilisés dans ce travail à savoir : nettoyage des substrats, activation de la surface, protocole de déposition permettant l'obtention des couches minces d'une matrice de complexes de Ni(II) et Co(II). Puis, dans une seconde partie, nous nous intéresserons à l'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques (stœchiométrie, pH, température et le temps d'immersion) sur la déposition des complexes élaborés par le procédé CBD. Nous terminerons ce chapitre par la présentation des résultats de l'étude des propriétés structurales (par rayons X), optiques et électriques des complexes de Ni(II) et Co(II) ainsi déposés.

III.2. Préparation et nettoyage des substrats

Pour l'obtention de couches minces des complexes de Ni(II) et Co(II) avec la 8-hydroxyquinoléine, notre choix s'est porté sur des lames en verre (22x22mm) comme substrats de déposition. La qualité des couches déposées à propriétés électriques, magnétiques ou optiques dépend du degré de propreté et l'état de la surface du substrat utilisé ^[1,2], Ainsi doit on suivre un protocole de nettoyage basé sur les étapes suivantes :

1. Vérification visuelle de la surface des substrats avant nettoyage. Elle est basée sur un choix de substrats transparents, de surface homogène, et ne doit comporter ni rayures ni des défauts de planéité.
2. Nettoyage des substrats choisis en utilisant un détergent commercial, pour l'élimination de toutes traces de graisses et de poussières. Cette opération est réalisée dans un bain à ultrason pendant 7 min.
3. Rinçage des substrats avec de l'eau bidistillée et élimination des traces du détergent.
4. Nettoyage du substrat avec de l'éthanol pour éliminer les traces des matières organiques dans un bain à ultrason pendant 7 min.
5. Nettoyage du substrat avec de l'eau bidistillée.
6. Séchage des substrats à une température de 105 °C pendant 1h et 30 min ^[1-4].

L'application de ce protocole permet d'obtenir une bonne adhérence du dépôt, ainsi qu'une bonne homogénéité des couches déposées (Figure.III.1).

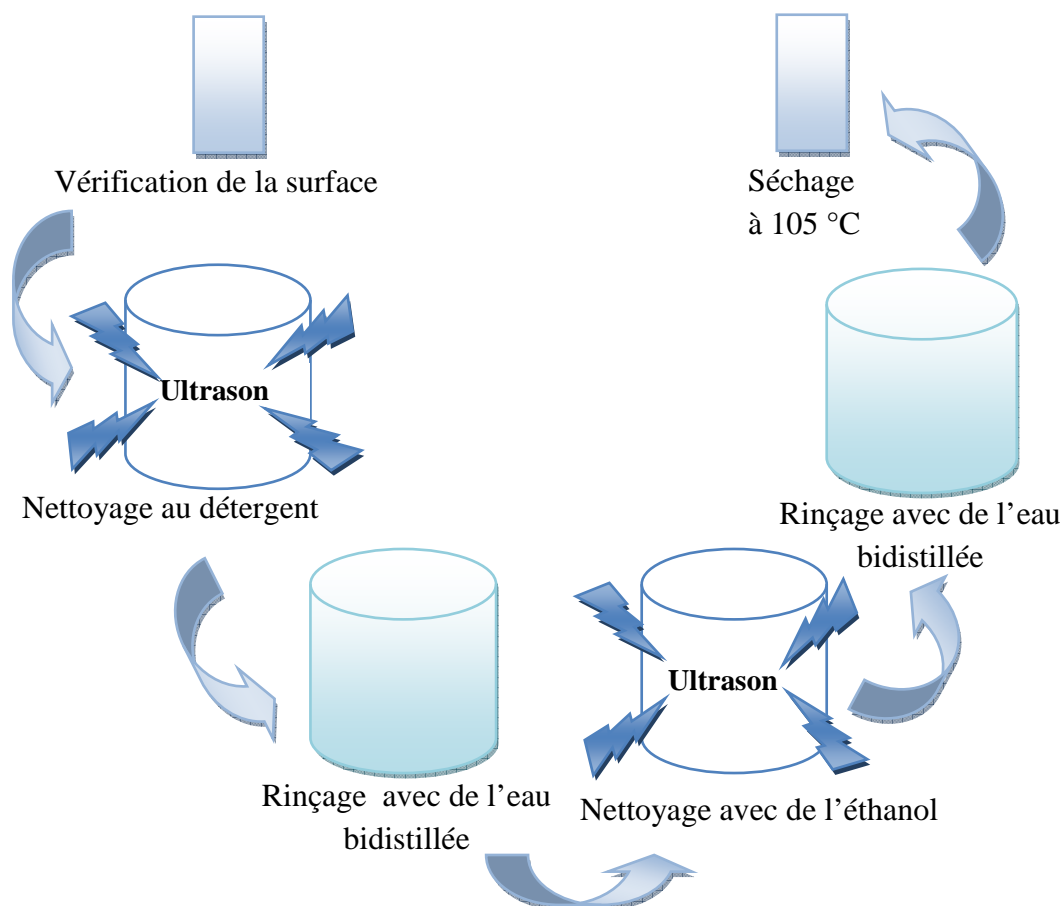


Figure.III.1: Méthode de nettoyage des substrats de déposition

III.3. Activation de la surface du substrat

L'activation des surface des substrats peut être réalisée en utilisant plusieurs méthodes, tel que l'attaque par l'acide fluorhydrique, Sn^{+2} / Ultrason ou par traitement avec des bases fortes (NaOH ou KOH). Dans notre travail, les lames de verre ont été immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol/L pendant 12 heures de temps, puis rincer avec de l'eau bidistillée, ce qui permet l'émergence de sites chargés négativement à la surface des substrats activés, et assure une bonne adhésion de la couche avec la surface du substrat, le mécanisme d'activation est présenté par le (Schéma.III.1) ^[5].

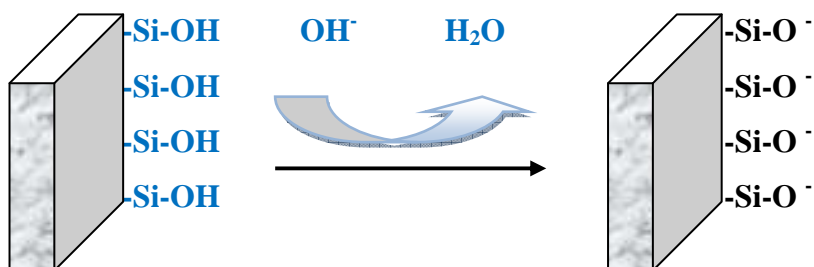


Schéma.III.1: Mécanisme d'activation de la surface du substrat en verre.

III.4. Méthode de la déposition

La technique CBD est actuellement l'une des méthodes les plus prisées pour l'élaboration des couches minces. En effet, le processus CBD présente une large gamme d'avantages, notamment par sa simplicité, son économie et ses couches minces qui peuvent être déposées à basse température sur divers types de substrats [6-8].

Le dépôt des couches minces des complexes sur un substrat en verre, par bain chimique a été réalisé comme suit :

On introduit dans un bain thermostaté un bécher contenant 25 ml de solution du métal à étudier et 25 ml de solution du ligand. Le substrat est immergé pendant 30 min dans la solution du complexe. Ce même protocole a été appliqué pour l'étude de l'influence des différents paramètres sur la déposition des complexes étudiés. L'échantillon est ensuite introduit dans une étuve électrique pendant 10 min à 105°C [9-10]. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince des complexes par bain chimique sont illustrées sur la Figure.III.2.

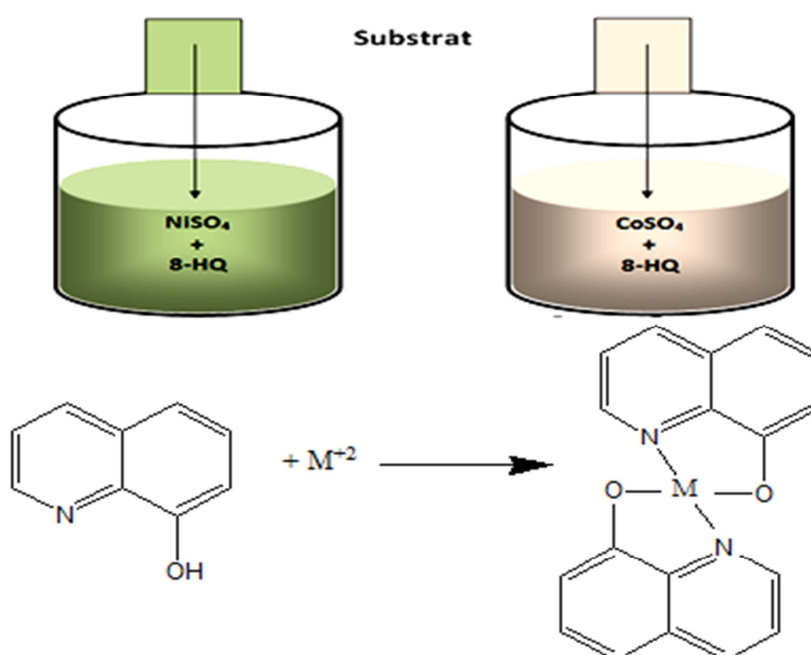


Figure.III.2: Étapes de formation d'une couche mince des complexes par bain chimique.

Pour déterminer les masses des couches minces formées après chaque déposition, nous avons pesé au préalable à l'aide d'une balance analytique à haute précision ($\pm 10^{-5}$) tous les substrats vierges, chaque pesée a été faite trois fois. Après déposition, chaque lame de verre a été pesée, inventoriée, conservée dans du papier aluminium, et rangée dans une boîte hermétique afin d'éviter toute contamination (particules de poussières, et matières volatiles).

III.5. Influence des paramètres physico- chimiques sur la déposition des complexes de Ni(II) et Co(II) avec la 8-hydroxyquinoléine

III.5.1. Influence du pH sur la déposition des complexes

L'étude de l'influence du pH (1- 6) sur la déposition du complexe : $[M(8-HQ)]$, $M = Ni(II)$ ou $Co(II)$, par CBD a été suivie dans le domaine UV-Vis (200-800 nm) et par mesure de l'épaisseur de la couche avec un profilomètre (Dektak 3030 Surface Profiler) ^[9-10]. Cette étude a été réalisée à 20 °C, à partir d'une solution de métal à 10^{-2} M et d'une solution de ligand à $2 \cdot 10^{-2}$ M. Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$ et $d = f(\text{pH})$ (Figures.III.3, III.4), et aussi par les dépendances $T = f(\lambda)$ (Figure An.1 de l'annexe).

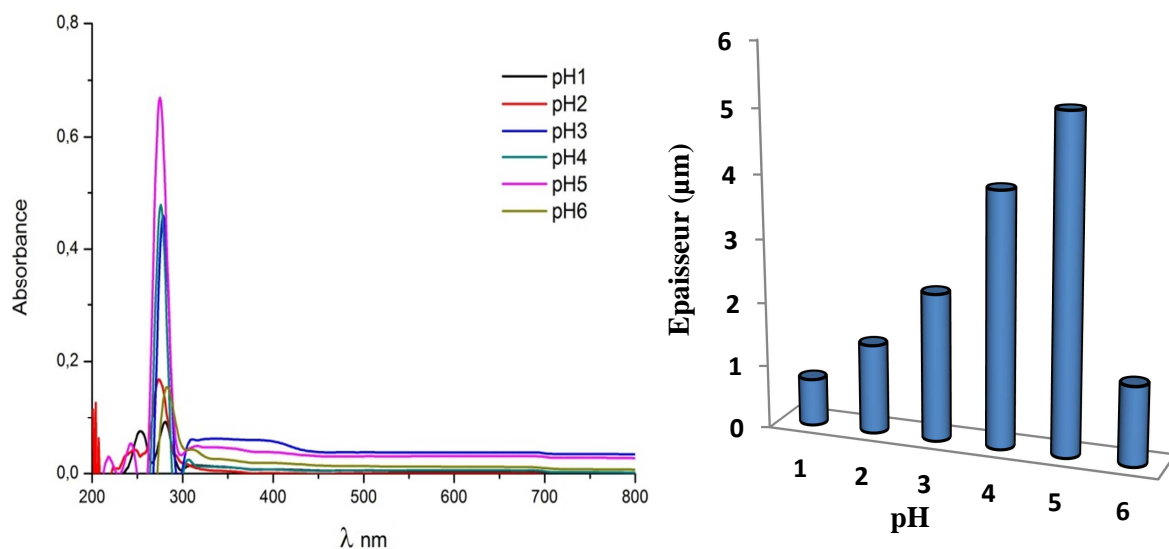


Figure.III.3: Influence du pH sur la déposition du complexe de $[Ni(8-HQ)_2]$ ($T^\circ = 20^\circ C$ et 20 min d'immersion).

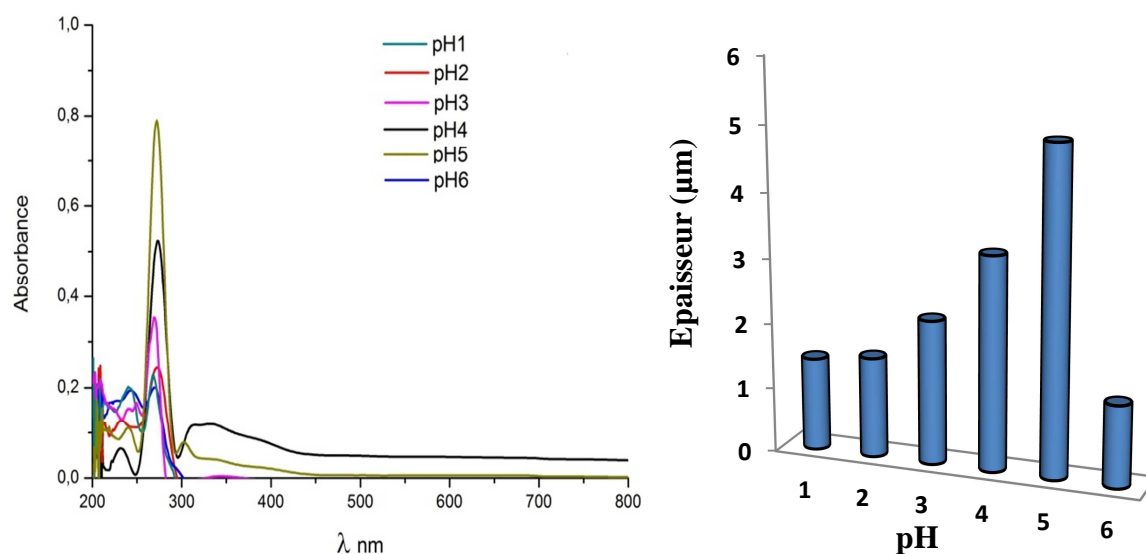


Figure.III.4: Influence du pH sur la déposition du complexe de $[Co(8-HQ)_2]$ ($T^\circ = 20^\circ C$ et 20 min d'immersion).

Les spectres $A=f(\lambda)$ obtenues présentent des absorbances maximales aux longueurs d'onde respectives (275 nm et 278 nm), et l'étude de l'évolution de l'épaisseur des couches déposés en fonction du pH, $d= f(\text{pH})$, permet de visualiser le pH optimal de déposition. En effet nous constatons qu'un milieu fortement acide influe négativement sur l'épaisseur des couches déposées. A pH =5 l'épaisseur des films obtenus atteint 5.2 μm et 4.97 μm pour les complexes de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$.

Les résultats obtenus, ainsi que les masses des couches déposées confirment cette déduction, (Tableau An.1 et An.2 de l'annexe).

III.5.2. Influence de la stœchiométrie sur la déposition des complexes de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$

L'étude de l'influence de la stœchiométrie sur la déposition des complexes de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$ a été suivie dans le domaine UV-Vis (200-800nm), en utilisant le même protocole opératoire. Les complexes élaborés sont déposés sur des lamelles en verre par immersion de ces derniers dans le complexe correspondant pendant 20 min, pH= 5 et température 20° C. Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A= f(\lambda)$ et $d= f(M/R)$ (Figures III.5, III.6), et aussi par les dépendances $T= f(\lambda)$ (Figure An.2 de l'annexe).

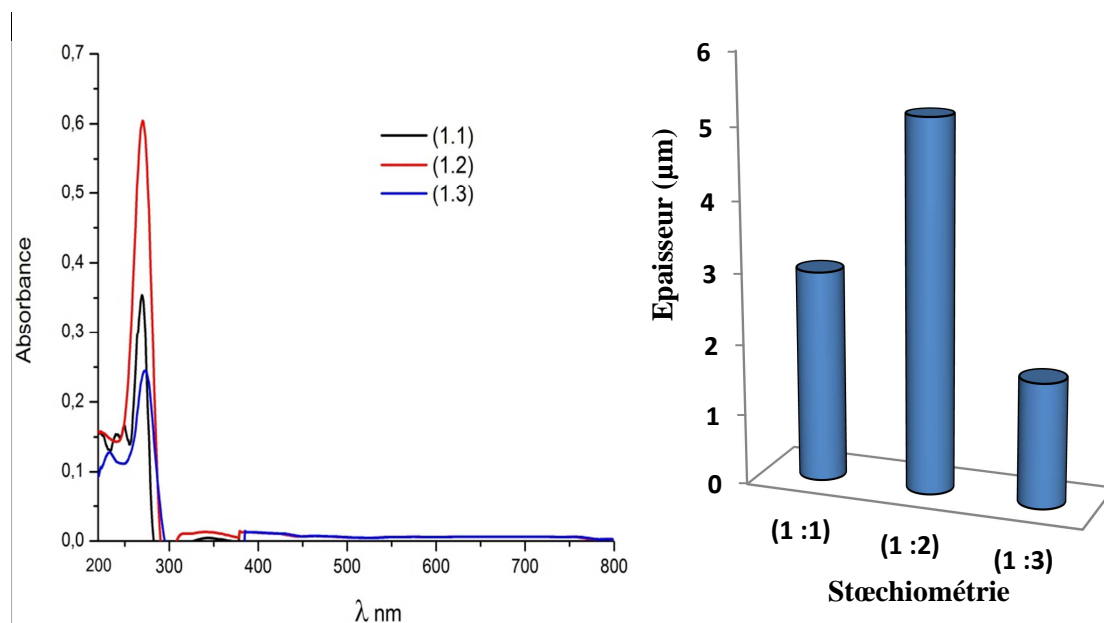


Figure.III.3: Influence de la stœchiométrie sur la déposition du complexe de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ (pH =5, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$ et 20 min d'immersion).

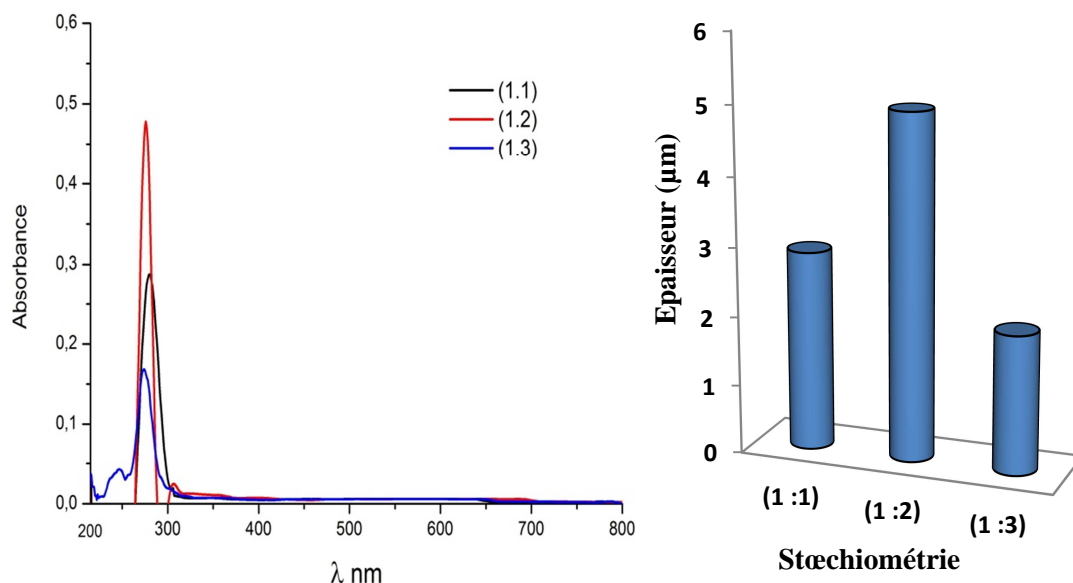


Figure.III.4: Influence de la stœchiométrie sur la déposition du complexe de $[Co (8-HQ)_2]$ (pH =5, $T^\circ = 20^\circ C$ et 20 min d'immersion).

Les meilleurs résultats sont observés pour une stœchiométrie de (1:2) ; l'épaisseur de la couche ainsi déposée est de $5.2 \mu m$ pour le complexe de $[Ni (8-HQ)_2]$ et $4.97 \mu m$ pour le complexe de $[Co (8-HQ)_2]$. Nous observons que pour une stœchiométrie de (1:3) l'épaisseur des couches déposées diminue, et prend des valeurs respectives de $1.7 \mu m$ et $2 \mu m$.

Cette observation a été confirmée par la variation des masses des couches déposées, (Tableau An.1 et An.2) de l'annexe.

III.5.3. Influence du temps sur la déposition des complexes

L'étude de l'influence du temps sur la déposition du complexe $[M (8-HQ)]$, $M = Ni(II)$ ou $Co(II)$ par CBD a été suivie dans le domaine UV-Vis (200-800nm) et par mesure de l'épaisseur des couches formées. Pour suivre l'influence du temps (10-60 min) les lames en verre ont été immergées dans la solution de complexe, préparé à pH =5 avec une stœchiométrie 1 :2 et à $20^\circ C$.

Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$ et $d = f(\text{temps})$ (Figures III.7, III.8), et aussi par les dépendances $T = f(\lambda)$ (Figure An.3 de l'annexe).

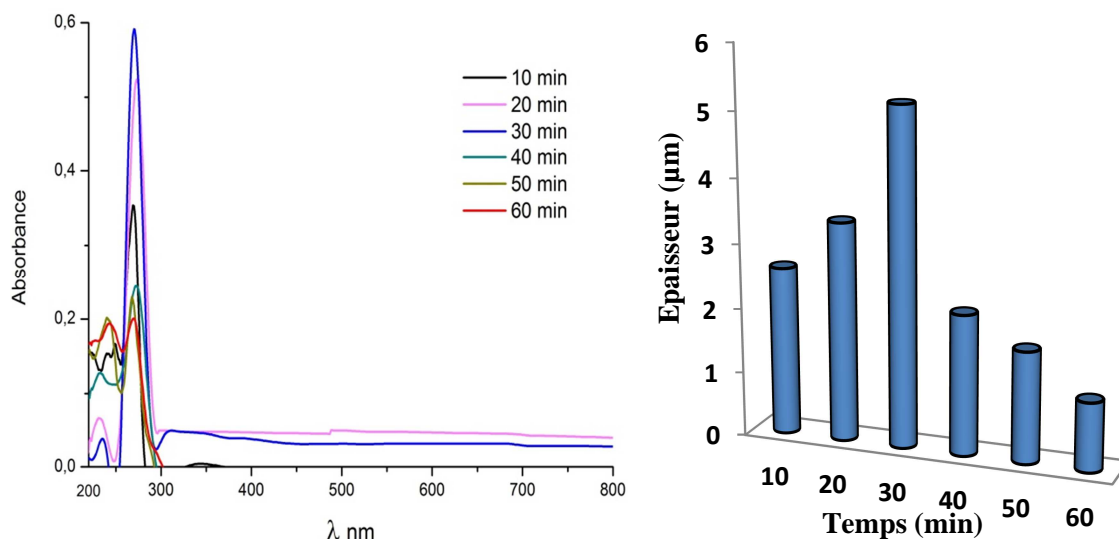


Figure.III.7: Influence du temps sur la déposition du complexe de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$ ($\text{pH}=5$, $\text{M/R} (1:2)$ et $T^\circ = 20^\circ\text{C}$).

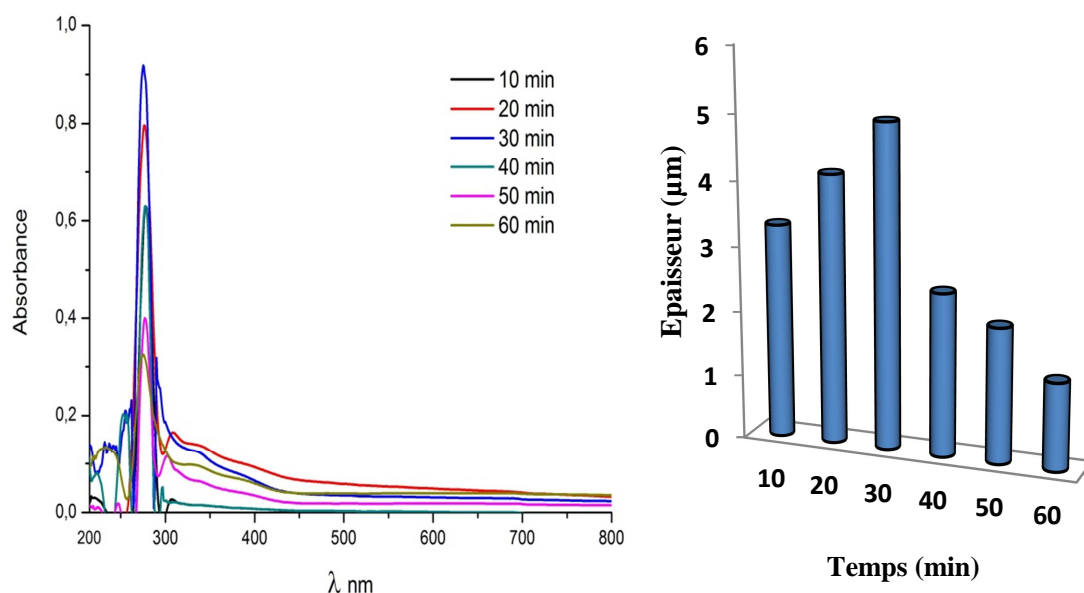


Figure.III.8: Influence du temps sur la déposition du complexe de $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$ ($\text{pH}=5$, $\text{M/R} (1:2)$ et $T^\circ = 20^\circ\text{C}$).

Les spectres d'absorption UV-Vis (Figures. III.7, III.8) des couches minces élaborées à base de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$ et $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$ montrent que les absorbances de ces dernières augmentent avec l'augmentation du temps d'immersion. Ce développement est dû à une augmentation de l'épaisseur des couches déposées, qui se traduit par une augmentation sensible de leurs masses (Tableau.An.1 et An.2 de l'annexe).

Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas des complexes ayant subi 30 minutes d'immersion, à 20°C , avec des épaisseurs respectives des complexes déposés de 5.2

μm et $4,97 \mu\text{m}$, en effet au-delà de ce temps, nous assistons à une dissolution partielle des dépôts élaborés.

III.5.4. Influence de la température sur la déposition des complexes

L'utilisation du même protocole opératoire a permis d'étudier l'influence de la température sur la déposition des couches minces des différents complexes de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$. Cette étude a été réalisée à différentes températures (20- 50°C), à partir de solutions de précurseurs Me/R 1: 2 et pendant 30 min d'immersion.

Les dépendances $A = f(\lambda)$ et $d = f(T^\circ)$ (Figures.III.9, III.10), ainsi que les dépendances $T = f(\lambda)$ (Figure An.4 de l'annexe) représentent les résultats obtenus.

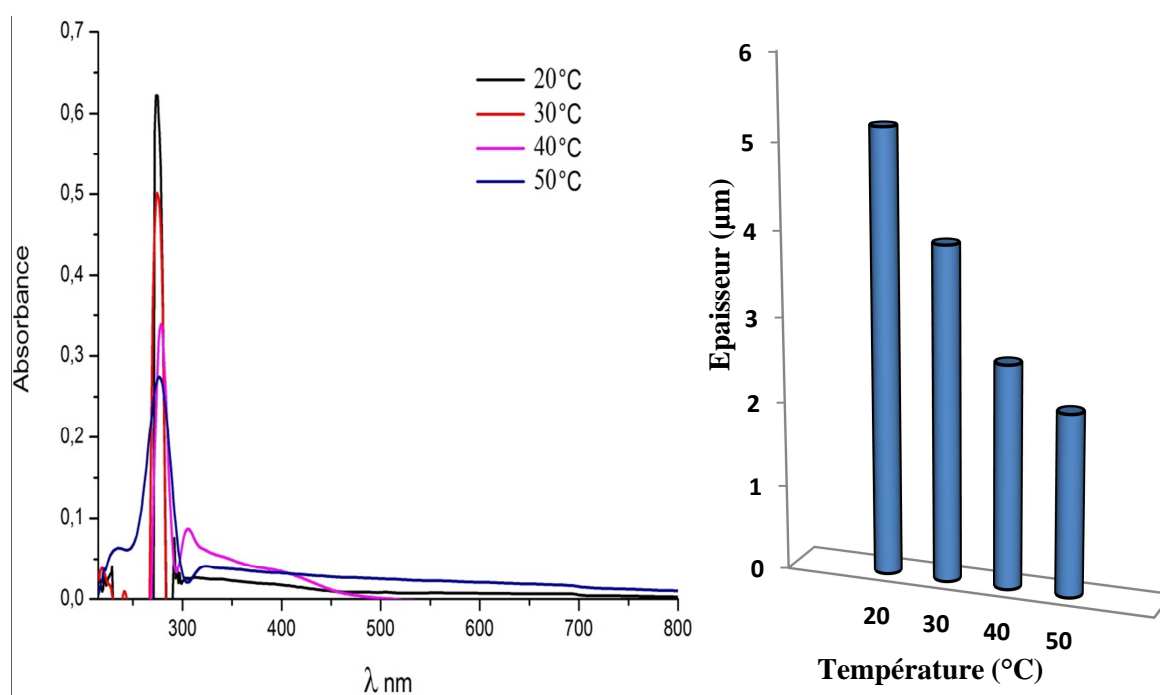


Figure.III.9: Influence de la température sur la déposition du complexe de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ (M/R (1 :2), pH= 5 et 30 min d'immersion).

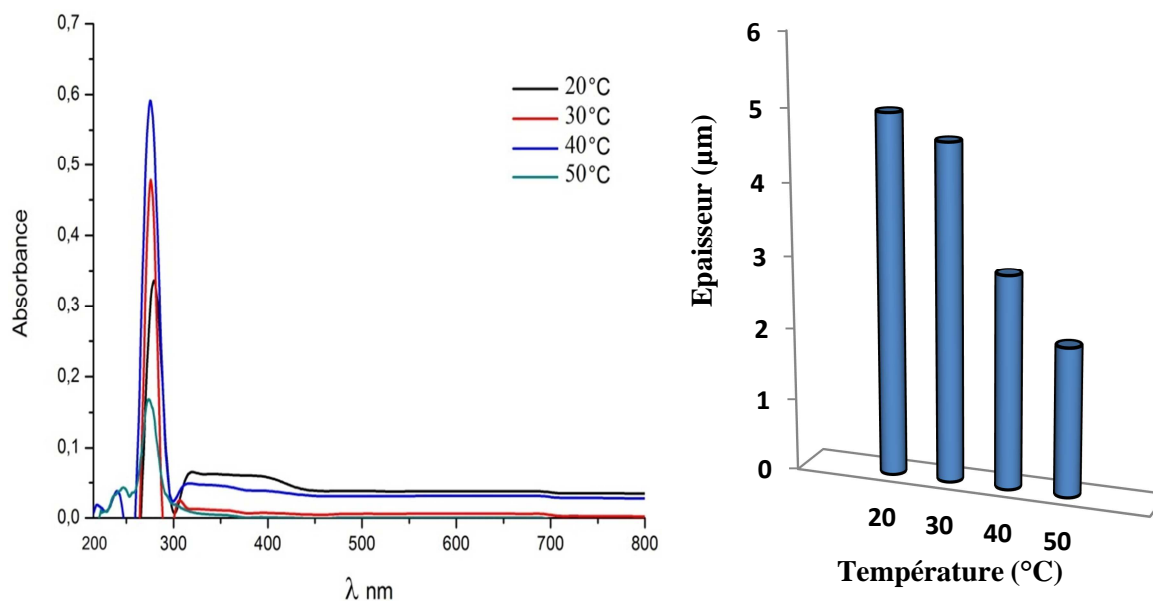


Figure.III.10 : Influence de la température sur la déposition du complexe de $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$ (M/R (1 :2), pH= 5 et 30 min d’immersion).

Les spectres d’absorption UV-Vis (Figures III.9 et III.10) des couches minces de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$ montrent qu’une augmentation de la température des solutions provoque une diminution des absorbances des couches étudiées.

Les meilleurs résultats ont été obtenus à une température de 20°C , ce qui est confirmée par les résultats obtenus et illustrés par les dépendances $d = f(T^\circ)$. Par ailleurs nous constatons qu’une augmentation de la température influe négativement sur l’épaisseur des couches déposées. A 20°C l’épaisseur des films obtenus atteignent $5.2 \mu\text{m}$ et $4.97 \mu\text{m}$ respectivement pour les complexes de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$; nous constatons qu’à 50°C on a une réduction de 60% de l’épaisseur de la couche élaborée.

Tableau.III.1 : Conditions optimales de déposition des complexes de $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$

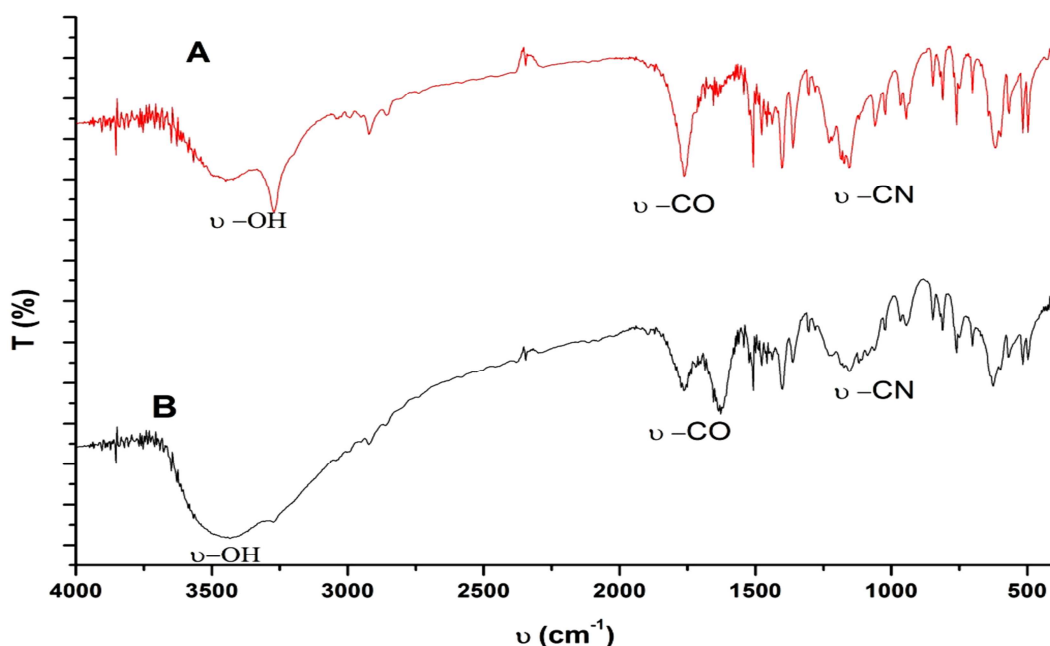
Complexe	pH	Stœchiométrie	Temps (min)	T ($^\circ \text{C}$)	λ_{max} (nm)	Abs	d (μm)
$[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$	5	(1 :2)	30	20	275	0.68	5.2
$[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$	5	(1 :2)	30	20	278	0,92	4,97

III.6. Caractérisation des couches minces des complexes de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$

La morphologie et la microstructure des dépôts obtenus ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, par diffraction des rayons X et par spectrophotométrie infrarouge FTIR.

III.6.1. Caractérisation par spectrophotométrie infrarouge

Les complexes de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$ déposés ont été caractérisés par spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier Shimadzu-8700, dans le domaine spectral ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Les spectres des films obtenus sont illustrés par la figure III.11.

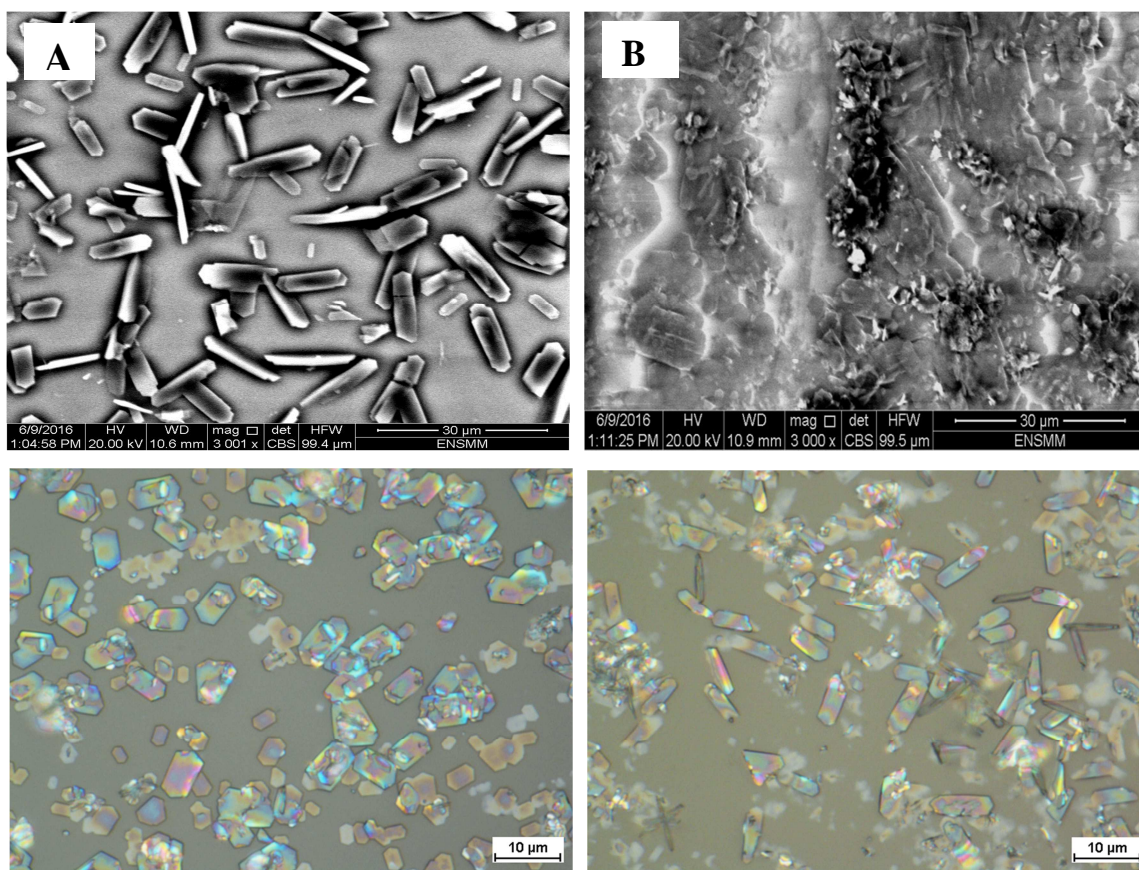


Figures III.11 : Spectres FTIR des complexes (A) : $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2]$, (B) : $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$, déposés à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.

Les spectres infrarouge des complexes de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$ montrent la présence des bandes de vibration à (1230 cm^{-1}) correspondant à l'apparence de la fonction –CN dans la cycle pyridinique du 8-HQ et une bande à (1601 cm^{-1}) correspondant à la présence de la fonction –CO dans le cycle phénolique. La bande à $3490,46\text{ cm}^{-1}$ provient d'OH de l'eau. Des résultats semblables ont été rapportés par Farag et al ^[11].

III.6.2. Morphologie de la surface des couches déposées

La morphologie des mélanges résultants a été étudiée par microscopie électronique à balayage de type Jeol JSM 6360LV et a été confirmée par la diffraction des rayons X.



Figures III.12 : Microscopie électronique et microscopie optique des couches minces, (A) : $[\text{Ni} (8\text{-HQ})_2]$, (B) : $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$, déposées à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.

L'observation au microscope optique de la morphologie structurale des couches des différents complexes déposés montre que les dépôts présentent une surface assez compacte, constituée de grains de taille assez conséquentes de formes hexagonales, d'où l'aspect rugueux de la couche. On observe aussi la présence de grains collés à la surface du dépôt. Les images du microscope électronique à balayage montrent que la surface des films déposés présente une microstructure cristalline avec une taille de grains de l'ordre de 8 à 10 μm .

III.6.3. Caractérisations structurales des couches minces à base de complexes de Ni(II) et Co(II) par DRX

Les Diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre X-pert pro de Panalytical utilisant la raie $K\alpha$ du Cu. Le diffractomètre est muni d'un filtre au Ni et d'un monochromateur arrière (graphite 200) qui filtre la raie $K\beta$ mais laisse passer les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre. Les longueurs d'ondes correspondantes sont 1,5406 Å et 1,5444 Å. La Figure III.13 regroupe les résultats obtenus.

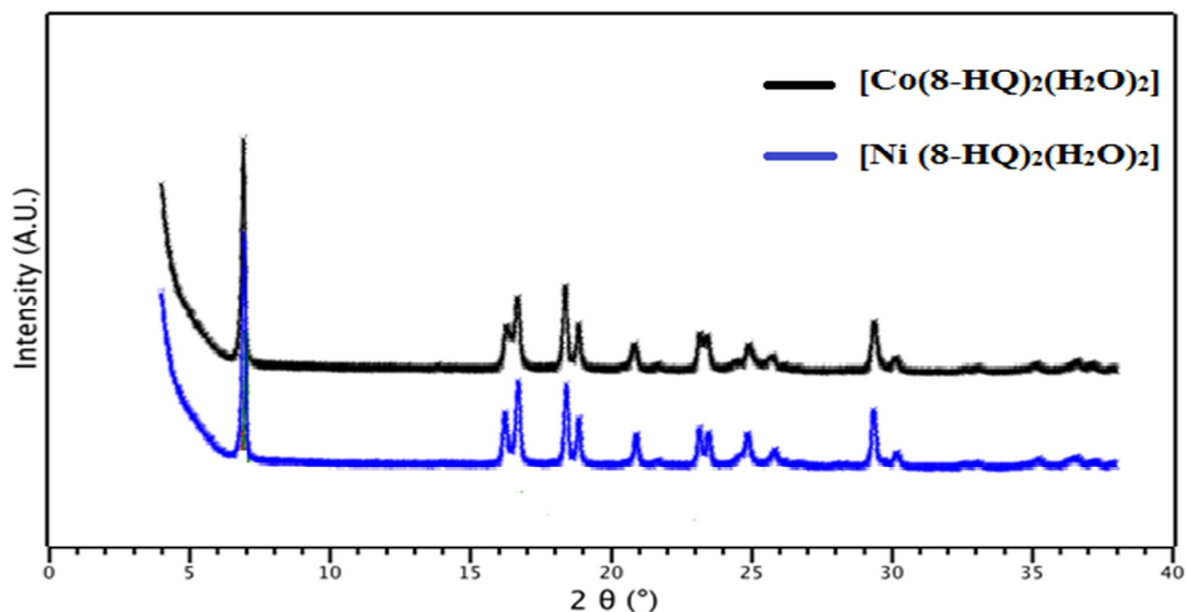


Figure III. 13 : Diffractogrammes des composés de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ déposée à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.

D'après les diagrammes obtenus, les positions et intensités des pics de diffraction sont très similaires, ainsi, les composés étudiés sont très probablement constitués d'un seul polymorphe et iso-structuraux. Le composé $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ présente un diagramme significativement différent de celui du $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. La différence se situe essentiellement au niveau de la largeur des pics et non de leur position. Le composé $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ est donc bien iso-structural mais présente une microstructure différente. Ce composé possède, soit des domaines cohérents sensiblement plus petits que le composé $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, soit un taux de défauts plus élevé. Dans les deux cas on peut conclure à une cristallinité plus faible pour cet échantillon.

Le composé $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a été utilisé pour une recherche de maille cristalline par la méthode de dichotomie à l'aide du programme DICVOL06 ^[12]. La maille primitive trouvée par cette méthode est monoclinique avec, après affinement, les paramètres suivant :

$$a = 13,155 \text{ \AA} \quad b = 5,418 \text{ \AA} \quad c = 11,044 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 105,9^\circ$$

Aucune maille multiple de symétrie plus élevée ne correspond à ces paramètres. Cette maille est compatible avec la molécule attendue en considérant deux molécules par maille ce qui implique : soit un groupe d'espace non-centro symétrique, soit un groupe centré avec un élément de symétrie sur la molécule, ce qui est plus probable.

Une recherche de cette maille dans la base CSD (Cambridge Structural Database) a permis de trouver deux composés iso-structuraux. Il s'agit des complexes de Zn et de Cu

cités par plusieurs auteurs dans la littérature et qui sont de formule $[\text{Zn}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[13,14] et $[\text{Cu}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[15,16].

Un affinement Rietveld ^[17] a pu alors être réalisé sur les 2 échantillons sur la base de la structure de l'analogue au Zinc. Les affinements ont conduit à de bon accord sur les intensités des pics et de bon facteurs de qualité ($R = 0,062 - 0,076$, $wR = 8,2 - 10,8$, $wRp = 8,1 - 16,5$) confirmant ainsi que ce composé est un structural du complexe au Zn (Figure III.14).

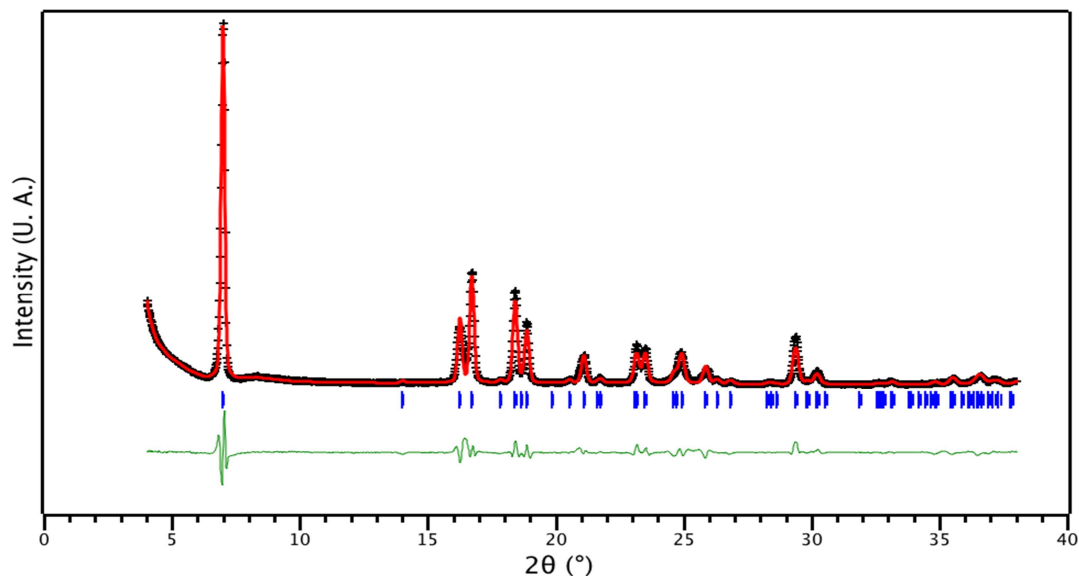


Figure III.14 : Résultat de l'affinement Rietveld pour le composé $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Diagramme expérimental (croix noires), diagramme calculé (ligne continue rouge), positions des pics de Bragg (lignes verticales bleue) et différence entre les diagrammes calculé et expérimental (ligne continue verte). Facteur de qualité obtenus : $R = 0,062$, $wR = 0,090$, $Rp = 8,2$ et $wRp = 0,116$.

L'unité asymétrique de ces composés est constituée d'une demi molécule de chaque complexe. L'application du centre de symétrie sur le métal conduit au complexe $[\text{M}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ où $\text{M} = \text{Ni}$ ou Co . Les deux ligands 8-HQ et les deux molécules d'eau se situent en position trans autour du métal (Figure III.15).

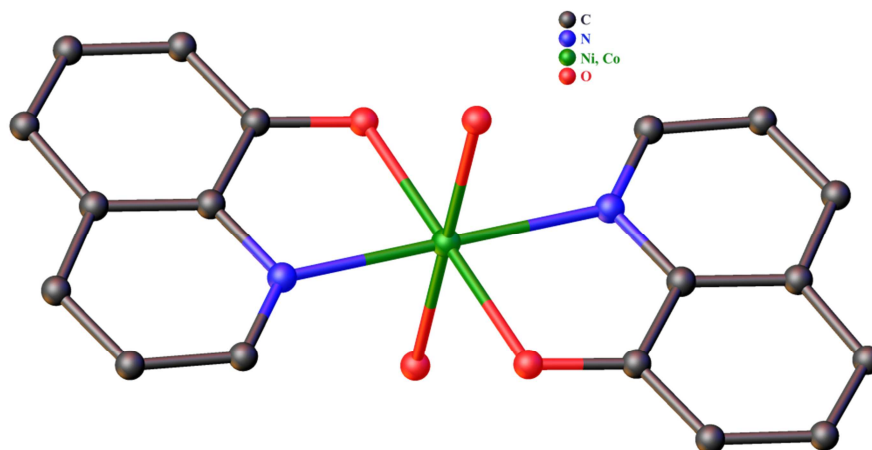


Figure III.15 : Structure moléculaire des complexes $[M(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ où $M = Ni$ ou Co .

Il n'existe pas de structure cristalline de ces composés publiée dans la littérature (CSD 2017). Seuls les paramètres de maille d'un composé similaire au Ni ont été publiés et semblent correspondre à ceux trouvés au cours de ce travail ^[18]. Cependant, la structure du complexe correspondant n'a pas été publiée et la présence de molécules d'eau liées au métal n'est pas clairement mentionnée. La stœchiométrie des complexes n'est pas non plus très claire quant à la présence de molécules d'eau.

Par ailleurs on peut noter dans la littérature l'existence d'un isomère du composé $[Co(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ présentant les ligands 8-HQ et les molécules d'eau en position cis autour du métal ^[19].

Malgré tout on peut déjà conclure que les microstructures de ces composés sont similaires sauf que le composé $[Co(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ présente des défauts plus importants et/ou des tailles de cristallites (domaines cohérents) plus petites et très probablement anisotropes (allongement dans une direction).

III.7. Propriétés optiques des couches minces des complexes déposés

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire a été utilisée pour étudier les propriétés optiques des couches minces élaborées et déposées sur des substrats transparents, de même qu'elle a permis l'estimation du gap optique et peut aussi, dans certains cas permettre la détermination de l'épaisseur de l'échantillon et même remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec les couches à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et

du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules.

Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les spectres d'absorption optique des films investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante dans un domaine spectral allant de 200 nm à 800 nm ^[20].

La relation de Lambert-Beer permet de déterminer le coefficient d'absorption (α) selon les équations :

$$A = \epsilon \cdot d \cdot C \dots\dots\dots(III.1)$$

$$T = 10^{-A} \dots\dots\dots(III.2)$$

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(III.3)$$

A: Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

C: Concentration de la solution en mol/l.

T: Transmittance.

α : Coefficient d'absorption.

d: Epaisseur de la couche absorbante.

Dans le cas où la transmittance (T) est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par l'équation :

$$\alpha = 1 / d \ln (100 / T(\%)) \dots\dots\dots(III.4)$$

Pour les transitions directes, la dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) est exprimée par la relation:

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu) = A \cdot (h \cdot \nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(III.5)$$

A: Constante.

E_g: Gap optique (eV).

h.v: Energie photonique.

III.7.1. Propriétés optiques des couches minces des complexes déposés

Les dépendances $T=f(\lambda)$ des couches minces de complexes $[Ni(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ et $[Co(8-HQ)_2(H_2O)_2]$, élaborées dans les conditions optimales (Figure.III.16), ont permis de déterminer le coefficient d'absorption α et l'énergie de gap (E_g).

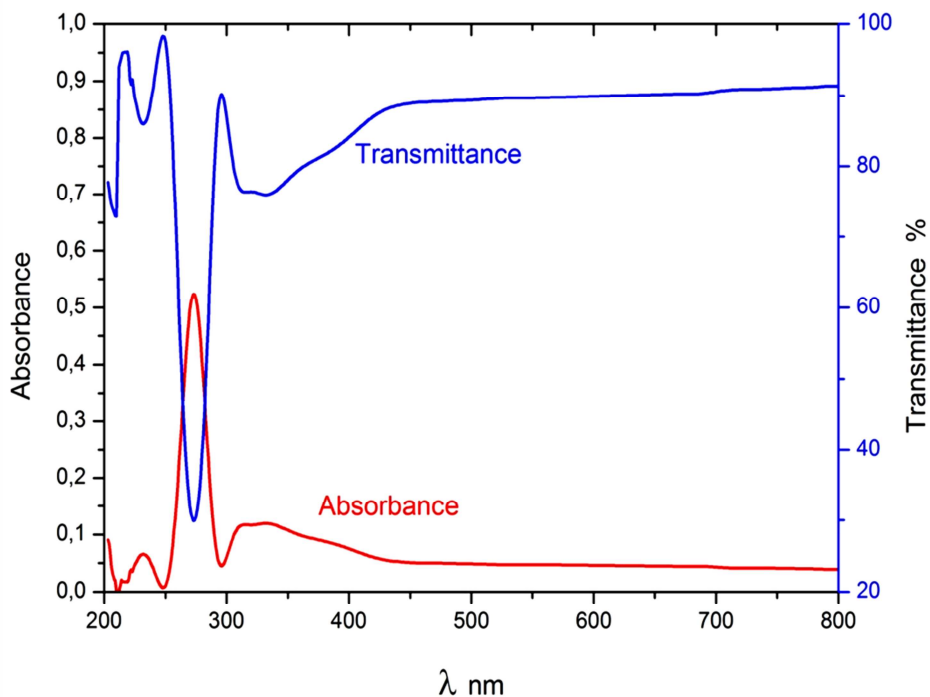


Figure III.16: Spectres de transmittance et d'absorbance de la couche mince de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ déposée à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.

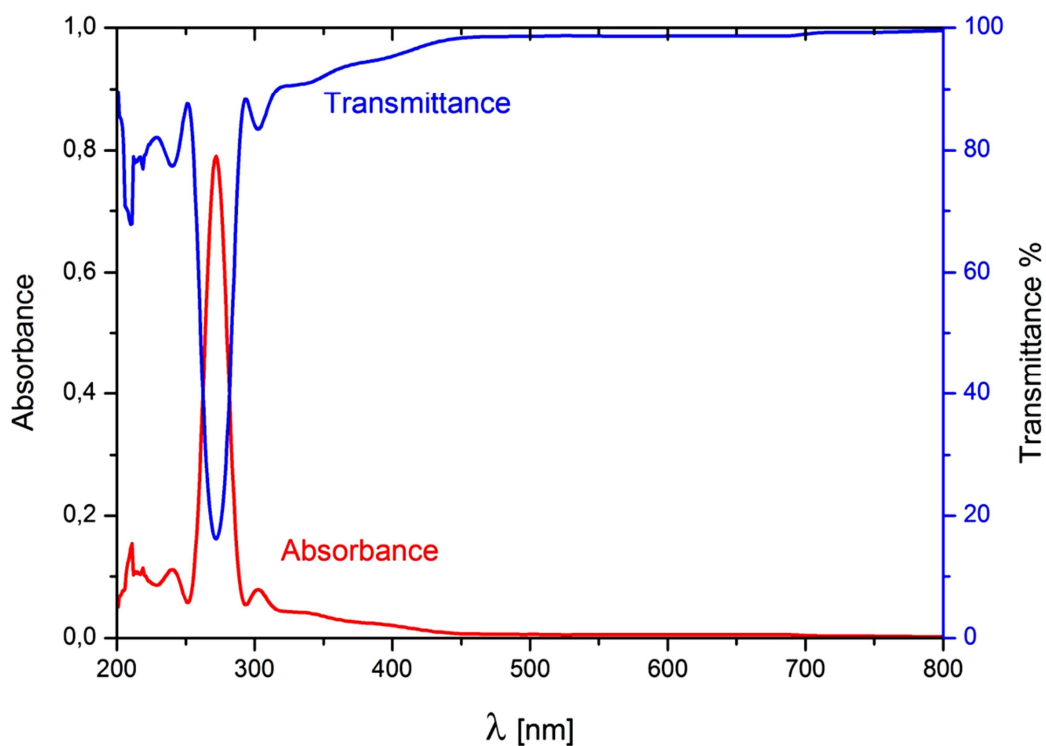


Figure III.17: Spectres de transmittance et d'absorbance de la couche mince de $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ déposée à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, stœchiométrie 1 :2 et 30 min d'immersion.

La spectrophotométrie UV-Vis a été utilisée pour étudier les propriétés optiques à savoir : l'absorbance, les types des transitions électroniques et le gap optique des complexes élaborés et déposés sous formes de films.

En balayant tout le domaine d'énergie, on établit la dépendance $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. L'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses fournit E_g . Les résultats obtenus ont permis de mieux visualiser les deux domaines de transmission :

- Un domaine de forte transmittance et une faible absorbance pour des longueurs d'onde situées entre 300 nm et 800 nm. En effet, la transmittance augmente significativement et tend vers des valeurs situées entre 30 et 75%.

- Dans le domaine ($200 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$) une forte absorption et une faible transmittance sont observées, correspondant à l'absorption fondamentale des matériaux déposés. La longueur d'onde de transition électronique inter-bande (bande de valence - bande de conduction) se situe au voisinage de 284 nm, correspondant à la largeur de la bande interdite. La diminution de la transmittance dans les films déposés est causée aussi par l'augmentation de l'épaisseur des couches. En effet, ce phénomène est connu par la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance T au produit de l'épaisseur d et du coefficient d'absorption α (eq. III.3).

L'étude des dépendances $\alpha = f(\Delta E)$ des complexes de $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, déposés sous forme de couches minces, montrent que les coefficients d'absorption α des complexes étudiés, prennent des valeurs optimales dans l'intervalle du domaine d'énergie photonique se situant entre 4 eV et 4,5 eV. Les coefficients d'absorptions maximales trouvées sont du même ordre pour les deux complexes ($5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) (Figure.III.18). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.2.

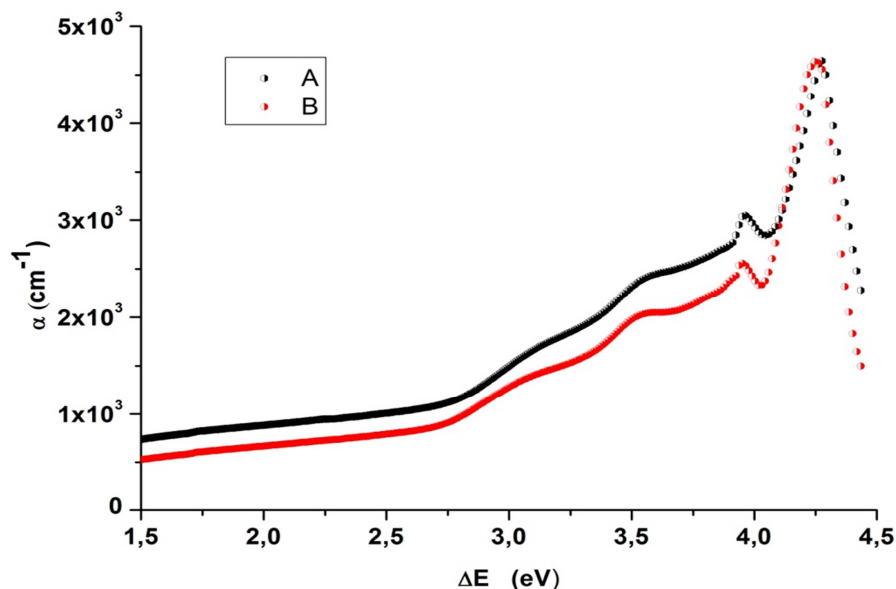


Figure.III.18: Variation du coefficient d'absorption α , en fonction de l'énergie photonique
A: $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **B:** $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

La Figure.III.19 fournit les E_g et les résultats obtenus pour les différents complexes étudiés en fonction des paramètres optimaux sont rassemblés dans le tableau III.2.

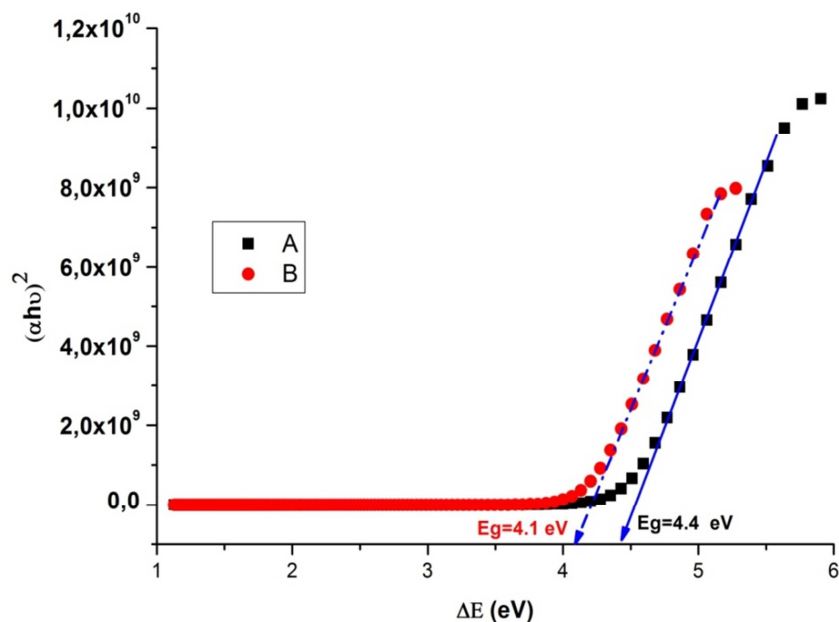


Figure.III.19: Détermination de l'énergie de gap E_g des complexes de **A:** $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **B:** $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Au vu des résultats obtenus, il est aussi possible de déduire, à partir du profil de la décroissance de la transmittance dans la région de forte absorption, la nature du film semi-conducteur, transparent ou opaque, et le type de son gap, s'il est direct ou indirect.

Tableau.III.2: Coefficient d'absorption α et énergie de gap E_g des complexes de [Ni (8-HQ)₂] et [Co (8-HQ)₂]

Complexe	λ_{\max} (nm)	Transitions électroniques	$\alpha_{\max} \cdot 10^3$ (cm ⁻¹)	E_g (eV)
[Ni(8-HQ) ₂ (H ₂ O) ₂]	275	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	4,61	4,4
[Co(8-HQ) ₂ (H ₂ O) ₂]	278	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	4.63	4,1

Ces résultats permettent de classer les complexes élaborés par la technique CBD comme semi-conducteurs inorganiques; en outre, les valeurs des écarts d'énergie appartiennent à la gamme des énergies très efficaces et les complexes étudiés peuvent être considérés comme des matériaux potentiels pour de nombreuses applications optiques [21-25].

III.8. Propriétés électriques des couches minces des complexes déposés

La conductivité électrique σ est une grandeur clé pour les couches minces à base de semi-conducteurs inorganiques, qui selon le type de matériaux et la température peut varier de plusieurs dizaines d'ordre de grandeur. A température ambiante, les semi-conducteurs ont une conductivité variant entre 10^{-8} et $10^4 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, plus élevée que celle des isolants ($10^{-16} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) et plus faible que celle des métaux conducteurs ($\sim 10^8$ pour le cuivre) [25]. Pour un semi-conducteur où la conduction est assurée par un type de porteur majoritaire, σ est proportionnelle à la charge q , à la concentration p et à la mobilité μ des porteurs:

$$\sigma = q \cdot p \cdot \mu \dots\dots\dots(III.6)$$

Contrairement au cas des métaux, une augmentation de la température se traduit généralement dans le cas d'un semi-conducteur par une augmentation de la conductivité, suite à l'ionisation d'impuretés donneurs ou accepteurs, ou à la création thermique de paires électrons-trous. La conductivité électrique σ est obtenue par mesure de la résistivité ρ , selon la méthode des quatre pointes [25].

III.8.1. Mesures de la conductivité et résistivité électriques

La détermination de la résistivité des couches minces a été étudiée à l'aide d'un dispositif de mesure à quatre pointes, composé d'un générateur / mesureur, d'une tête de quatre pointes et d'un porte échantillon assisté par un contrôleur de température (Figure.IV.19). Les électrodes d'amenée de courant et de collecte de potentiel induit par la

résistance de la couche sont en carbure de tungstène. La couche mince est posée sur une plaque chauffante pilotée par un contrôleur de température ^[25].

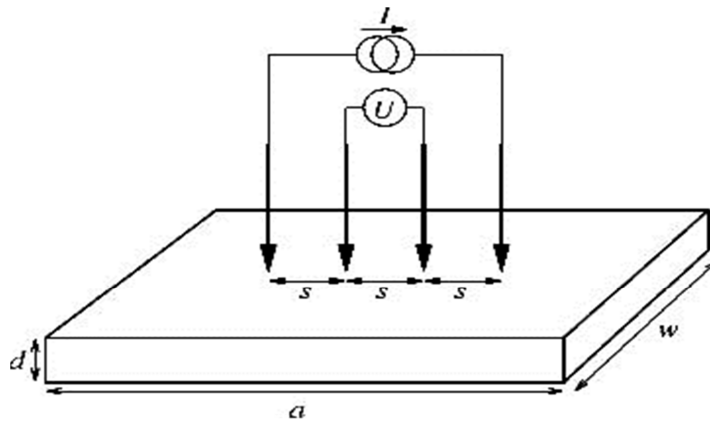


Figure.III.20: Dispositif de mesure électrique par la technique des quatre pointes.

Cette technique permet d'accéder au rapport (U/I), permettant de déterminer la résistivité à l'aide de l'équation (III.7):

$$\rho = (U / I) \cdot d \cdot K_f \dots\dots\dots(III.7)$$

ρ : Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$).

U : Tension collectée (V).

I : Intensité du courant appliqué (A).

d : Epaisseur de la couche mince (cm).

K_f : Facteur de forme, calculé en fonction des paramètres de la tête des quatre pointes, et de la dimension de l'échantillon. L'incertitude de mesure des résistivités est de $\pm 3\%$.

Donc, à partir de la caractéristique ohmique $I = f(U)$, on peut déduire la résistivité des couches étudiées à des températures différentes.

Les mesures de la résistivité sont effectuées dans l'obscurité en fonction de la température. L'augmentation de la température d'un matériau semi-conducteur entraîne une augmentation progressive de sa conductivité, par conséquent la résistivité diminue suivant la relation ^[25]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (\text{III.8})$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{KT}\right) \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Ln}(\rho) = \left(\frac{E_a}{K}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \text{Ln}(\rho_0) \quad (\text{III.10})$$

E_a est l'énergie d'activation, K la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. Le tracé du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température, $\text{Ln}(\rho) = f(1/T)$, donne une courbe linéaire et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation.

III.8.2. Propriétés électrique des couches minces des complexes de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Les dépendances $\text{Ln}(\rho) = f(1/T)$ des couche minces des complexes $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ élaborées dans les conditions optimales, ont permis de suivre la variation de la résistivité ρ et de déterminer l'énergie d'activation (E_a).

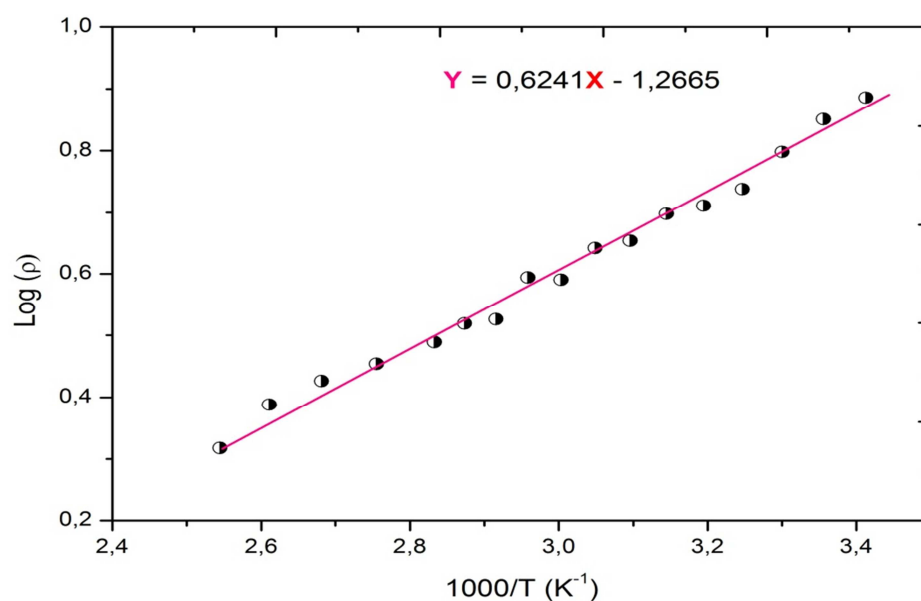


Figure.III.21: Variation de la résistivité du $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ en fonction de la température.

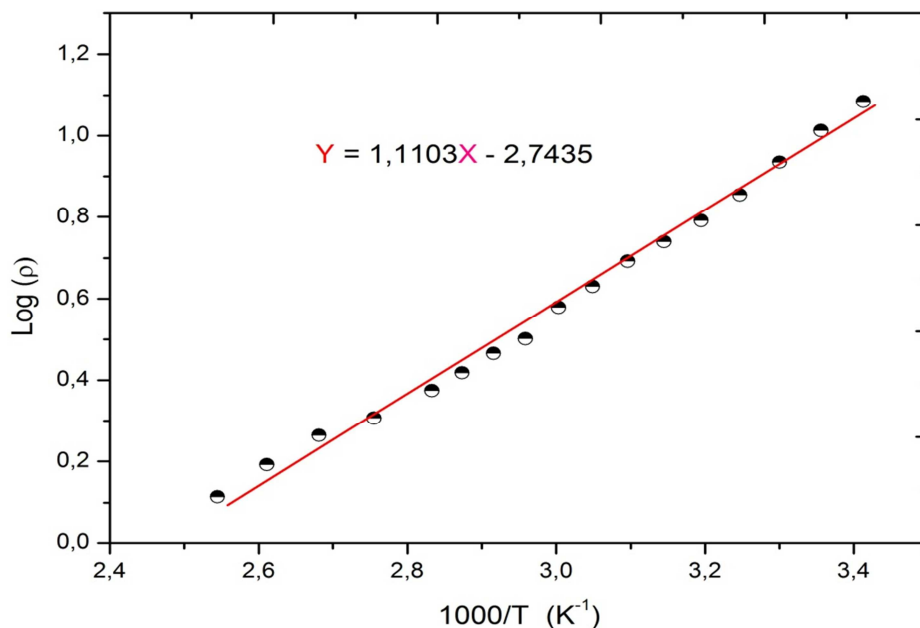


Figure.III.22: Variation de la résistivité du $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ en fonction de la température.

L'étude des propriétés électriques des couches minces déposées des complexes (Figure.III.21, Figure.III.22) montre qu'une augmentation de la température provoque une diminution de leur résistivité électrique. A température ambiante les complexes de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ présentent respectivement des résistivités variantes entre $0,15 \times 10^4$ et $0,22 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ (Tableau.III.3), avec des énergies d'activation variantes entre : 0,06 et 0,12 eV.

Tableau.III.3 : Conductivité, résistivité et énergie d'activation des complexes de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Complexe	σ (S cm^{-1})	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	E_a (eV)
$[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	6.67×10^{-4}	0.15×10^4	0.06
$[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	4.54×10^{-4}	0.22×10^4	0.12

Références

- [1] B. Christophe, *propriétés électriques et optiques de couches minces de WS₂ et MoS₂ en vue d'applications photovoltaïques*, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1998).
- [2] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, A. Amara, H. Bendjeffal, *Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP)*, Superlattices and Microstructures, 52 (2012) 594-604.
- [3] S. S. Samanta, M. S. Shinde, R. S. Patil, *Studies on Characterization of Cadmium Sulphide Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition (CBD) and Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method*, International Journal of Thin Films Science and Technology, 4 (2015) 97-101.
- [4] R. M. Nair, M. Abdul Khadar, S. Saravana Kumar, M. Rajalakshmi, Asit Arora, *Effect of N⁺ ion implantation on the optical properties of nanostructured CdS thin film prepared by CBD technique*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 254 (2007) 131-138.
- [5] H. Moualkia, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)*, these de doctorat, Université de Constantine (2010).
- [6] B. Long, S. Cheng, H. Zhou, J. Liao, *The Optical and Electrical Characteristics of ZnS:In Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method*, ECS Solid State Letters, 3 (2014) 140-143.
- [7] R.N. Bulakhe, N.M. Shinde, R.D. Thorat, *Deposition of copper iodide thin films by chemical bath deposition (CBD) and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) methods*, Current Applied Physics, 13 (2013) 1661-1667.
- [8] S. Hariach, *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2009).
- [9] H. Mamine, H. Bendjeffal, T. Metidji, A. djebli N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Structural, optical and electrical properties of Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films deposited on glass substrates*, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 4 (2019) 459-466.
- [10] H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Optical and electrical properties of [Co(bpy)₃Fe(CN)₅NO] thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method*, Mater Focus, 5 (2016) 10.1166.

- [11] A.A.M. Farag, M. K. Obada, M.E. Mahmoud, *Structural and optical evaluations of deposited nanocrystalline NiO thin films via a Ni(II)–8-hydroxyquinolate complex by the static step-by-step, Soft surface reaction technique for optoelectronic applications*, Polyhedron, 71 (2014) 75-84.
- [12] A. Boultif, D. Louër, *Powder pattern indexing with the dichotomy method*, Journal of Applied Crystallography, (2004), 37, 724–731.
- [13] L. L. Merritt Junior, R.T. Cady, B.W. Mundy, *The crystal structure of zinc 8-hydroxyquinolate dehydrate*, Acta Crystallographica (1954), 7, 473.
- [14] Z-F. Chen, M. Zhang, Sh-M. Shi, L. Huang, H. Liang, Z-Y. Zhou, *Diaquabis(8-quinolinolato-κ2N,O)zinc(II)*, Acta crystallographica. Section E, Structure reports online, (2003) v. 59 M814 -M815.
- [15] E. Suito, M. Arakawa, T. Kobayashi, *The polymorphism of copper-oxinate crystal*, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (1966), 212, 155.
- [16] N. Okabe, H. Saishu, *Bis-aqua-bis (8-hydroxy-quinolinato-N,O) copper (II)*, Acta Crystallographica Section E, (2001), 57, 251
- [17] H. M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography, 2 (1969) 65–71.
- [18] A. T. Rane, V. V .Ravi, Indian J. Chem., Sect. A: Inorg, Bio-inorg, Phys, Theor. Anal. Chem. (1982), 21, 311.
- [19] Chang-wen Hu, Chun-xiu Wang, Hui Li, Xue-li Niu, Wan-long Pan, Yun Gong, J.Beijing Inst.Technol, (2006), 15, 221.
- [20] O. Darnfed, *Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄*, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2013).
- [21] M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, *Nano-sized Co(II)-8-hydroxyquinolate complex thin film via surface layer-by-layer chemical deposition method: Optimized factors and optical properties*, Polyhedron, 28 (2009) 3407-3414.
- [22] M.A.A. Hussien, H.N. Nawar, *Spectral characterization, optical band gap calculations and DNA binding of some binuclear Schiff-base metal complexes derived from 2-amino-ethanoic acid and acetylacetone*, Journal of Molecular Structure, 1080 (2015) 162-168.
- [23] N.M. Hosny, M.A. Hussien, F.M. Radwan, *Synthesis, spectral characterization and DNA binding of Schiff-base metal complexes derived from 2-amino-3-*

- hydroxypropanoic acid and acetylacetone*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 132 (2014) 121-129.
- [24] M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, T.M. Abdel-Fattah, *Surface layer-by-layer chemical deposition reaction for thin film formation of nano-sized metal 8-hydroxyquinolate complexes*, Polyhedron, 28 (2009) 181-187.
- [25] S.M.S. Haggag, E.I. Fathallah, M.E. Mahmoud, *Synthesis, characterization and optical–electrical properties of the thin film deposited nano-Co (II)-8-hydroxy-5-nitrosoquinolate complex via the layer-by-layer chemical deposition*, Polyhedron, 30 (2011) 1752-1759.

Chapitre IV
Déposition des complexes de
la 2,2- bipyridine par
SILAR

IV.1. Introduction

Ce chapitre est réservé à l'étude de la déposition des complexes à base de Nickel et Cobalt en utilisant la 2,2-Bipyridine comme ligand et le $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ et $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ comme contre anion ainsi qu'à la description des différents procédés expérimentaux utilisés dans ce travail: nettoyage des substrats, synthèse des complexes cationiques, protocole de déposition permettant l'obtention des couches minces d'une matrice de complexes de Ni(II) et Co(II), étude de l'influence des paramètres sur la déposition des complexes élaborés (concentration, température et nombre des cycle) par procédé trempage-retrait.

IV.2. Synthèse des précurseurs cationique $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{+2}$

Les précurseurs cationiques sont des complexes de type $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{+2}$, préparés à partir de la coordination du Ni(II) ou Co(II) avec la 2,2-bipyridine (bpy). La synthèse des complexes $\text{M}(\text{bpy})_3^{+2}$ (M : Ni^{+2} , Co^{+2}), a été faite à température ambiante, en mélangeant 3 équivalents du 2,2-bi pyridine avec un équivalent de sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ou sulfate de Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dans un milieu aqueux sous agitation pendant 3 heures de temps.

Le mécanisme de la formation des complexes: $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ est présenté par le Schéma.IV.1.

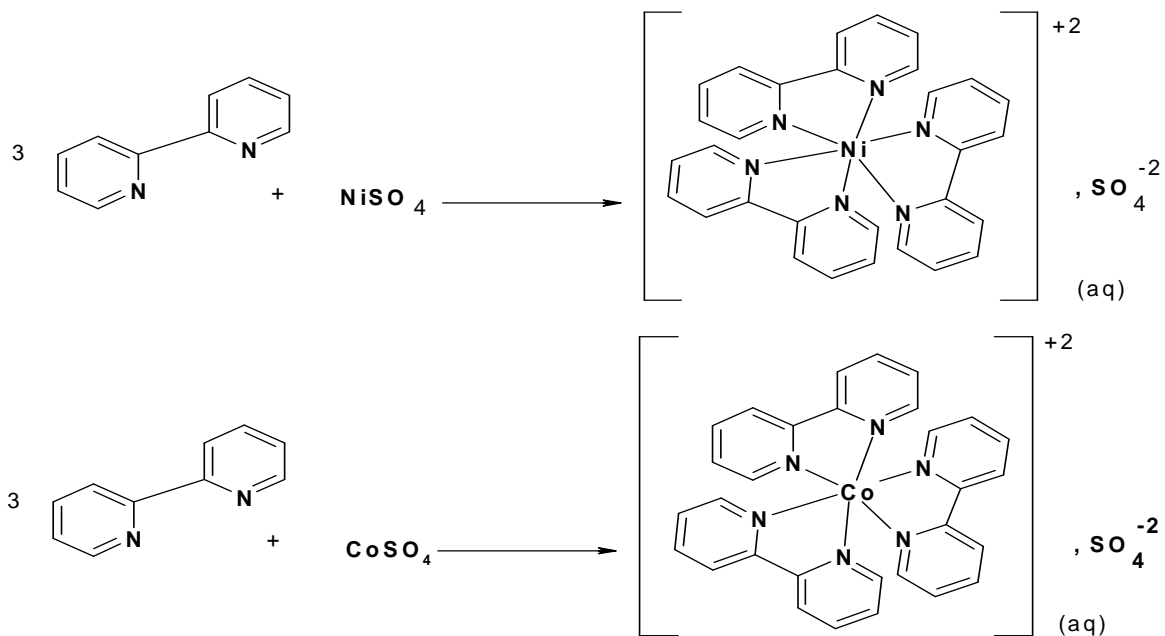


Schéma.IV.1: Mécanisme de formation des complexes $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{+2}$ (M : Co(II), Ni(II)).

IV.3. Méthode de déposition

La déposition par la méthode SILAR est sensible à son environnement (conditions physico-chimiques). Parmi les facteurs affectant ce procédé, nous pouvons citer la nature du substrat utilisé, la concentration des matériaux à déposer, la température des solutions utilisés, le nombre de cycles du trempage-retrait et le temps. La déposition des complexes sur un substrat en verre, a été réalisée manuellement par le procédé trempage-retrait. Le substrat (lame de verre) est plongé successivement dans une série de solutions selon l'ordre suivant ^[1].

Dans un premier bécher, on introduit 30ml l'échantillon à étudié, (précurseur cationique $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{+2}$ ou $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{+2}$), dans un second bécher 30ml de la solution de contre anion : $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ et dans un troisième bécher de l'eau bidistillée ^[1-2]. Le substrat est immergé pendant 40s dans la solution du précurseur cationique (puis dans la solution anionique (contre anion) pendant 40s et en dernier pendant 10s dans l'eau bidistillée. Ce protocole a été répété de façon cyclique (n cycles) pour tous les complexes étudiés ^[1-2]. Un profil schématique des différentes étapes de formation des couches minces des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ par bain chimique est illustré par le Schéma.IV.2. Ce même protocole a été reproduit pour l'étude de l'influence des différents paramètres (concentration, température cycles du trempage-retrait) sur la déposition des complexes étudiés. À la fin de chaque déposition, l'échantillon est introduit dans une étuve pendant 5 min à température (100°C - 105°C) ^[3-5].

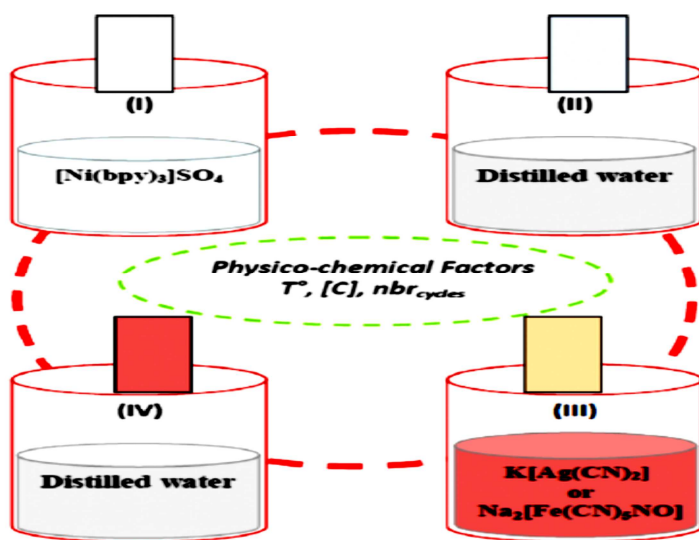


Schéma.IV.2: Etapes de formation de couches minces des complexes de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ par la méthode SILAR ^[6].

IV.4. Influence des paramètres physico-chimiques sur la déposition des complexes de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{X}]$

IV.4.1. Influence de la concentration des précurseurs sur la déposition des complexes de Ni(II)

L'étude des spectres d'absorbance dans le domaine UV-Vis (200-800nm), a permis de suivre l'influence de la concentration des précurseurs sur la formation des couches minces des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposées à 20°C, après 120 cycle de trempage-retrait, en utilisant SILAR comme méthode de déposition. Cette étude a été réalisée à partir des solutions cationiques $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et de contre-anions de concentrations 10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M. Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$, et $d = f(C)$ (Figure.IV.1) et les dépendances $T = f(\lambda)$ (Figure. An.5 de l'annexe).

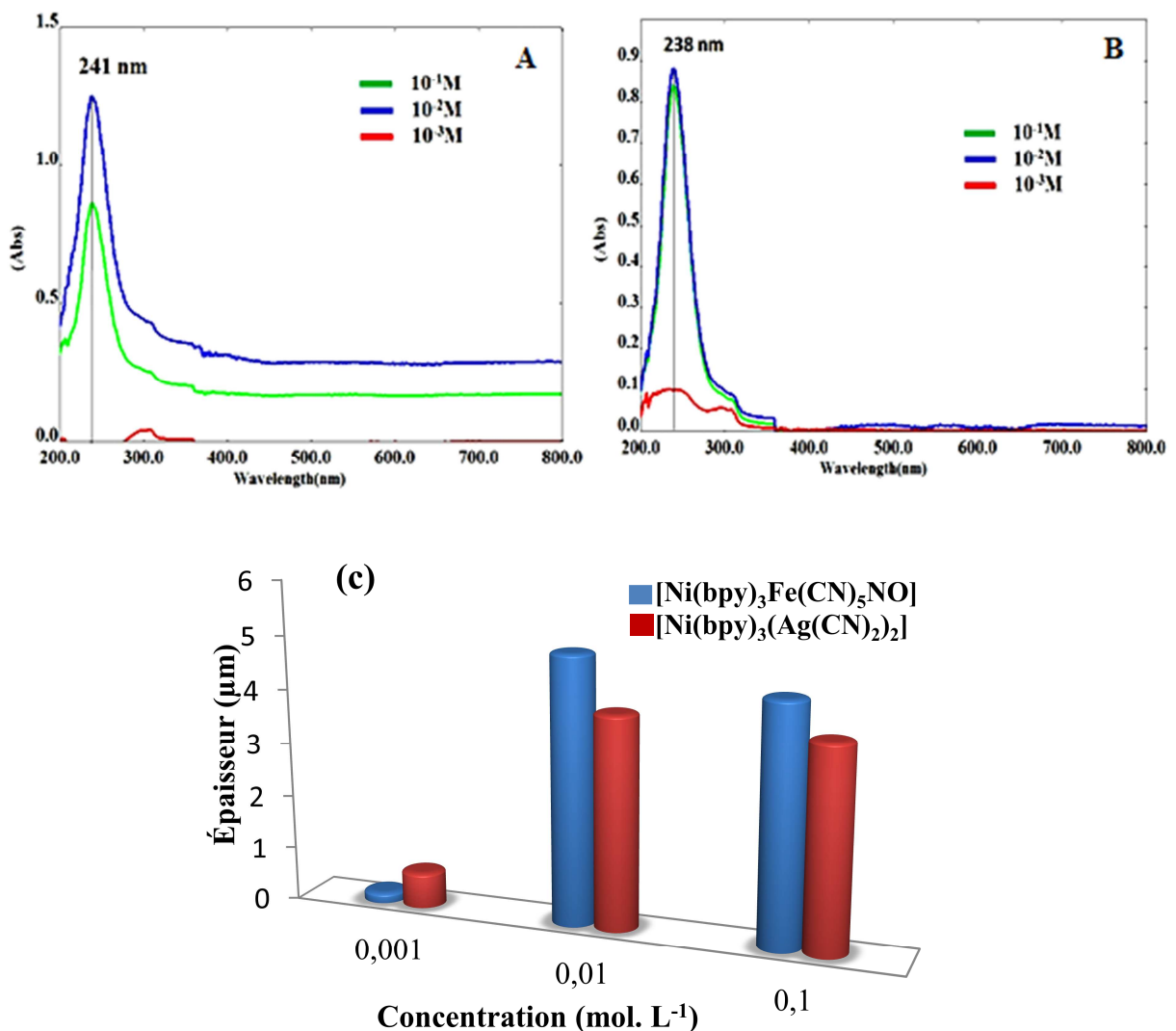


Figure.IV.1: Spectres d'absorption à différentes concentrations de : (A): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$; (C): Evolution de l'épaisseur des couches déposées à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$.

Les spectres d'absorptions UV-Vis, des couches minces de, $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ présentent des absorbances maximales aux longueurs d'onde respectives de (241 nm et 238 nm). Les absorbances des couches étudiées augmentent de 10 fois lorsque les concentrations augmentent dans un même rapport (10^{-3} M à 10^{-2} M). Cette augmentation est due à l'augmentation de l'épaisseur des couches déposées, qui se traduit par une augmentation des masses des films élaborés (Tableau.An.3 de l'annexe).

Pour une concentration de 10^{-1} M en précurseurs, on observe une légère diminution de l'absorbance, ainsi que celle de l'épaisseur des couches minces déposées, cela est dû à la formation de grosses particules qui altèrent la qualité de l'adhésion des complexes élaborés à la surface du substrat [7-8].

Les meilleures dépositions ont été observées en utilisant des solutions de précurseurs de concentrations (10^{-2} M).

IV.4.2. Influence du nombre de cycles sur la déposition des complexes de Ni(II)

L'étude de l'influence du nombre de cycles de trempage-retrait sur la déposition des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ a été suivie par analyse spectrale dans le domaine UV-Vis (200-800nm) et par mesure de l'épaisseur des couche. Les couche minces du complexe de Ni(II) ont été déposées à 20° C en utilisant des solutions cationiques de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des contre-anions de concentration 10^{-2} M. Cette étude a été réalisée sur les mêmes précurseurs ayant subi 30, 60 et 120 cycles de trempage-retrait. Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$, $d = f(n_{\text{cycles}})$ (Figure.IV.2), $T = f(\lambda)$ (Figure.An.6 de l'annexe), et rassemblés dans le tableau.IV.1.

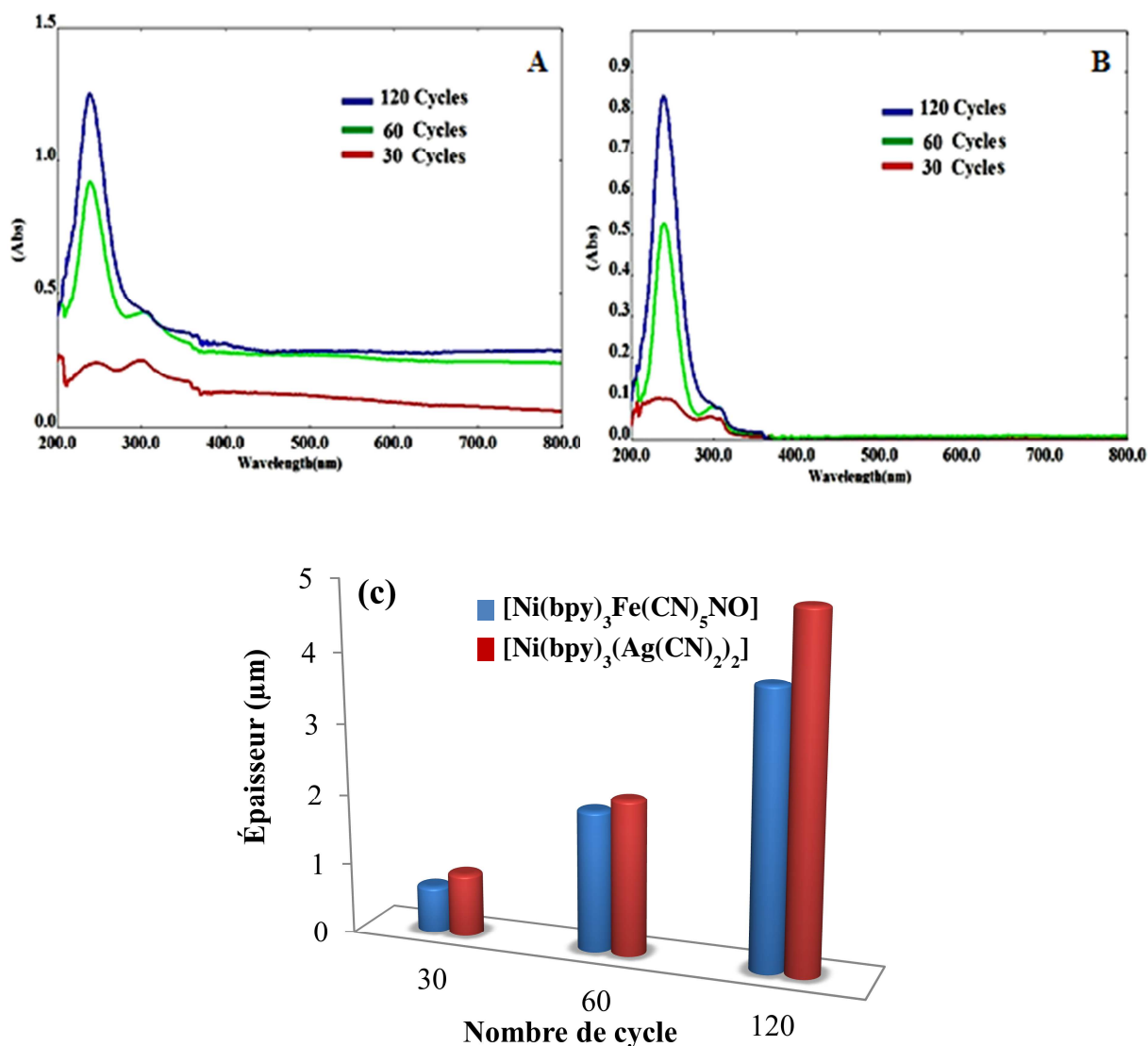


Figure.IV.2: Spectres d'absorption en fonction du nombre de cycles: (A): [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO], (B): [Ni(bpy)₃(Ag(CN)₂)₂], (C): Evolution de l'épaisseur des couches déposées à T° = 20°C et C = 10⁻² M.

Les spectres d'absorption UV-Vis (Figure.IV.2) des couches minces élaborées à base de [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] et [Ni(bpy)₃(Ag(CN)₂)₂] montrent que les absorbances de ces dernières augmentent à peu près de 5 fois avec l'augmentation du nombre de cycles de trempage-retrait.

Ce développement est due à une augmentation de l'épaisseur des couches déposées (Figure.IV.2), qui se traduit par une augmentation sensible de leurs masses (tableau.An.4 de l'annexe). Les meilleurs résultats ont été obtenus après 120 cycles de trempage-retrait, avec des épaisseurs respectives des complexes déposés de : 4,95 μm et 3,95 μm [6-8].

IV.4.3. Influence de la température sur la déposition des complexes de Ni(II)

L'influence de la température des précurseurs sur la formation des couches minces des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposés après 120 cycles de trempage-retrait à partir des solutions cationiques $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des contre-anions préparés à des concentrations respectives de 10^{-2} M a été réalisée dans le domaine UV-Vis (200-800 nm) et par détermination de l'épaisseur des couches déposées. Cette étude a été faite à différentes températures : (20°C, 30°C, 40°C et 50°C). Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$, $d = f(T^\circ)$ (Figure.IV.3), $T = f(\lambda)$ (Figure.An.7 de l'annexe) et rassemblés dans le tableau IV.1.

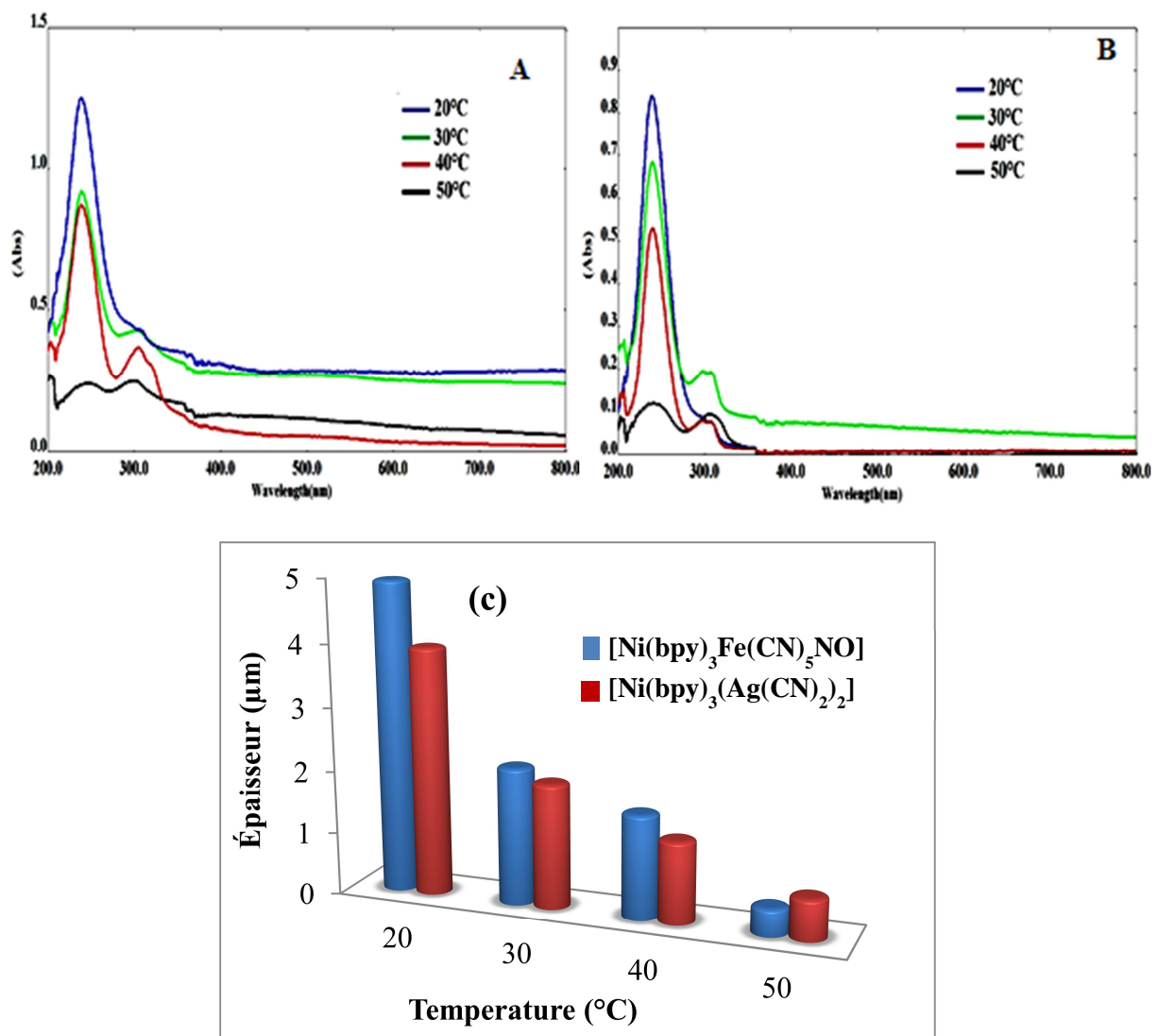


Figure.IV.3 : Spectres d'absorption à différentes températures: (A): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$; (C): Evolution de l'épaisseur des couches déposées à $C = 10^{-2}$ M et $n_{\text{cycles}} = 120$.

Les spectres d'absorption UV-Vis des couches minces de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ montrent qu'une augmentation de la température des solutions, provoque une diminution des absorbances des couches étudiées. Ce phénomène est dû à la diminution de l'épaisseur des couches déposées. Par ailleurs, une augmentation de la température de 10°C , provoque une altération de l'épaisseur de la couche déposée de 2 fois (Figure.IV.3.C) ^[6-8].

Les meilleures dépositions pour les deux complexes étudiés ont été obtenues à une température proche de la température ambiante (20°C).

Tableau.IV.1: Conditions optimales de déposition des complexes à base de Ni(II).

Complexe	C (M)	n _{cycles}	T (°C)	λ_{max} (nm)	Abs	d (µm)
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	10^{-2}	120	20	241	1,250	4,92
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$	10^{-2}	120	20	238	0,820	3,90

IV.5. Influence des paramètres physico-chimiques sur la déposition des complexes de $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{X}]$

IV.5.1. Influence de la concentration des précurseurs sur la déposition des complexes de $\text{Co}(\text{II})$

L'étude des spectres d'absorbance dans le domaine UV-Vis (200-800nm), a permis de suivre l'influence de la concentration des précurseurs sur la formation des couches minces à base de complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposées à 20°C , après 120 cycles de trempage-retrait et en utilisant SILAR comme méthode de déposition. Cette étude a été réalisée à partir des solutions cationiques $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des contre-anions à des concentrations de 10^{-1} M à 10^{-3} M . Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A=f(\lambda)$, et $d=f(C)$ (Figure.IV.4), et rassemblés dans le tableau.IV.2.

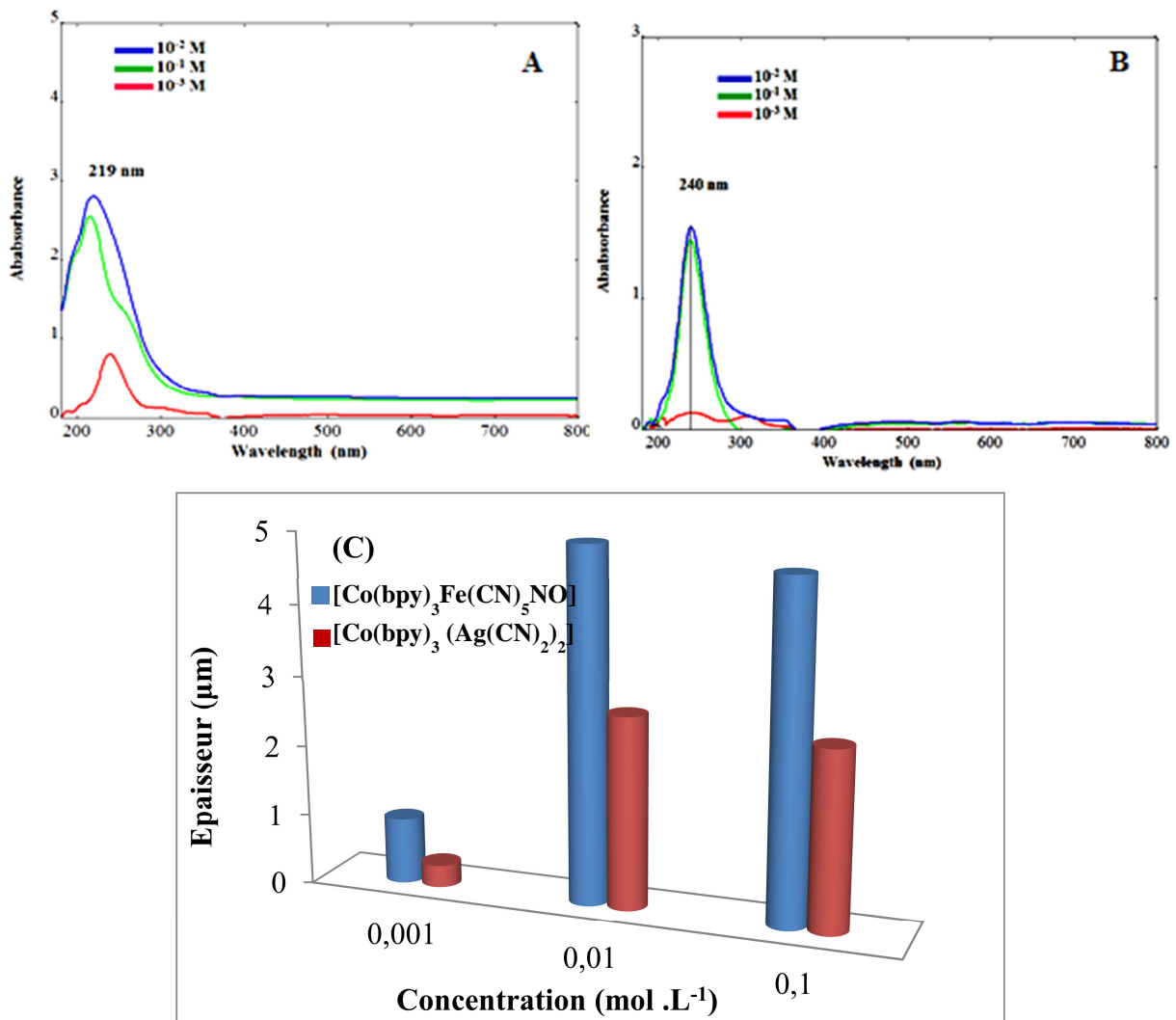


Figure.IV.4: Spectres d'absorption à différentes concentration: (A) : $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$; (C): Evolution de l'épaisseur des couches déposées à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$.

Les spectres d'absorptions UV-Vis (Figure.IV.4) des couches minces obtenues du $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ présentent des absorbances maximales aux longueurs d'onde respectives (219 nm et 240 nm). Les absorbances des couches étudiées augmentent de 10 fois lorsque les concentrations augmentent dans un même rapport (de 10^{-3} M à 10^{-2} M). Cette augmentation est due à l'augmentation de l'épaisseur des couches déposées (Figure.IV.4.C), qui se traduit par une augmentation des masses des films élaborés (tableau.An.3 de l'annexe).

Pour une concentration de 10^{-1} M en précurseurs, on observe une légère diminution de l'absorbance, ainsi que celle de l'épaisseur des couches minces déposées, cela est dû à la formation de grosses particules qui altèrent la qualité de l'adhésion à la surface du substrat de déposition des complexes élaborés. Les meilleures dépositions ont été observées en utilisant des solutions de précurseurs de concentrations (10^{-2} M) ^[6-8].

IV.5.2. Influence de nombre de cycles sur la déposition des complexes de Co(II)

L'étude de l'influence du nombre de cycles de trempage-retrait sur la déposition des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ a été suivie en utilisant l'analyse spectral dans le domaine UV-Vis (200-800 nm), et par détermination de l'épaisseur des couches.

Les couche minces du complexe de Co(II) ont été déposées à 20°C, en utilisant des solutions cationiques $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des contre-anions de concentration 10^{-2} M. Cette étude a été réalisé sur les mêmes précurseurs ayant subi 30, 60 et 120 cycle de trempage-retrait.

Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$, $d = f(n_{\text{cycles}})$ (Figure.IV.5), $T = f(\lambda)$ (Figure.An.9 de l'annexe) et rassemblés dans le tableau.IV.2.

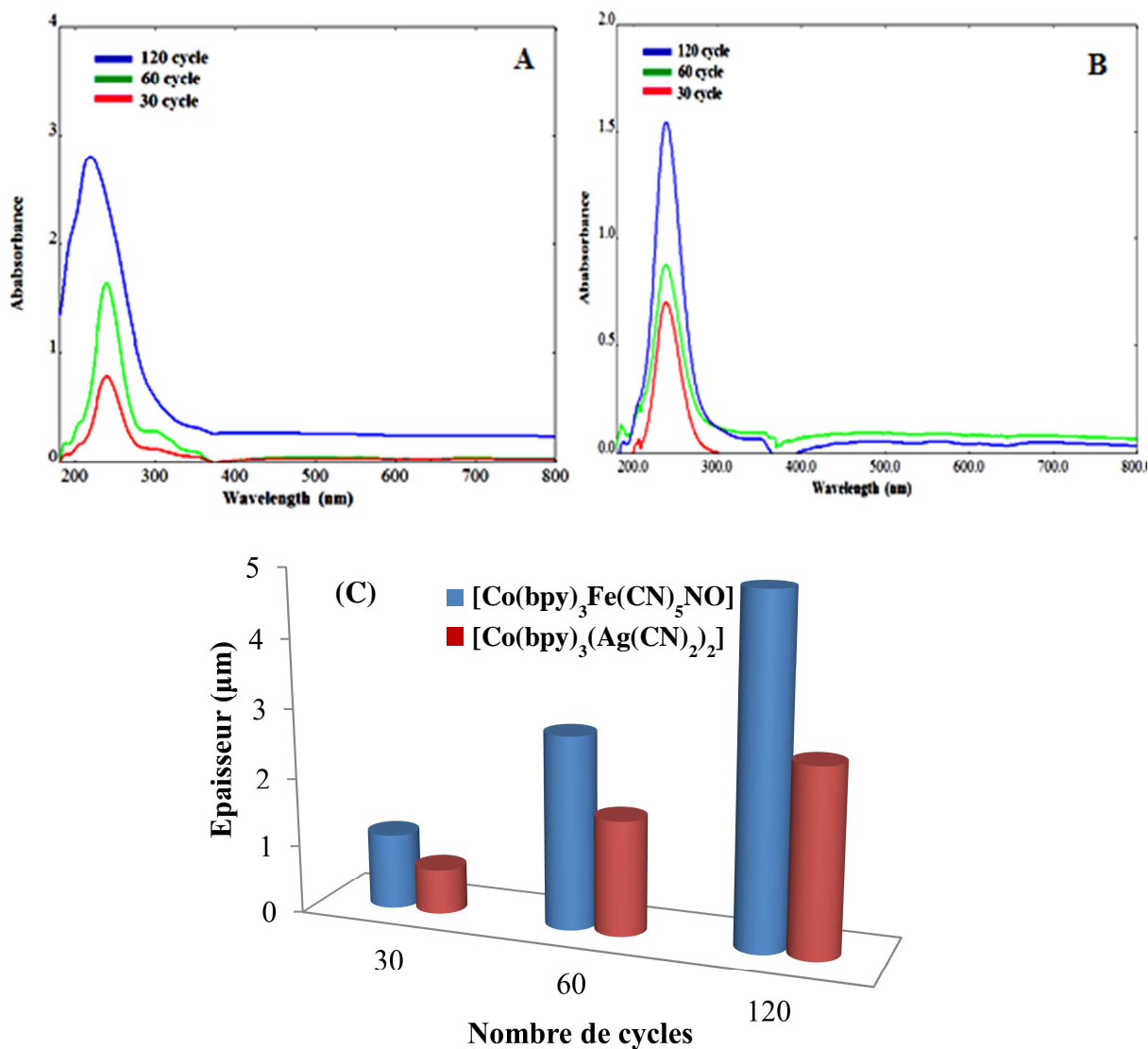


Figure.IV.5: Spectres d'absorption en fonction du nombre de cycles : (A) [Co(bpy)₃Fe(CN)₅NO], (B): [Co(bpy)₃(Ag(CN)₂)₂]; (C): Évolution de l'épaisseur des couches déposées à T° = 20 °C et C = 10⁻² M.

Les spectres d'absorption UV-Vis (Figure.IV.5) des couches minces élaborées de [Co(bpy)₃Fe(CN)₅NO] et [Co(bpy)₃(Ag(CN)₂)₂] montrent que les absorbances de ces dernières augmentent à peu près de 2 fois avec l'augmentation du nombre de cycles de trempage-retrait. Ce développement est dû à une augmentation de l'épaisseur des couches déposées (Figure.IV.5.C) qui se traduit par une augmentation sensible de leurs masses (tableau.An.4 de l'annexe).

Les meilleurs résultats ont été obtenus après 120 cycles de trempage-retrait, ayant abouti à la déposition de films des complexes étudiés avec des épaisseurs respectives de : 4,97 μm et 2,71 μm [6-8].

IV.5.3. Influence de la température sur la déposition des complexes de Co(II)

L'influence de la température des précurseurs sur la formation des couches minces des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposés après 120 cycles de trempage-retrait à partir des solutions cationiques $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des contre-anions préparés à des concentrations de 10^{-2} M a été suivie dans le domaine UV-Vis (200 nm -800nm) par détermination de l'épaisseur des couches déposées Cette étude a été réalisée à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C et 50°C). Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$, $d = f(T^\circ)$ Figure.IV.6, $T = f(\lambda)$ (Figure.An.10 de l'annexe) et rassemblés dans le tableau.IV.2.

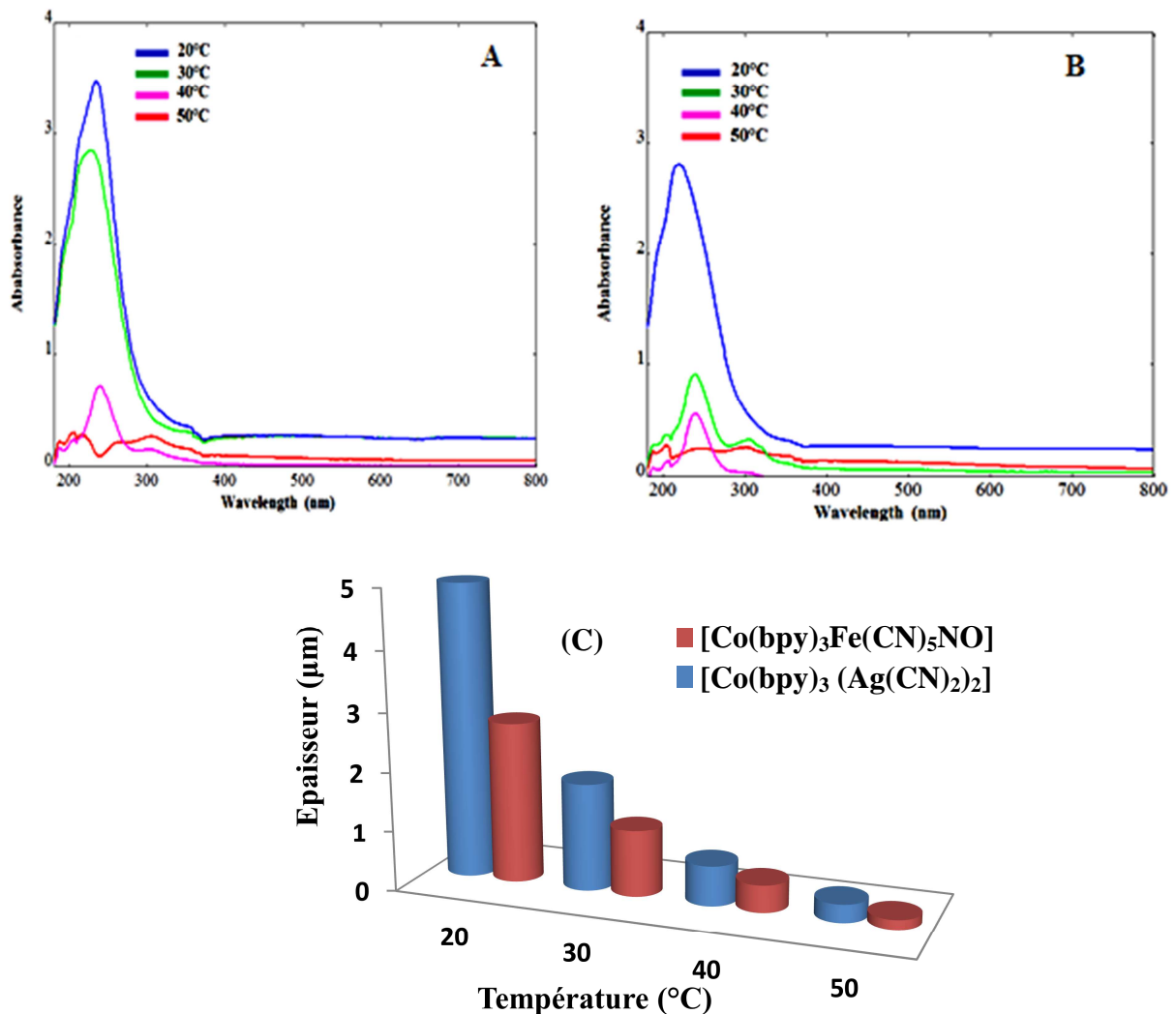


Figure.IV.6: Spectres d'absorption à différentes températures de : (A): $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, (C) : Evolution de l'épaisseur des couches déposées à $C = 10^{-2}$ M et $n_{\text{cycles}} = 120$.

Les spectres d'absorption UV-Vis (Figure.IV.6) des couches minces de $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ montrent qu'une augmentation de la température des solutions provoque une diminution des absorbances des couches étudiées.

Ce phénomène est dû à la diminution de l'épaisseur des couches déposées. Par ailleurs, nous constatons qu'une augmentation de la température de 10°C provoque une altération de l'épaisseur de la couche déposée de 2 fois (Figure.IV.6.C)^[6-8].

Pour tous les complexes étudiés, les meilleures dépositions ont été obtenues à une température proche de la température ambiante (20°C).

Tableau.IV.2: Conditions optimales de déposition des complexes à base de Co(II).

Complexe	C(M)	n _{cycles}	T (°C)	λ_{max} (nm)	Abs	d(μm)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	10^{-2}	120	20	219	0,92	4,97
$[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$	10^{-2}	120	20	240	1,545	2,71

IV.6. Caractérisations des couches minces des complexes déposés de Ni(II) et Co(II)

IV.6.1. Caractérisations des couches minces des complexes de Ni(II)

IV.6.1.1. Caractérisation des couches des complexes par spectrométrie infrarouge

Les couches minces des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, élaborées dans les conditions optimales déterminées précédemment, ont été caractérisées par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier et illustrés par la Figure.IV.7

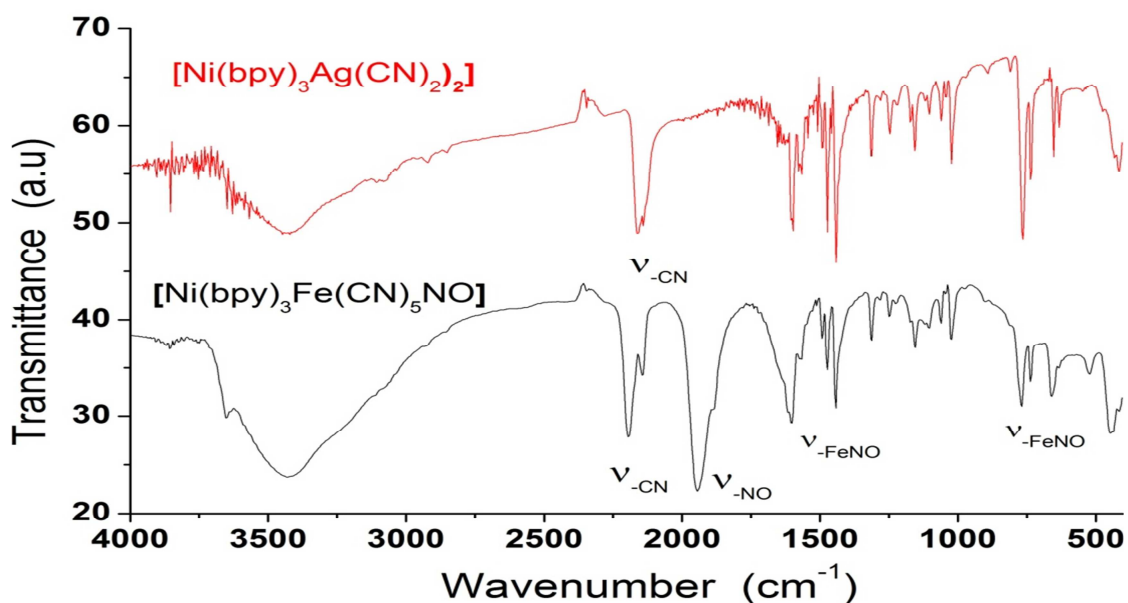


Figure.IV.7: Spectres FTIR des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, déposés à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{ M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$.

La bande de vibration $\nu_{(\text{CN})}$ (2000-2200) est une caractéristique des fonctions -CN dans les cyano-complexes de métaux de transition ^[9-11]. Les spectres infrarouge montrent que le complexe $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ présente une bande de vibration $\nu_{(\text{CN})}$ à (2180 cm^{-1}) ; le complexe $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ présente deux bandes de vibration; $\nu_{(\text{NO})}$ à (1600 cm^{-1}) et $\nu_{(\text{CN})}$ à (2200 cm^{-1}) . Les bandes autour de 1900 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibration ($\nu\text{-SiO}$) et ($\nu\text{-SiOH}$) du substrat en verre ^[6-8].

IV.6.1.2. Morphologie de la surface des couches déposées

La caractérisation par microscopie électronique (MEB) et par microscopie optique (MO), a permis d'observer la microstructure de la surface des couches minces à base des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, élaborées dans les conditions optimales (Figure.IV.8).

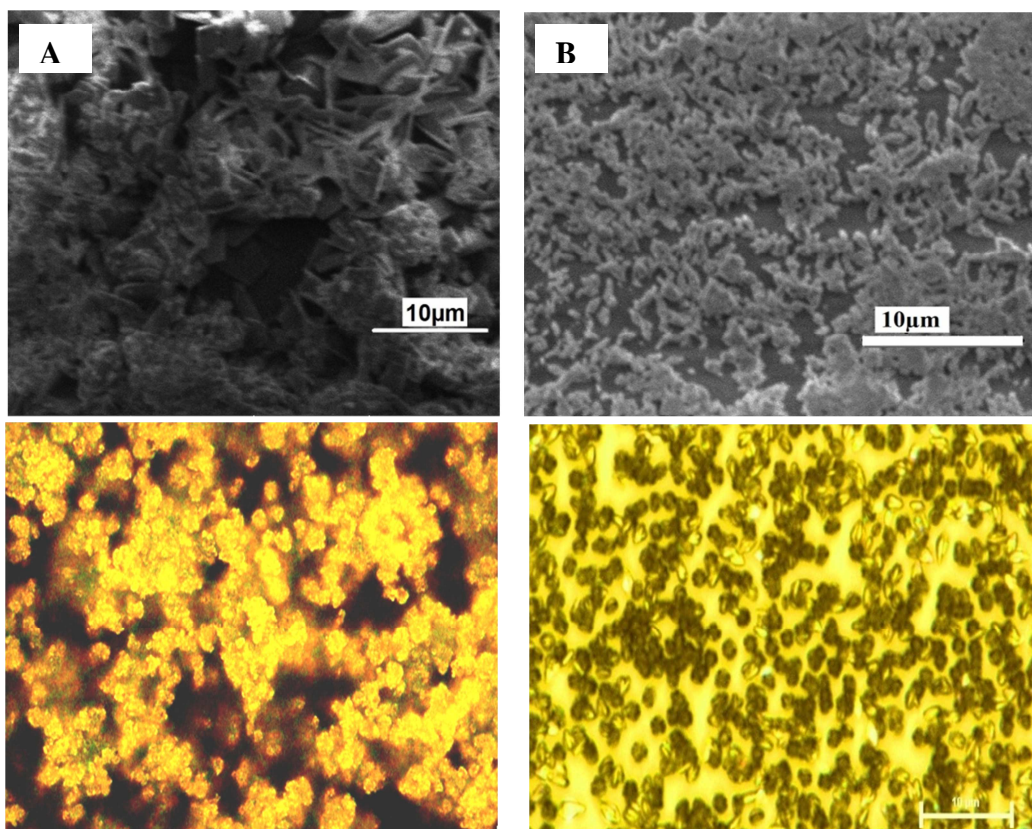


Figure.IV.8: Microscopie électronique et microscopie optique (x 1500 fois), des couches minces, **A:** $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et **B:** $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposées à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{ M}$ et $n_{\text{cvcles}} = 120$.

Les images montrent que la surface des films déposés présente une microstructure cristalline, formée par de nombreuses petites particules, réparties de façon homogène sur toute la surface. Dans le cas des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, un taux de cristallinité assez élevé est observé avec une taille moyenne de grains de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$. Par contre, dans le cas du $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]$, la surface de la couche présente un taux de cristallinité modeste, avec une taille moyenne de grains de l'ordre de $3\ \mu\text{m}$ [6-8].

IV.5.1.3. Caractérisations structurales des couches minces des complexes de Ni (II) par DRX

L'étude morphologique a montrée précédemment que les couches minces des complexes de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, présentent une structure cristalline. Pour une meilleure compréhension une étude cristallographique par diffraction de rayons X en incidence rasante a été conduite. Dans le cas des films déposés à base de complexes de Ni(II), et élaborés dans les conditions optimales, la Figure.IV.9 rassemble les diffractogrammes des complexes étudiés.

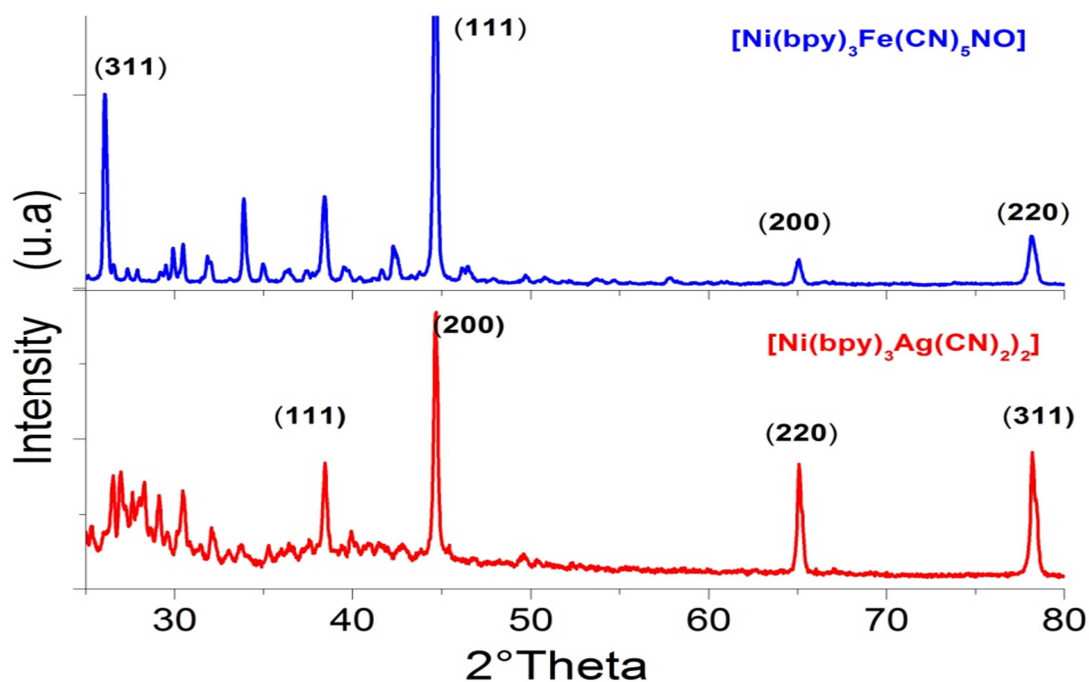


Figure.IV.9: Spectres de diffraction de rayons X des couche minces : $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposées à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$

Les spectres de diffraction de rayons X, montrent que les pics caractéristiques du Ni sont observés à $44,5^\circ$ et 78° , correspondant aux plans indexés respectifs de (111) et (220), caractéristiques d'une structure cubique à face centrée (cfc) (JCPDF- ICDD# 04-0850). Dans le cas du $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, les pics caractéristiques de Ag sont observés à $38,5^\circ$, $44,5^\circ$, 65° et 78° correspondant aux modèles de plan (111), (200), (220) et (311) caractéristique d'une structure polycristalline Ni/Ag (JCPDF- ICDD# 04-0783) ^[4-11]. Dans le cas du complexe $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, les pics caractéristiques sont observés à $25,9^\circ$, 32° , $44,5^\circ$, 65° et 78° relative aux plans indexés (111), (200) et (220) correspondants à une structure polycristalline cfc-Ni/Fe (JCPDS-ICDD# 87-0721).

IV.6.2. Caractérisations des couches minces des complexes de Co(II)

IV.6.2.1. Caractérisation des couches minces des complexes de Co(II) par spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouge des complexes: $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, déposés sous forme de couches minces dans les conditions optimales, ont été enregistrés dans le domaine spectrale (400cm^{-1} - 4000cm^{-1}) (Figure.IV.10)

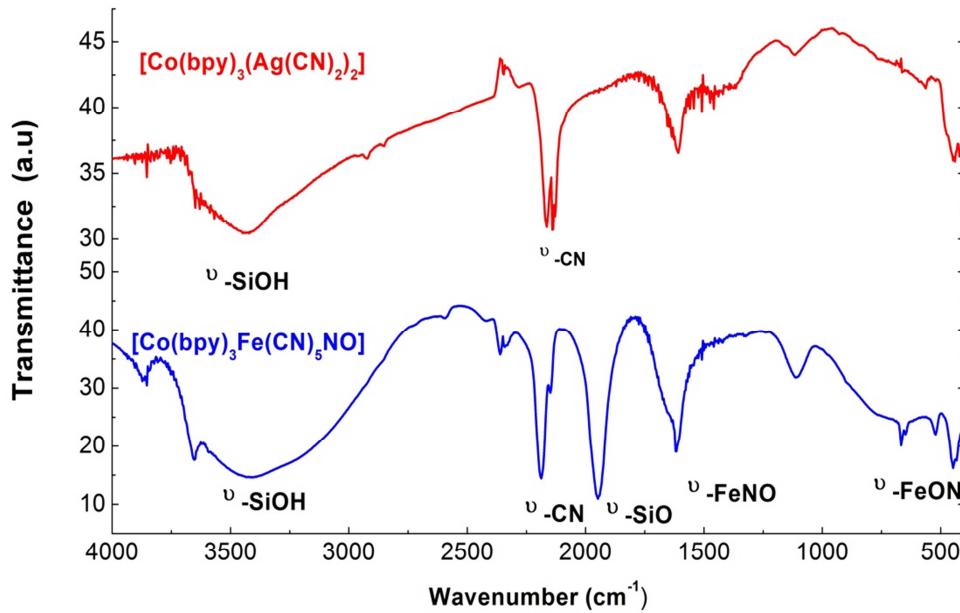


Figure.IV.10: Spectres FTIR des complexes de $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, déposées à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$.

Dans le cas du complexe de $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, le spectre présente une bande de vibration $\nu_{(\text{CN})}$ à (2200cm^{-1}) ^[1-2], et dans le cas du complexe de $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ le spectre présente deux bandes de vibration, $\nu_{(\text{NO})}$ à (1593 cm^{-1}) et $\nu_{(\text{CN})}$ à (2190 cm^{-1}) (Figure.IV.10). ^[7-10].

Les deux bandes intenses à 1960 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} correspondent respectivement aux bandes de vibration ($\nu\text{-SiO}$) et ($\nu\text{-SiOH}$) du substrat en verre (Figure.IV.10). ^[6-8].

IV.6.2.2. Morphologie de la surface des couches déposées

Les microstructures des couches minces des complexes de $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, élaborées dans les conditions optimales déterminées antérieurement, ont été observées par microscopie électronique (MEB), et par microscopie optique (MO), (Figure.IV.11).

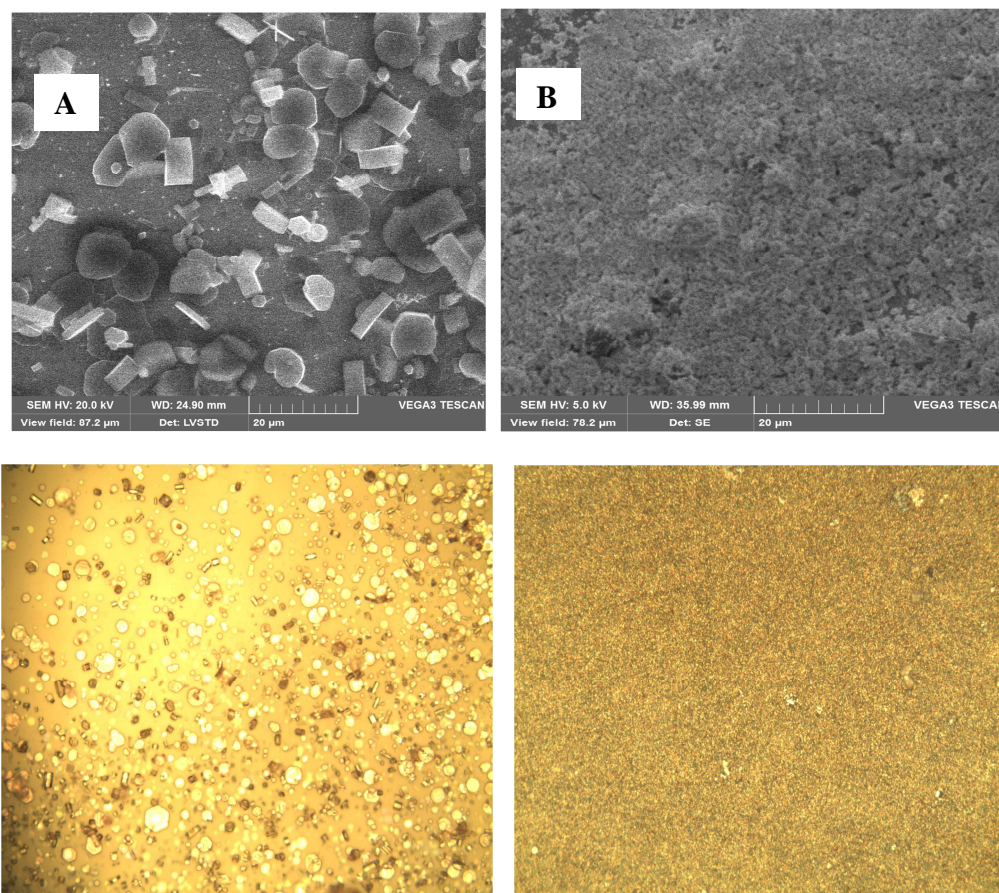


Figure.IV.11: Microscopie électronique et microscopie optique (x 1500 fois), des couches minces, **A:** $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et **B:** $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposées à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$.

Les images du MEB et du microscope optique montrent que les films des complexes de Co(II) présentent une microstructure cristalline, formée par de nombreuses petites particules, réparties de façon homogène sur toute la surface.

Les couche minces de $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, sont formées par des cristaux de forme hexagonales, réparties d'une manière homogène sur l'ensemble de la surface, avec une taille moyenne de grains de l'ordre de 5 μm . Dans le cas du $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]$, la surface de la couche présente un faible taux de cristallinité et une taille de grains de l'ordre de 1 μm [6-8].

IV.6.2.3. Caractérisations structurales des couches minces des complexes de Co(II) par DRX

Afin de mieux visualiser la structure cristalline des couches minces de $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]$, une étude cristallographique par diffraction de rayons X en incidence rasante a été conduite. Les diffractogrammes des films des complexes de Co(II) déposés dans les conditions optimales sont rassemblés dans la (Figure.IV.12).

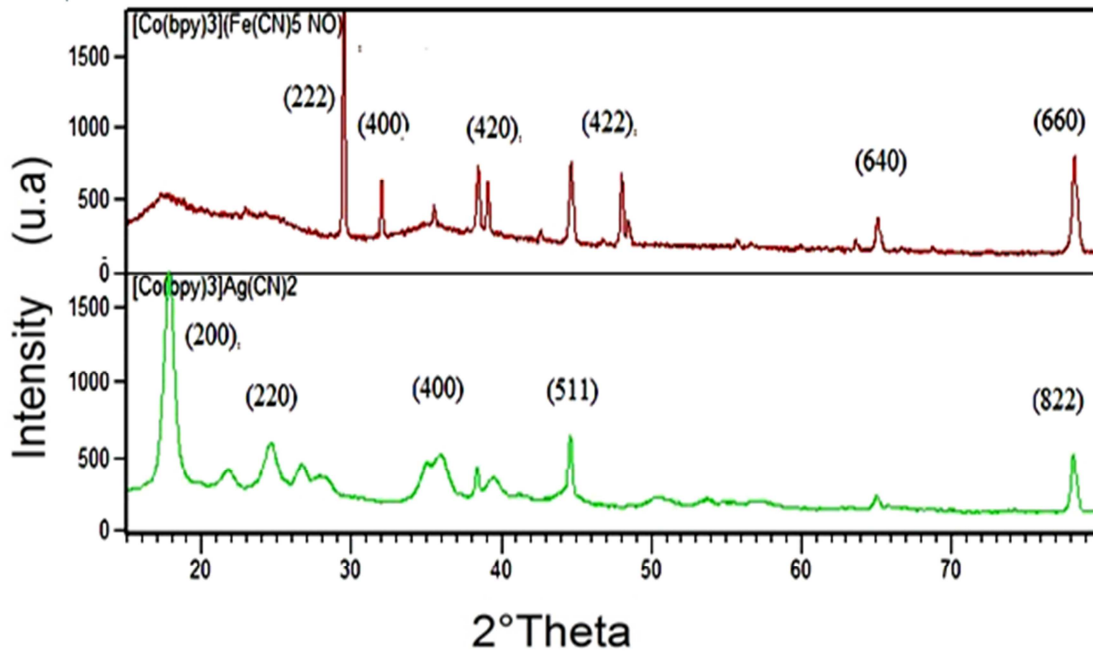


Figure.IV.12. Spectres de diffraction de rayons X des couche minces $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposées à $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$.

Pour le complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, les pics caractéristiques de Ag/Co sont observés à 17.2° , 24.5° , 34.9° , 45.8° et 79.0° correspondants aux modèles de plan (200), (220), (400) (511) et (822) caractéristique d'une structure polycristalline Co/Ag (JCPDF-ICDD# 00-053-0265). Dans le cas du complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, l'apparence des pics de diffraction à $2\theta = 30.06^\circ$, 34.9° , 39.21° , 43.06° , 65.73° et 78.9° correspondants aux plans indexés de (222), (400), (420), (422), (640) et (660) sont caractéristique d'une structure polycristalline (JCPDS-ICDD# 43-0768). Les larges pics de diffraction entre 15° and 24° correspondent à la structure amorphe des substrats en verre^[5].

IV.7. Propriétés optiques des couches minces des complexes déposées de Ni(II) et Co(II)

IV.7.1. Propriétés optiques des couches minces des complexes de Ni(II)

Les dépendances $T=f(\lambda)$ des couches minces des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, élaborées dans les conditions optimales (Figure.IV.13) ont permis de déterminer le coefficient d'absorption α et l'énergie de gap (E_g).

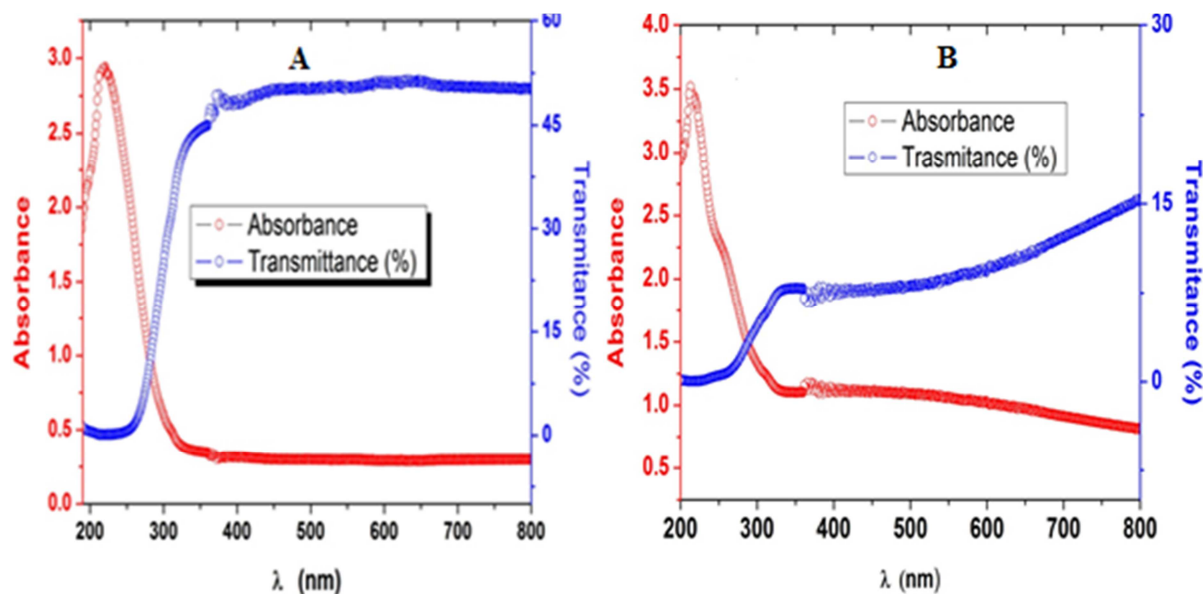


Figure.IV.13: Spectres de transmittance des couche minces de : (A) $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et (B) $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ déposées à $T=20^\circ\text{C}$, $C=10^{-2}\text{M}$, $n_{\text{cycles}}=120$

Les spectres de transmittance des différentes couches de complexes de Ni(II) montrent que, pour des longueurs d'onde (350 nm-800 nm), les valeurs de la transmittance augmentent et tendent vers des valeurs situées entre 50 et 100 %. Dans le domaine ($200\text{ nm} < \lambda < 350\text{ nm}$) une faible transmittance est observée (10 à 15 %), correspondant à l'absorption fondamentale des complexes déposés [6-8]. La spectrophotométrie UV-Vis a été utilisée pour étudier les propriétés optiques à savoir, l'absorbance, les types de transitions électroniques et le gap optique des complexes élaborés et déposés sous formes de films.

Les spectres d'absorption et du transmittance UV-Vis des films minces (Figure.IV.13) montrent que dans le cas des complexes de Ni(II) une bande intense est observée dans le domaine spectral (200 nm-300 nm). Cette forte bande d'absorption est principalement due aux transitions électroniques (d-d, d- π^* , π -d, π - π^* et n- π^*) [12-13]. En effet, la coordination d'un ligand avec un atome métallique central engendre l'éclatement des orbitales "d", il en résulte une transition électronique "d-d".

Dans le cas des transitions électroniques " $d-\pi^*$ " et " $\pi-d$ ", leur origine est attribuée aux transferts de charges entre l'atome central métallique et le ligand. Quant aux transitions électroniques " $\pi-\pi^*$ " et " $n-\pi^*$ ", elles sont observées entre les orbitales du système de ligand [12-13]. Les couches minces des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ont des absorbances maximales respectives à 238 nm et 241 nm, correspondant aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ et/ou $n-\pi^*$ entre l'orbitale moléculaire (HOMO) et l'orbitale (LUMO).

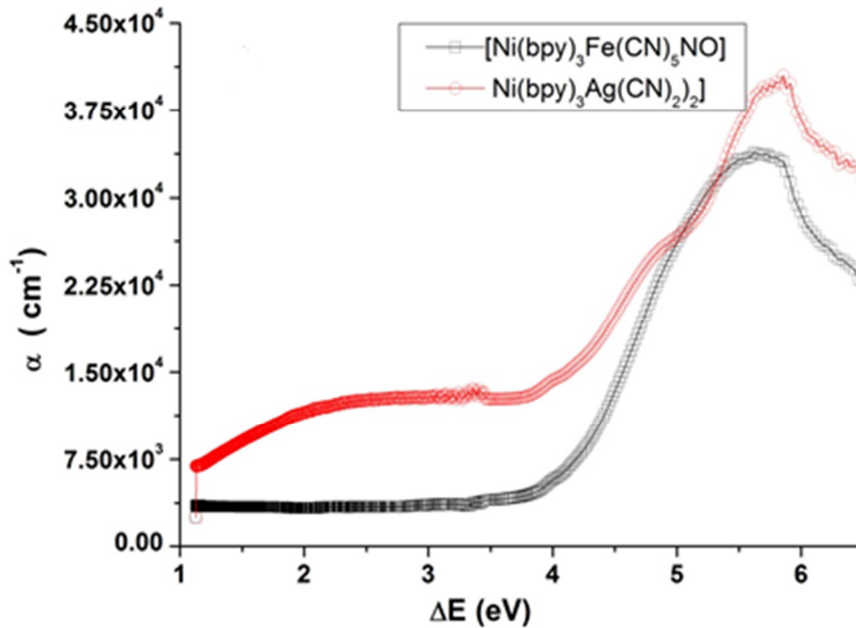


Figure.IV.14: Variations du coefficient d'absorption α , en fonction de l'énergie photonique de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.

L'étude des dépendances $\alpha = f(\Delta E)$ des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, déposés sous forme de couches minces, montrent que les coefficients d'absorption α des complexes étudiés, prennent des valeurs optimales dans l'intervalle du domaine d'énergie photonique se situant entre 4,5 eV et 6,0 eV. Les coefficients d'absorption trouvés sont du même ordre (3.10^4 cm^{-1}) (Figure.IV.14).

La longueur d'onde de transition électronique inter-bande (bande de valence-bande de conduction) se situe au voisinage de 250 nm, correspondant à la largeur de la bande interdite. L'intersection de la tangente de la dépendance $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses fournit E_g (Figure.IV.15). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.IV.3.

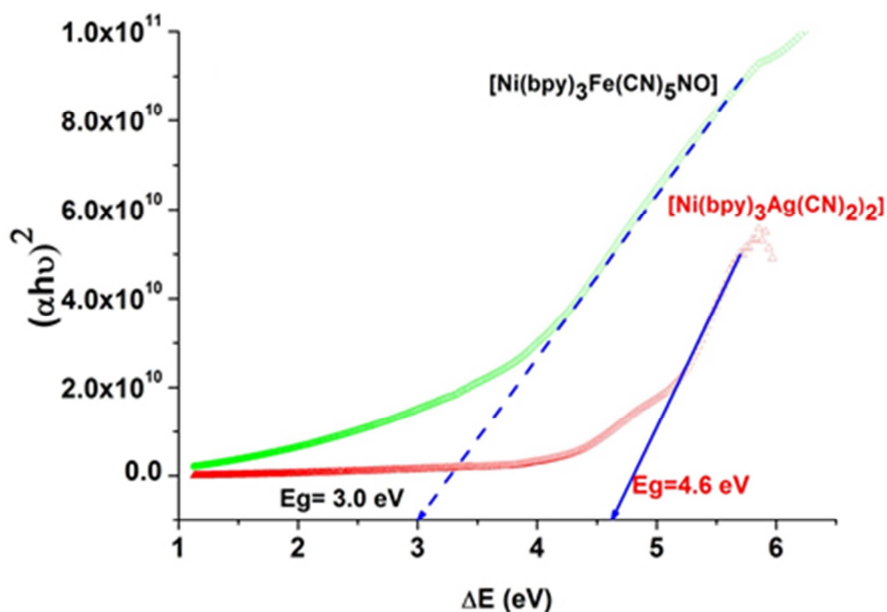


Figure.IV.15: Détermination de l'énergie de gap E_g des couches minces de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.

Dans le cas des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, déposés sous forme de couches minces; en raison de leurs fortes absorbances dans le domaine UV (proche de 250 nm), l'énergie de gap prend les valeurs comprise entre 3,0 eV et 4,6 eV (Tableau.IV.3), conséquence d'une transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs trouvées sont similaires à celles rapportés dans la littérature par M.A. Hussien et al. ^[14-15].

Tableau.IV.3 : Coefficient d'absorption α et énergie de gap E_g des complexes de Ni(II).

Complexe	λ_{max} (nm)	Transitions électroniques	$\alpha_{\text{max}} \cdot 10^4$ (cm ⁻¹)	E_g (eV)
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	241	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	3,38	3,00
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$	238	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	3,42	4,60

Selon la nature du contre anion utilisé et la cristallinité des complexes étudiés (Figure.IV.15) l'énergie de gap peut être classée comme suit : $E_{g[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]} < E_{g[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]}$.

Le maximum de l'énergie de gap est atteint dans les complexes à faible cristallinité, ceux à forte cristallinité ont des E_g faibles, permettant de les classer dans la gamme des semi-conducteurs à large gap optique.

Ces résultats permettent de classer les complexes élaborés comme semi-conducteurs inorganiques; en outre, les valeurs des écarts d'énergie appartiennent à la gamme des énergies très efficaces, ce qui permet de considérer les complexes étudiés comme des matériaux potentiels pour de nombreuses applications optiques [12-14].

IV.7.2. Propriétés optiques des couches minces des complexes de Co(II)

Les dépendances $T = f(\lambda)$ des couche minces des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (Figure.IV.16), élaborées dans les conditions optimales, ont permis de déterminer le coefficient d'absorption α et l'énergie de gap (E_g).

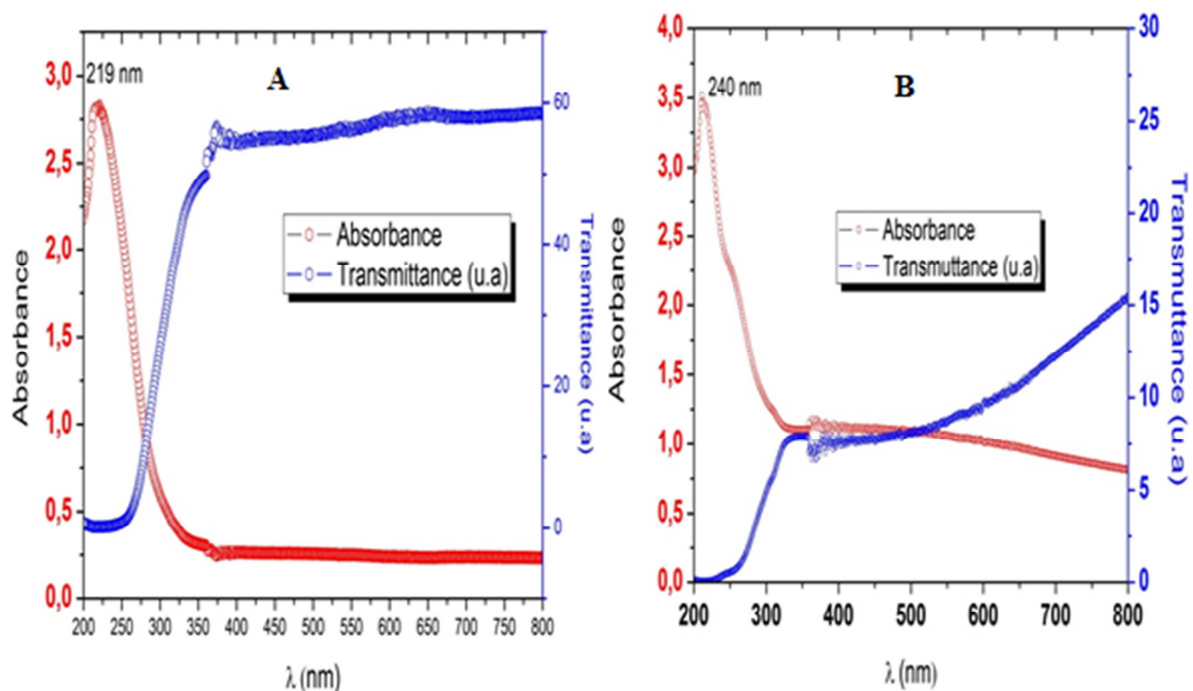


Figure.IV.16: Spectres de transmittance des couche minces de (A) : $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et (B) : $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ déposées à ($T^\circ=20^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{ M}$, $n_{\text{cycles}}= 120$)

L'étude des spectres de transmittance des complexes de Co(II) déposés sous forme de couches minces, montrent que dans le domaine (380 nm-800 nm), les valeurs de la transmission sont situées entre 50 et 100 %. Une faible transmittance est observée (0 à 5 %) dans le domaine ($200\text{ nm} < \lambda < 380\text{ nm}$), correspondant à l'absorption fondamentale des complexes déposés.

Dans le cas des complexes de Co(II), les spectres d'absorbance et de transmittance (Figure.IV.16), montrent qu'une bande intense est observée dans le domaine spectral (200 nm-300 nm). Cette forte bande d'absorption est principalement due aux transitions électroniques (d-d, d- π^* , π -d π - π^* et n- π) [6-8, 12-14].

En effet La coordination d'un ligand avec un atome métallique central engendre l'éclatement des orbitales "d", il en résulte une transition électronique "d-d"

Dans le cas des transitions électroniques "d- π^* " et " π -d", leur origine est attribuée aux transferts de charges entre l'atome central métallique et le ligand.

Les transitions électroniques " π - π^* " et "n- π^* " sont observées entre les orbitales du système de ligand.

Les couches minces des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ ont des absorbances maximales respectives à (219 nm et 240 nm), correspondantes aux transitions électroniques π - π^* et/ou n- π^* entre l'orbitale moléculaire (HOMO) et l'orbitale (LUMO).

L'étude des dépendances $\alpha = f(\Delta E)$ des complexes de $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{Ag}(\text{CN})_2)_2$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ (Figure.IV.17), déposés sous forme de couches minces, montrent que les coefficients d'absorption α des complexes étudiés, prennent des valeurs optimales dans l'intervalle du domaine d'énergie photonique se situant entre 4,5eV et 7,0 eV.

Les coefficients d'absorption trouvés montrent que le complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ présente le plus grand coefficient d'absorption, d'où la plus petite énergie de gap, ce qui lui confère des propriétés moins prononcées comme semi-conducteurs comparé au complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.IV.4.

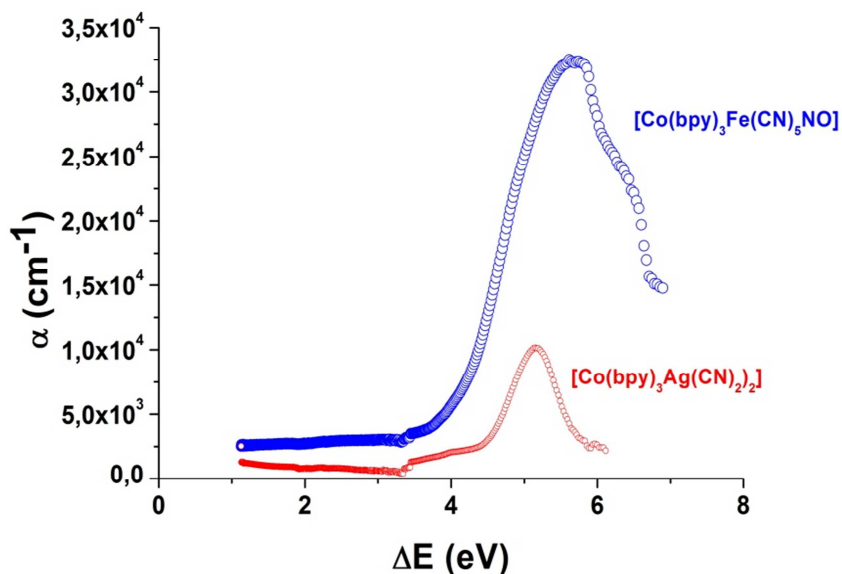


Figure.IV.17: Variations du coefficient d'absorption α , en fonction de l'énergie photonique
A : $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et **B :** $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.

La longueur d'onde de transition électronique inter-bande (bande de valence-bande de conduction) se situe au voisinage de 250 nm, correspondant à la largeur de la bande interdite. De la Figure.IV.18 ont été déduits les valeurs de α_{max} et E_g . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.IV.4.

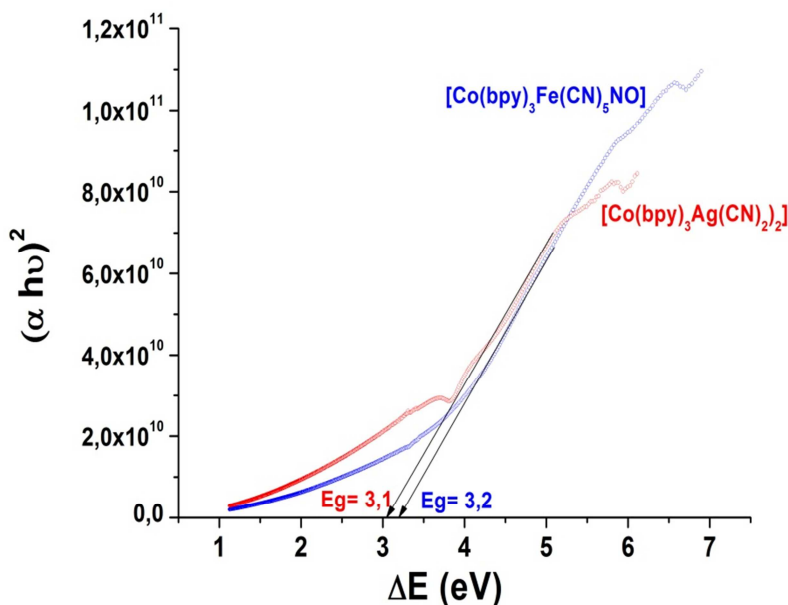


Figure.IV.18: Détermination de l'énergie de gap E_g du complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.

Dans le cas des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]$, déposés sous forme de couches minces, l'énergie de Gap des complexes élaborés est comprise entre 3.1 eV et 3,2 eV (Tableau.IV.4) en raison de leur forte absorbance dans le domaine UV, conséquence d'une transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs trouvées sont similaires à celles rapportées dans la littérature par M.E. Mahmoud et al. et Hussien et al. [15-16].

Tableau.IV.4 : Coefficient d'absorption α et énergie de gap E_g des complexes de Co(II).

Complexe	λ_{max} (nm)	Transitions électroniques	$\alpha_{\text{max}} \cdot 10^4$ (cm^{-1})	E_g (eV)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$	219	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	1,02	3,1
$[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	240	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	3,52	3,2

Selon la nature du contre anion utilisé et la cristallinité des complexes étudiés, (Figure.IV.18) l'énergie de gap peut être classée comme suit : $E_{g[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]} < E_{g[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]}$. Le maximum de cette énergie est atteint dans les complexes à faible cristallinité, ceux à forte cristallinité ont des E_g faibles, permettant de les classer dans la gamme des semi-conducteurs à large gap optique.

Ces résultats permettent de classer les complexes élaborés comme semi-conducteurs inorganiques; en outre, les valeurs des écarts d'énergie appartiennent à la gamme des énergies très efficaces, les complexes étudiés peuvent être considérés comme des matériaux potentiels pour de nombreuses applications optiques.

IV.8. Propriétés électriques des couches minces des complexes déposés de Ni(II) et Co(II)

IV.8.1. Propriétés électrique des couches minces des complexes de Ni(II)

Les dépendances $\ln(\rho) = f(1/T)$ des couche minces des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (Figure.IV.19), élaborées dans les conditions optimales, ont permis de suivre la variation de la résistivité ρ et de déterminer l'énergie d'activation (E_a).

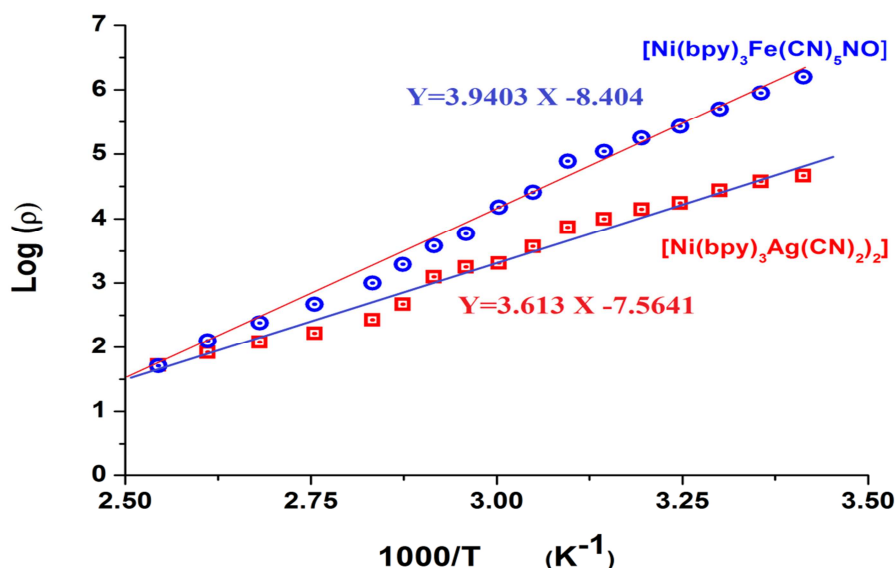


Figure.IV.19: Variation de la résistivité du $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ en fonction de la température.

L'étude des propriétés électriques des couches minces déposées des complexes $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (Figure.IV.19) montre qu'une augmentation de la température provoque une diminution de leur résistivité électrique.

Tableau.IV.5: Conductivité, résistivité et énergie d'activation des complexes de Ni(II).

Complexe	σ (S cm ⁻¹)	ρ (Ω cm)	E_a (eV)
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	$2,17 \times 10^{-5}$	$0,46 \times 10^5$	0,31
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$	$0,13 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^5$	0,45

A température ambiante les complexes de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ étudiés respectives présentent des résistivités variantes entre $0,46 \times 10^5$ et $7,58 \times 10^5$ Ω cm (Tableau.IV.5), avec des énergies d'activation variantes entre : 0,31 et 0,45 eV. Les résultats obtenus sont similaires à ceux trouvés par S.M.S. Haggag et al. ^[17], classant ainsi les complexes étudiés comme semiconducteurs inorganiques.

IV.8.2. Propriétés électriques des couches minces à base des complexes de Co(II)

Les dépendances $\ln(\rho)=f(1/T)$ des couches minces des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (Figure.IV.20), élaborées dans les conditions optimales, ont permis de suivre la variation de la résistivité ρ et la détermination de l'énergie d'activation (E_a).

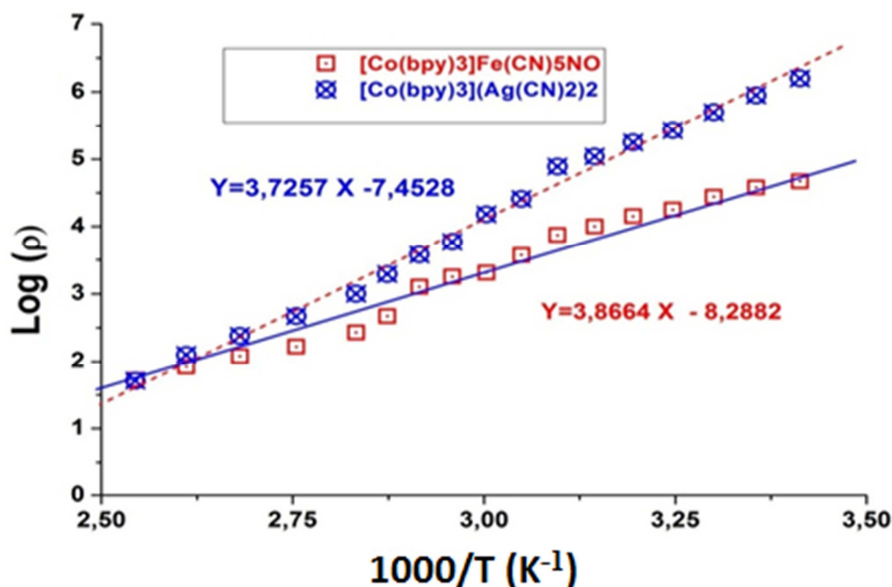


Figure.IV.20: Variation de la résistivité du $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ en fonction de la température.

L'étude des propriétés électriques des couches minces des complexes de $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ montre qu'une augmentation de la température provoque une diminution de leur résistivité électrique.

Tableau.IV.6 : Conductivité, résistivité et énergie d'activation des complexes de Co(II).

Complexe	σ (S cm^{-1})	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	E_a (eV)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$	$1,05 \times 10^{-5}$	$0,95 \times 10^5$	0,33
$[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	$0,64 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^5$	0,32

Les films des complexes étudiés présentent des résistivités, à température ambiante variant entre ($0,95 \times 10^5$ et $1,9 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$), avec des énergies d'activation entre (0,32 eV et 0,34 eV) (Tableau.IV.6). Les résultats trouvés sont similaires à ceux trouvés par S.M.S. Haggag et al. ^[17], conférant aux films déposés sous forme de complexes les propriétés de semiconducteurs inorganiques

Références

- [1] J. Xiang, J. Li, X. Zhang, *Magnetic carbon nano fibers containing uniformly dispersed Fe/Co/Ni nanoparticles as stable and high-performance electromagnetic wave absorbers*, *J. Mater. Chem*, 2 (2014) 16905-16914.
- [2] G. Junling, W. Xiaoling, *One-step seeding growth of controllable Ag@Ni core-shell nanoparticles on skin collagen fiber with introduction of plant tannin and their application in high-performance microwave absorption*, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 11933-11942.
- [3] L. Guojian, C. Yongze, Q. Wangao, *Tenable phase formation in Ni-Fe thin films at nanoscale using high magnetic fields*, *Vacuum*, 106 (2014) 75-78.
- [4] A.K. Singh, S.R. Deo, G.S. Thool, R.S. Singh, *Synthesis and Characterization of Chemically Deposited Nanocrystalline CdSe Thin Film*, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41 (2011) 1346-1350.
- [5] S. Yu, W. Yang, L. Li, W. Zhang, *Improved chemical stability of ITO transparent anodes with a SnO₂ buffer layer for organic solar cells*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 144 (2016) 652-656.
- [6] H. Mamine, H. Bendjeffal, T. Metidji, A. djebli N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Structural, optical and electrical properties of Ni(II)-2,2'-bipyridine complexes thin films deposited on glass substrates*, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4 (2019) 459-466.
- [7] H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J-F. Letard, F. Djazi, A. Abbaci, K. Guerfi Y. Bouhedja, *SILAR deposition of Ni(bpy)₃X : {X= (NCS)₂, (Fe(CN)₅NO) and (Ag(CN)₂)₂} thin films on glass substrates*, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, (2016) 10.1080.
- [8] H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Optical and electrical properties of [Co(bpy)₃Fe(CN)₅NO] thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method*, *Mater Focus*, 5 (2016) 10.1166.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, Front Cover. New York: John Wiley & Sons (1963).
- [10] C.D. Patil, B.H. Jagadale, A.D. Lokhande, *Synthesis of polythiophene thin films by simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application*, *Synthetic Metals*, 162 (2012) 1400-1405.
- [11] Wen, M.S. Baolei, B. Zhou, W. Qingsheng, *Controllable assembly of Ag/C/Ni magnetic nanocables and its low activation energy dehydrogenation catalysis*, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 11988-11993.

- [11] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, M. Guerioune, J. C. Bernède, H. Bendjeffal, *Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis*, Superlattices and Microstructures, 52 (2012) 594-604.
- [12] R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, *Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes*, Coord. Chem. Rev, 250 (2006) 2093-2126
- [13] M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, *Nano-sized Co(II)-8-hydroxyquinolate complex thin film via surface layer-by-layer chemical deposition method: Optimized factors and optical properties*, Polyhedron, 28 (2009) 3407-3414.
- [14] M.A.A. Hussien, H.N. Nawar, *Spectral characterization, optical band gap calculations and DNA binding of some binuclear Schiff-base metal complexes derived from 2-amino-ethanoic acid and acetylacetone*, Journal of Molecular Structure, 1080 (2015) 162-168.
- [15] N.M. Hosny, M.A. Hussien, F.M. Radwan, *Synthesis, spectral characterization and DNA binding of Schiff-base metal complexes derived from 2-amino-3-hydroxypropanoic acid and acetylacetone*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 132(2014)121-129.
- [16] M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, T.M. Abdel-Fattah, *Surface layer-by-layer chemical deposition reaction for thin film formation of nano-sized metal 8-hydroxyquinolate complexes*, Polyhedron, 28 (2009) 181-187.
- [17] S.M.S. Haggag, E.I. Fathallah, M.E. Mahmoud, *Synthesis, characterization and optical–electrical properties of the thin film deposited nano-Co(II)-8-hydroxy-5-nitrosoquinolate complex via the layer-by-layer chemical deposition*, Polyhedron.,30 (2011) 1752-1759.

Conclusion

Conclusion

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation structurale et optique de couches minces à base de matériaux hybrides de complexes de nickel et cobalt bivalents. Les couches minces ont été déposées sur des substrats en verre en ayant recours à deux techniques de déposition : CBD et SILAR. Ces deux dernières ont permis l'obtention de matériaux ayant des propriétés qui dépendent de leurs conditions d'élaboration.

Dans le cas des complexes $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2]$, obtenus par CBD, Les meilleurs résultats de déposition ont été obtenus après 30 minutes d'immersion, à une température de 20°C , $\text{pH} = 5$, pour un rapport M /R 1 :2. Pour les complexes de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{X}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{X}]$ où $\text{X} = [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$, élaborées par la méthode SILAR sous forme de couches minces, les meilleurs résultats ont été obtenus après 120 cycles de trempage-retrait à une température de 20°C pour une concentration de précurseurs de 10^{-2} M.

La caractérisation de la surface par microscope optique et microscope électronique des couches déposées dans les conditions optimales trouvés précédemment, a montré que la surface des couches ainsi obtenues, présente une microstructure cristalline. Un taux de cristallinité élevé a été observé dans la majorité des complexes déposés avec une taille de grains variant entre (8 et 10) pour les complexes de Ni(II) et Co(II) avec la 8-hydroxyquinoléine, et (3 et 5 μm) dans le cas des complexes des mêmes métaux avec la 2,2-bipyridine.

La déposition par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition) est ainsi devenue technique prometteuse non seulement à cause de sa simplicité, son faible coût, mais surtout parce qu'elle est non destructive lors de l'obtention des couches minces ; ainsi nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et optiques des couches ainsi obtenues et les couches ont été préparées en une seule étape. La méthode SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) demeure une méthode chimique appropriée pour la synthèse de films minces de bonne qualité.

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire a été utilisée pour étudier les propriétés optiques des couches minces déposées. Cette dernière a montré que ces matériaux possèdent des coefficients d'absorption élevés et que les valeurs de l'énergie de gap sont du même ordre que ceux mentionnées dans la littérature. Ces dernières varient entre 3.0 et 4,6eV.

Le maximum du gap optique a été observé pour les complexes à faible cristallinité; ceux à forte cristallinité ont des E_g faibles, permettant ainsi de les classer dans la gamme des semi-conducteurs à large gap optique.

A température ambiante les films des complexes étudiés présentent une résistivité variant entre $(0.15 \text{ et } 0.22) \cdot 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$ pour les complexes : $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et avec des énergies d'activation (0,06 et 0,12 eV).

Dans le cas des complexes de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ la résistivité varie entre $(0,46 \text{ et } 7,58) \cdot 10^5 \text{ } \Omega \text{ cm}$, et avec des énergies d'activation respectives entre (0,31 et 0,45) eV. Les complexes de $[\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ présentent respectivement des résistivités variantes entre $(0,95 \text{ et } 1,54) \cdot 10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$ et des énergies d'activation similaires (0,32 et 0,33 eV). Les résultats obtenus montrent, que tous les complexes étudiés présentent des propriétés électriques caractéristiques d'un semi-conducteur inorganiques.

Les mesures structurelles (taille des grains, déformations, dislocations), optiques (transmittances, gap optique, désordres), électriques (énergie d'activation, conductivité), morphologiques, et les mesures de la photoconduction ont été complétées par des caractérisations basées sur l'emploi d'outils techniques et méthodes de caractérisation qui ont rendu possible l'étude complète des couches semi-conductrices.

Les résultats obtenus sont certes encourageants, mais ne doivent toutefois pas laisser croire que le passage vers une cellule solaire fonctionnelle en couches minces à base des complexes étudiés est acquis. L'amélioration peut être apportée grâce à l'addition d'agents promoteurs, de la taille latérale et de l'épaisseur des cristallites des couches minces.

Une vitesse de croissance cristalline plus élevée grâce à l'addition d'impuretés a été observée dans de nombreux systèmes et est généralement attribuée à la formation d'îles tridimensionnelles, agissant ainsi comme centre de nucléation pour la croissance ultérieure.

Une prospection plus poussée et une expérimentation plus élaborée permettent dans un stade futur d'obtenir de meilleurs résultats.

Annexe

1. Préparation des solutions

Tous les produits chimiques utilisés pour élaborer les différentes couches minces sont de grade Merck :

1. 1. Préparation des solutions de complexes de la 8-hydroxyquinoléine

❖ Précurseurs métalliques utilisés

- Sulfate de Nickel hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M=262,85$ g/mol.
- Sulfate de Cobalt heptahydraté $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $M=281,10$ g/mol.

❖ Solutions tampons utilisés

- HCl - KCl
- CH_3COOH - CH_3COONa

❖ Ligand utilisé

- 8-hydroxyquinoléine (8-HQ): $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$; $M=145.16$ g/mole.

1. 1. 1. Préparation de la solution métallique $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à (10^{-2} mol/l)

Pour préparer 100 ml d'une solution du métal $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 10^{-2} mol/L dans 100 ml de la solution tampon, on dissout 0.26285g de Sulfate de Nickel hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml de la solution tampon. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5 min.

1. 1. 2. Préparation de la solution de métallique $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à (10^{-2} mol/l)

Pour préparer 100 ml d'une solution du métal $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 10^{-2} mol/L dans 100 ml de la solution tampon, on dissout 0,2810g de Sulfate de cobalt heptahydraté $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml de la solution tampon. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5 min.

1. 1. 3. Préparation des solutions de ligand

(10^{-2} mol/l) : pour préparer 100 ml d'une solution du ligand à une concentration de 10^{-2} mol/l, on dissout 0.14516g de la 8-hydroxyquinoléine dans 100 ml d'éthanol, le mélange est mis sous agitation et à température ambiante pendant 5min.

($2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) : pour préparer 100 ml d'une solution du ligand à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, on dissout 0,29032g de la 8-hydroxyquinoléine dans 100 ml d'éthanol, le mélange est mis sous agitation et à température ambiante pendant 5min.

($3 \cdot 10^{-2}$ mol/l) : pour préparer 100 ml d'une solution du ligand à une concentration de $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l, on dissout 0,43548g de la 8-hydroxyquinoléine dans 100 ml d'éthanol, le mélange est mis sous agitation et à température ambiante pendant 5min.

1. 2. Préparation des solutions de complexe de la 2,2-Bipyridine

❖ Précurseurs métalliques utilisés

- Sulfate de Nickel hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M=262,85 \text{ g/mol}$.
- Sulfate de cobalt heptahydraté $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $M=281,10 \text{ g/mol}$.

❖ Ligand utilisé

- **2,2-Bipyridine** (byp) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$; $M=156,19\text{g/mol}$

❖ Contres anion utilisés

- Dicyanoargenate de potassium K $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; $M= 199,01\text{g/mol}$.
- Nitroprussiate $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $M=297,95\text{g/mol}$.

1. 2. 1. Préparation de la solution de $[\text{Ni}(\text{byp})_3]\text{SO}_4$ à (10^{-3} mol/l)

Pour préparer 200 ml d'une solution du et 0,093g de 2, 2- bipyridine dans 200 ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5 min.

1. 2. 2. Préparation de la solution de $[\text{Co}(\text{byp})_3]\text{SO}_4$ à (10^{-3} mol/l)

Pour préparer 200 ml d'une solution du complexe $[\text{Co}(\text{byp})_3]\text{SO}_4$ à 10^{-3} mol/l , on dissous 0,056 g de Sulfate de cobalt heptahydraté et 0,093g de 2, 2- bipyridine dans 200 ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5min.

1.2.3. Préparation de la solution de $[\text{Ni}(\text{byp})_3]\text{SO}_4$ à (10^{-2} mol/l)

Pour préparer 200 ml d'une solution du complexe $[\text{Ni}(\text{byp})_3]\text{SO}_4$ à 10^{-2} mol/l , on dissous 0,525g de Sulfate de Nickel hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,93g de 2, 2- bipyridine dans 200 ml d'eau distillée. On le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5min.

1.2.4. Préparation de la solution de $[\text{Co}(\text{byp})_3]\text{SO}_4$ à (10^{-2} mol/l)

Pour préparer 200 ml d'une solution du complexe $[\text{Co}(\text{byp})_3]\text{SO}_4$ à 10^{-2} mol/l , on dissous 0,56 g de Sulfate de cobalt hepta-hydraté $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,93g de 2,2-bipyridine dans 200 ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5 min.

1.2.5 Préparation des solutions des contre anions

1.2.5.1. Préparation d'une solution de $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Pour préparer 200 ml d'une solution du KSCN à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, on dissous 0,0796 g du Dicyanoargenate de potassium dans 200 ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5min.

1.2.5.2. Préparation d'une solution de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ à 10^{-3} mol/l

Pour préparer 200 ml d'une solution du $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ à 10^{-3} mol/l , on dissous 0,0594 g du Nitroprussiate dans 200 ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5 min.

1. 2. 3. Préparation d'une solution de $K[Ag(CN)_2]$ à 2.10^{-2} mol/l

Pour préparer 200 ml d'une solution du KSCN à 2.10^{-2} mol/l, on dissout 0,796 g du Dicyanoargenate de potassium dans 200 ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5min.

1. 2.4. Préparation d'une solution de $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ à 10^{-2} mol/l

Pour préparer 200 ml d'une solution du $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ à 10^{-2} mol/l, on dissout 0,297 g du Nitroprussiate, et quelques mg de l'acide ascorbique dans 200ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 5min.

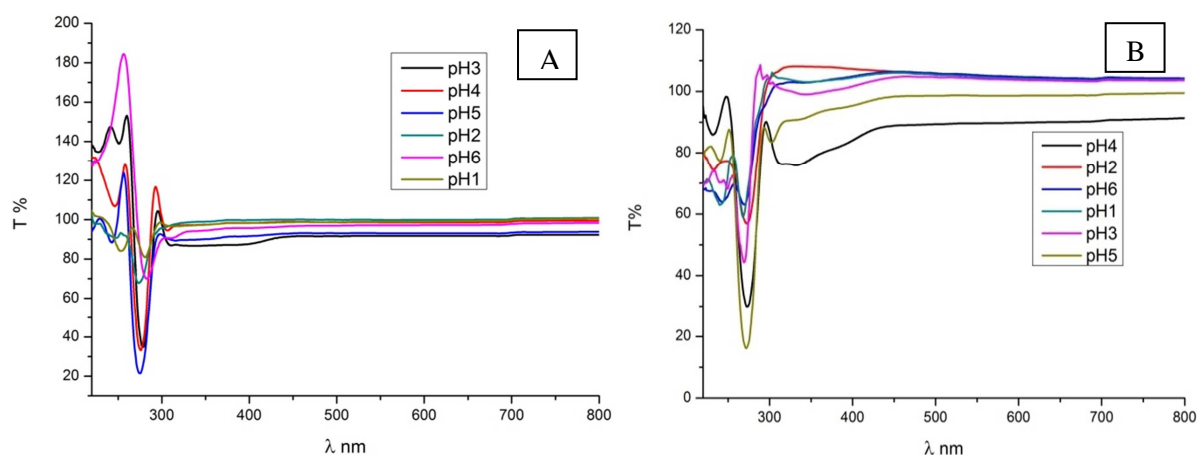


Figure.An.1: Spectres de transmittance à différents pH **A** : $[Ni(8-HQ)_2]$, **B** : $[Co(8-HQ)_2]$

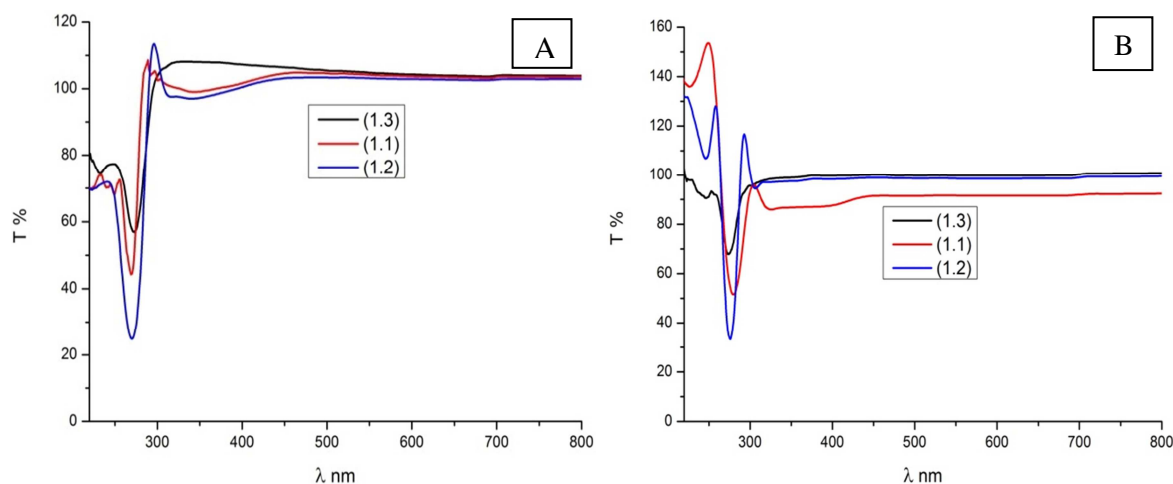


Figure.An.2: Spectres de transmittance à différentes stœchiométries **A** : $[Ni(8-HQ)_2]$, **B** : $[Co(8-HQ)_2]$.

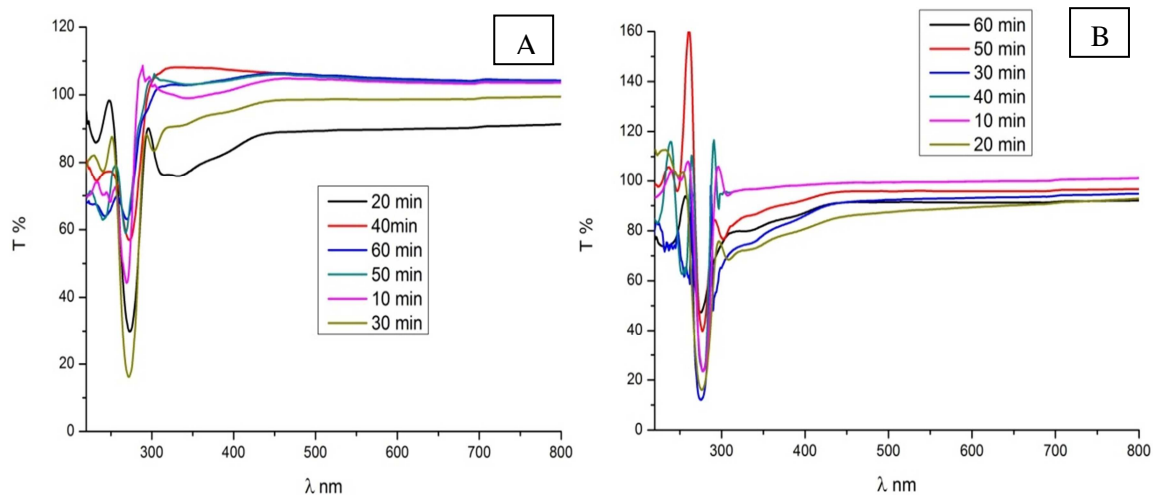


Figure.An.3: Spectres de transmittance à différents temps d'immersion **A** : $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$, **B** : $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$

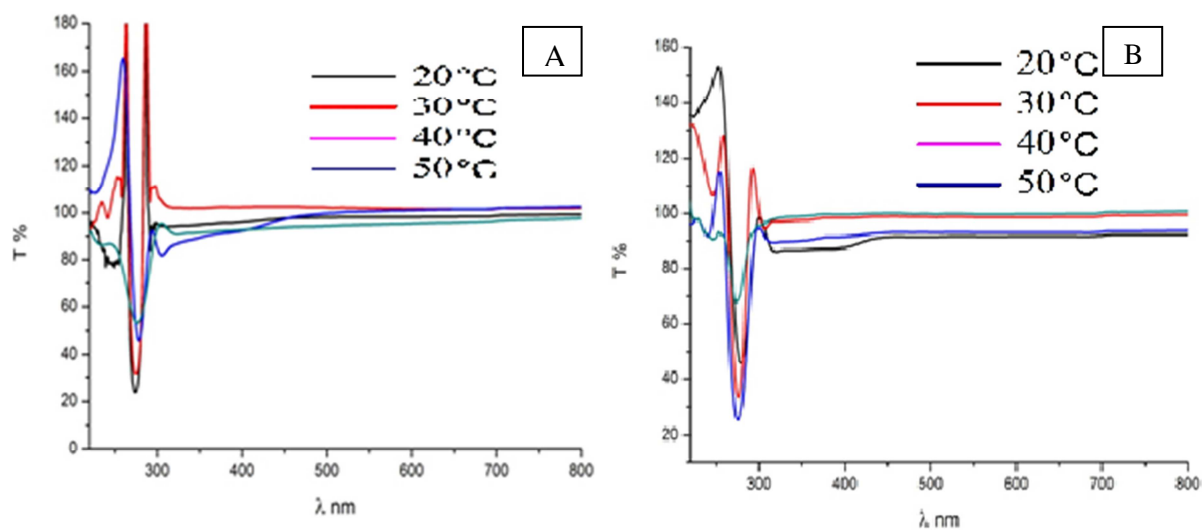


Figure.An.4: Spectres de transmittance à différentes températures **A** : $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$, **B** : $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2]$

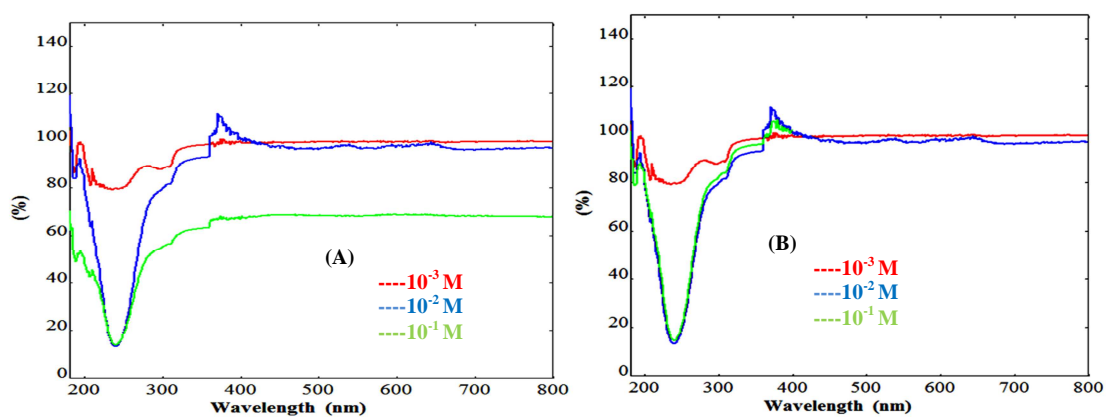


Figure.An.5: Spectres de transmittance à différentes concentrations **(A)**: $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, **(B)**: $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.

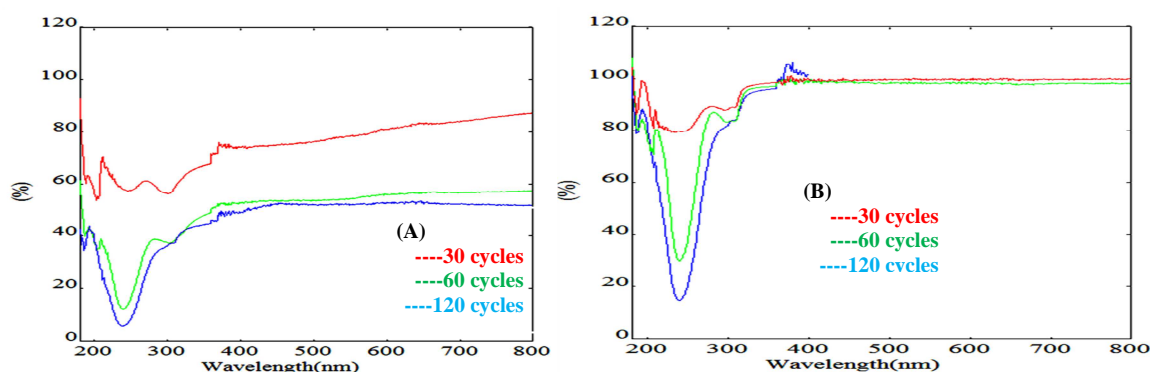


Figure.An.6: Spectres de transmittance sous différents nombre de cycles

(A): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.

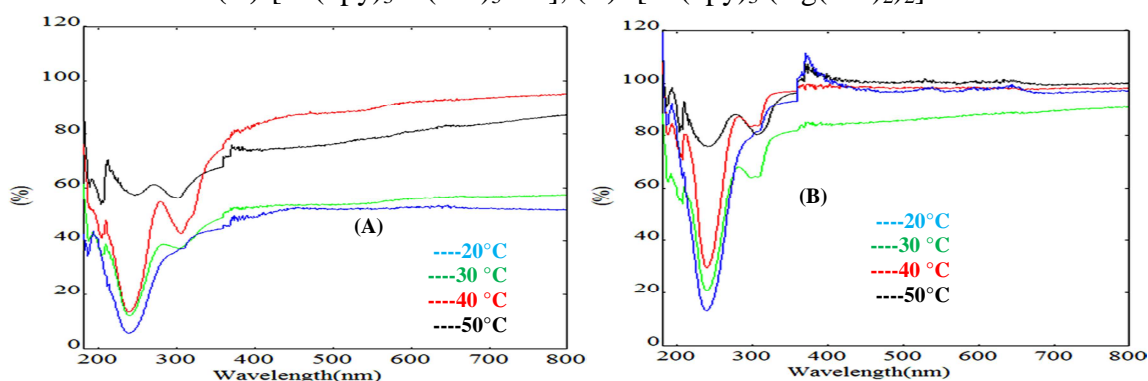


Figure.An.7: Spectres de transmittance à différentes températures (A): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, (B): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$.

Tableau.An.1: Masses des couches minces des complexes déposés de $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2]$ dans les conditions optimales

stoechiométrie	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	Température (°C)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)
(1:1)	0.21349	0.21418	0.00069	20	0.20973	0.21210	0.00237
(1:2)	0.21010	0.21166	0.00158	30	0.20866	0.20999	0.00133
(1:3)	0.20820	0.20960	0.00140	40	0.21676	0.21940	0.00264
				50	0.21156	0.21162	0.00006
pH	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	Temps (minutes)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)
1	0.21727	0.21700	0	10	0.21076	0.21097	0.00021
2	0.20713	0.20724	0.00011	20	0.21075	0.21094	0.00019
3	0.21054	0.21091	0.00037	30	0.21157	0.21347	0.00190
4	0.23720	0.23811	0.00091	40	0.21202	0.21339	0.00137
5	0.21356	0.21448	0.00092	50	0.21112	0.21198	0.00086
6	0.21261	0.21346	0.00085	60	0.21312	0.21365	0.00053

Tableau.An.2: Masses des couches minces des complexes déposés de $[\text{Co} (8\text{-HQ})_2]$ dans les conditions optimales

stoechiométrie	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	Température (°C)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)
(1:1)	0.21005	0.27864	0.06859	20	0.20366	0.28191	0.07825
(1:2)	0.20715	0.28154	0.07439	30	0.20716	0.29700	0.08984
(1:3)	0.20366	0.28191	0.07825	40	0.20082	0.27038	0.06956
				50	0.21156	0.21162	0.00006
pH	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	Temps (minutes)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)
1	0.20465	0.21344	0.00879	10	0.20186	0.21365	0.01179
2	0.20715	0.21613	0.00898	20	0.20447	0.22022	0.01575
3	0.21046	0.22205	0.01159	30	0.26331	0.27381	0.01050
4	0.20327	0.21177	0.00850	40	0.20326	0.21097	0.00771
5	0.20882	0.21480	0.00598	50	0.26455	0.27023	0.00568
6	0.20479	0.20875	0.00396	60	0.20540	0.20915	0.00375

Tableau.An.3: Masses des couches minces des complexes déposés à base de Ni(II) et Co(II) avec la 2,2-Bipyridine à différentes concentrations.

Complexe déposés	10^{-3} mol/l			10^{-2} mol/l			10^{-1} mol/l		
	m_i (g)	m_f (g)	$\Delta m \cdot 10^{-5}$ (g)	m_i (g)	m_f (g)	$\Delta m \cdot 10^{-5}$ (g)	m_i (g)	m_f (g)	$\Delta m \cdot 10^{-5}$ (g)
[Ni(byp) ₃ Ag(CN) ₂]	0,17890	0,17900	10	0,18100	0,18160	60	0,18522	0,18560	38
[Ni(byp) ₃ Fe(CN) ₅ NO]	0,17740	0,17740	00	0,19360	0,20370	101	0,18205	0,18510	205
[Co(byp) ₃ Ag(CN) ₂]	0,17970	0,17970	00	0,18560	0,18760	200	0,17535	0,17600	65
[Co(byp) ₃ Fe(CN) ₅ NO]	0,18260	0,18260	00	0,18120	0,18230	110	0,18140	0,18170	30

Tableau.An.4: Masses des couches minces des complexes déposés à base de Ni(II) et Co(II) avec la 2,2-Bipyridine sous différents nombre de cycles.

Complexe déposés	30 cycles			60 cycles			120 cycles		
	m_i (g)	m_f (g)	$\Delta m \cdot 10^{-5}$ (g)	m_i (g)	m_f (g)	$\Delta m \cdot 10^{-5}$ (g)	m_i (g)	m_f (g)	$\Delta m \cdot 10^{-5}$ (g)
[Ni(byp) ₃ Ag(CN) ₂]	0,19020	0,19030	10	0,18520	0,18560	40	0,18100	0,18160	60
[Ni(byp) ₃ Fe(CN) ₅ NO]	0,18800	0,18940	140	0,18200	0,18520	320	0,19360	0,20370	110
[Co(byp) ₃ Ag(CN) ₂]	0,19010	0,19015	05	0,18530	0,18600	70	0,18560	0,18760	20
[Co(byp) ₃ Fe(CN) ₅ NO]	0,18170	0,18190	20	0,18140	0,18170	30	0,18220	0,18230	110

Tableau.An.5: Masses des couches minces des complexes déposées à base de Ni(II) et Co(II) avec la 2,2-Bipyridine à différentes températures.

Complexe déposés	20°C			30°C			40°C			50°C		
	m _i (g)	m _f (g)	$\frac{\Delta m(g)}{10^{-5}}$	m _i (g)	m _f (g)	$\frac{\Delta m(g)}{10^{-5}}$	m _i (g)	m _f (g)	$\frac{\Delta m(g)}{10^{-5}}$	m _i (g)	m _f (g)	$\frac{\Delta m(g)}{10^{-5}}$
[Ni(byp) ₃ Ag(CN) ₂]	0,18100	0,18160	60	0,17990	0,18040	50	0,18480	0,18520	40	0,17610	0,17640	30
[Ni(byp) ₃ Fe(CN) ₅ NO]	0,19360	0,20370	110	0,18550	0,19070	52	0,18080	0,18170	90	0,18490	0,18540	40
[Co(byp) ₃ Ag(CN) ₂]	0,19370	0,19410	200	0,18920	0,19090	17	0,18100	0,18220	120	0,18270	0,18280	10
[Co(byp) ₃ Fe(CN) ₅ NO]	0,18120	0,18230	110	0,18760	0,18780	20	0,17980	0,18000	20	0,18300	0,18310	10

Publications



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Science: Advanced Materials and Devices

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jsamd

Original Article

Structural, optical and electrical properties of Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films deposited on glass substrates

Hadjer Mamine^a, Hacene Bendjefal^{a, b, *}, Toufek Metidji^a, Abdelkrim Djebli^{a, c},
Nacer Rebbani^a, Yacine Bouhedja^a

^a Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Badji Mokhtar University, Algeria

^b Higher School of Technological Education, ENSET Skikda, Algeria

^c Centre de recherche scientifique et technique en analyses physicochimiques, CRAPC, Tipaza, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 April 2019

Received in revised form

28 June 2019

Accepted 14 July 2019

Available online 31 July 2019

Keywords:

Ni(II)

Complexes

Thin films

Optical

Electrical properties

ABSTRACT

The present study was mainly designed to prepare thin layers based on hybrid materials deposited on glass substrates. Herein, the Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films have been elaborated following a successive ionic layer adsorption and reaction process as a simple and low-cost chemical technique. The deposition experiments were performed on glass substrates under the effect of several physicochemical factors, including dipping cycles (30–120 cycles), variations in solution temperature (293–323 K) and in precursor concentrations (10^{-3} – 10^{-1} mol L⁻¹), as well as the effect of the counter-anions [Fe(CN)₅NO]⁻² and [Ag(CN)₂]⁻. The synthesized films were characterized using scanning electron microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, electrical resistivity and optical microscopy methods. It revealed an optical band gap energy of the obtained thin films ranging between 3.1 eV and 4.6 eV. At room temperature, the electrical resistivity of the Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films ranged between $0.46 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ and $7.58 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$. Thus, this study proves that these materials can be used as selective absorbers in many areas (organic solar cell, optical filters, etc.) owing to their effective semiconductor properties.

© 2019 The Authors. Publishing services by Elsevier B.V. on behalf of Vietnam National University, Hanoi.

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In the last few decades, the development of thin films containing hybrid materials has received great interest from many researchers. These thin films are elementary materials, widely used in nanotechnology and related studies, in particular in photomagnetism, biosorption, photocatalysis, photovoltaics, and optoelectronics [1–5]. In fact, the thin layers can be prepared from various materials, like metallic oxides (NiCoOx, Zn–SnO₂), metallic sulfides (NiS, CoS ...) and organo-metallic complexes (e.g., amphiphilic Ruthenium(II) cyanide complexes, iron-complexes Fe(phen)₂(NCS)₂, Ni(II)-complexes, Eu(III) phenylalanine complexes, and Co(II)–Cu(II) complexes) [3–7]. The fabrication of thin layer transition-metal complexes was studied by various deposition techniques, such as successive

ionic layer adsorption and reaction, chemical bath deposition, the Langmuir–Blodgett method, the spin-coating technique, atomic layer deposition, molecular self-assembly deposition and the electrochemical deposition and adsorption process. Moreover, homogeneous films with a controlled thickness of the hybrid molecular materials were evidenced by using a simple low-cost techniques, such as the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique [4–10]. Interestingly, the primarily advantages of this technique provide novel chemical compositions with unique properties, excellent purity, and more convenient preparation ways [11]. Several studies have demonstrated that the optical and electrical properties of these materials can be improved by the SILAR deposition of transition metals complexes into the glass substrate [10]. In the present paper, we report the electrical and optical properties of thin films of the complexes [Ni(bpy)₃X] (X = [Fe(CN)₅NO]⁻², [Ag(CN)₂]⁻) deposited on microslide glass substrates using the SILAR technique. The study, therefore, aimed to fabricate the complexes based on the transition metals ([Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] & [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]) and to elaborate on light-sensitive properties of organometallic thin

* Corresponding author. Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Badji Mokhtar University, Algeria.

E-mail address: drbendjefal@gmail.com (H. Bendjefal).

Peer review under responsibility of Vietnam National University, Hanoi.

films with high quality and controlled thickness, as well as on the deposition of these thin layers on micro-glass slides which is known as a simple and low-cost chemical technique. Also, the study aimed to optimize several influencing parameters, including the number of dipping cycles (30, 60, and 120 cycles), the solution temperature (293 K, 303 K, 313 K, and 323 K) and the concentration of the precursors (10^{-3} , 10^{-2} , and 10^{-1} mol L⁻¹). The obtained [Ni(bpy)₃X] thin films at optimal conditions were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), UV–Vis spectrometry and optical microscopy. The UV–Vis spectrometry revealed large absorbance bands of the thin films in the UV range between 190 and 300 nm, corresponding to the fundamental electronic transitions ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$), and an optical band gap energy (E_g) ranging between 3.1 eV and 4.6 eV. Consequently, the study proved that the [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] and [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]₂] thin films have semiconductor properties and an electrical resistivity at room temperature of $0.46 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ and $7.58 \times 10^5 \Omega$, respectively.

2. Experimental

All chemicals used in the preparation of Ni(II)-complexes solutions (Nickel sulfate (NiSO₄·7H₂O), sodium nitroprusside Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O, and the bpy (2, 2-bipyridine: C₁₀H₈N₂)) were provided by Merck. Beforehand, the glass micro-slides, used as deposition substrates, were cleaned in an ultra-sonic bath with a commercial detergent for 10 min, rinsed with distilled water, dipped in acetone for 10 min, washed with dichloromethane and, afterwards, dried in vacuum at 105 °C for 90 min. The cleaned glass

slides were stored in a dry closed bottle until the use as substrates for the deposition of Ni(II)-2,2-bipyridine complexes.

2.1. Deposition of the thin films

The micro glass substrates have been immersed in precursor solutions according to the general deposition procedure (Fig. 1). In brief, the substrate was dipped for 30 s in beaker "I" containing cationic complex [Ni(bpy)₃]²⁺, rinsed with distilled water in beaker "II" during 15 s, dipped in the anionic solution of [Fe(CN)₅NO]⁻² or

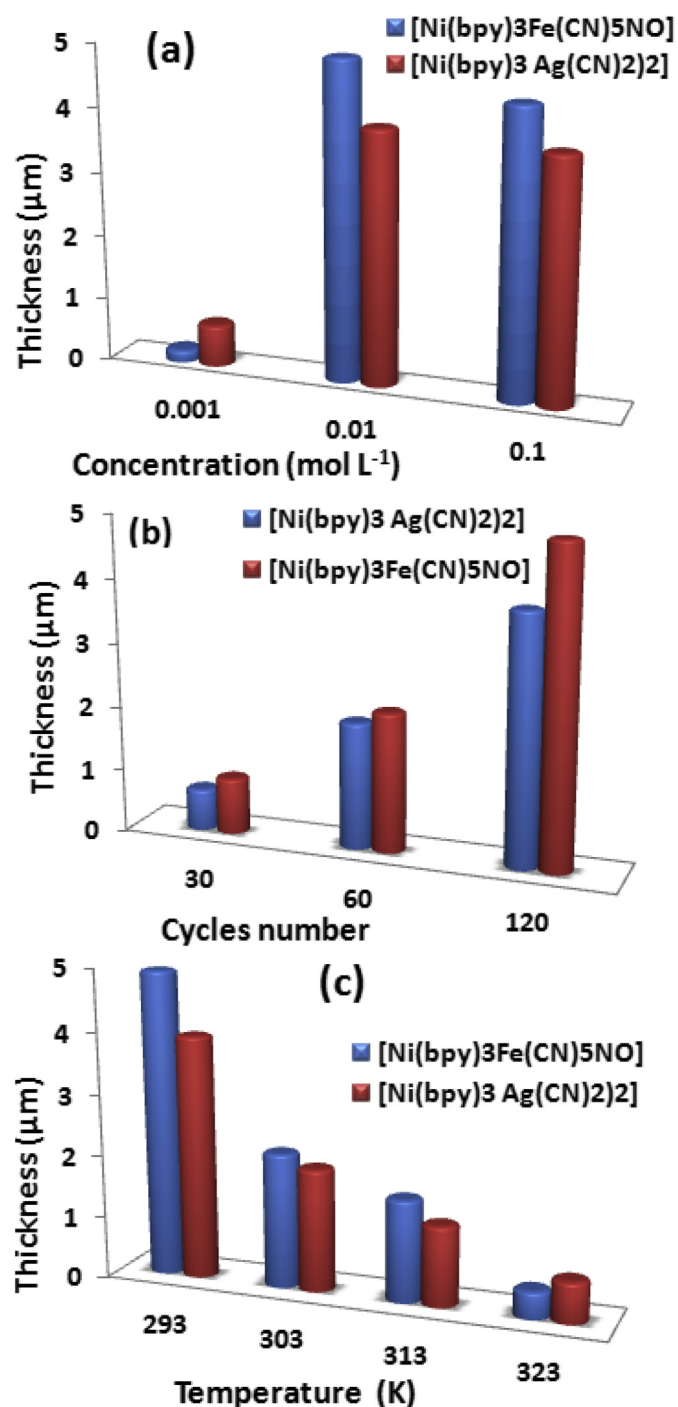


Fig. 2. Variation of the thickness of [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] and [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]₂ thin films deposited as a function of (a) precursor concentration, (b) dipping cycles and (c) solution temperature.

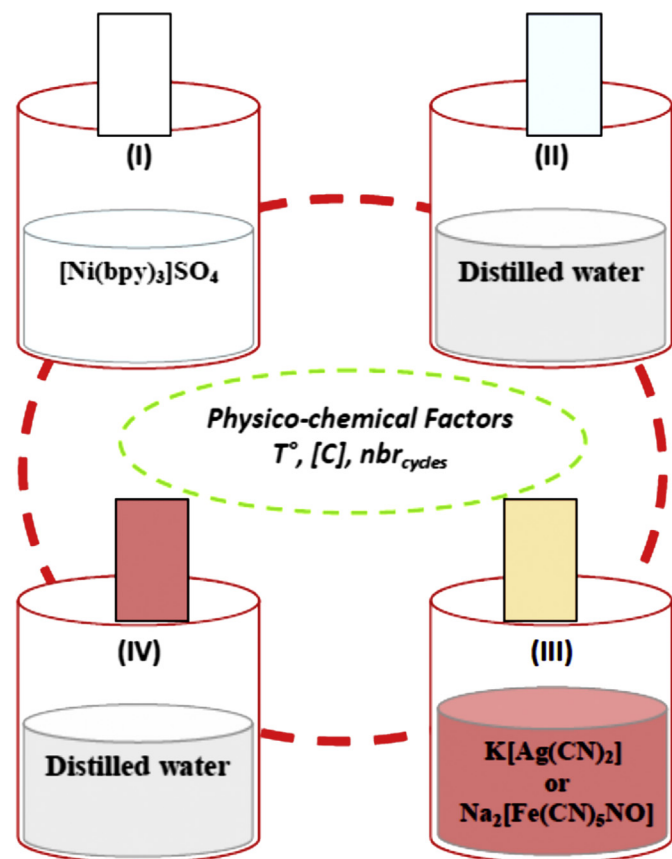


Fig. 1. Deposition protocol of [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] and [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]₂ thin films using a successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique.

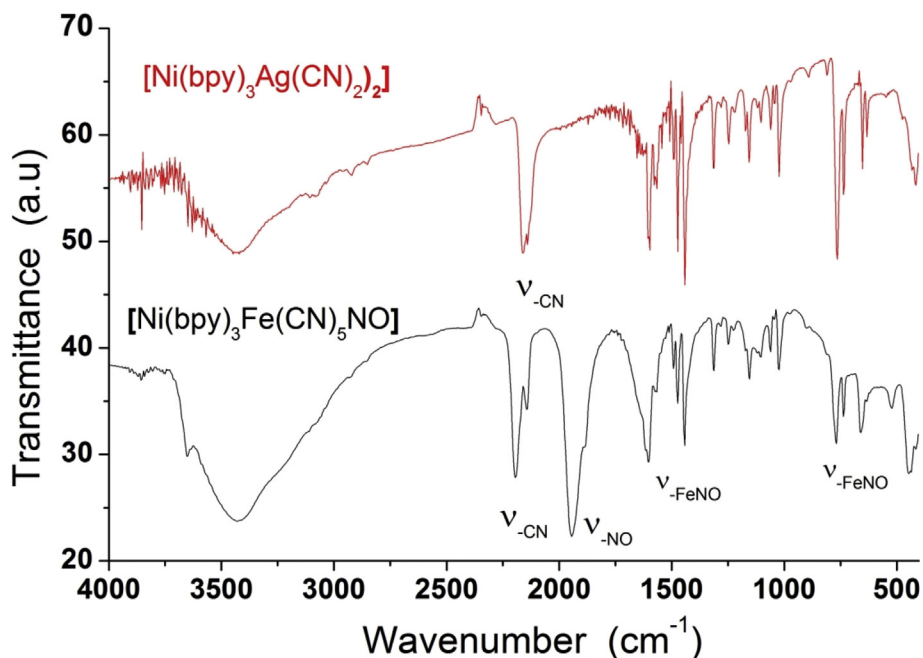


Fig. 3. FTIR spectra of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films deposited on glass substrates at 120 dipping cycles, 293 K and concentration of precursors as 0.01 mol L^{-1} .

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ in beaker “III” during 30 s, and then re-washed in beaker “IV” [12,13]. The mechanism for the formation of Ni(II)-complexes thin films can be expressed according to the following reactions:

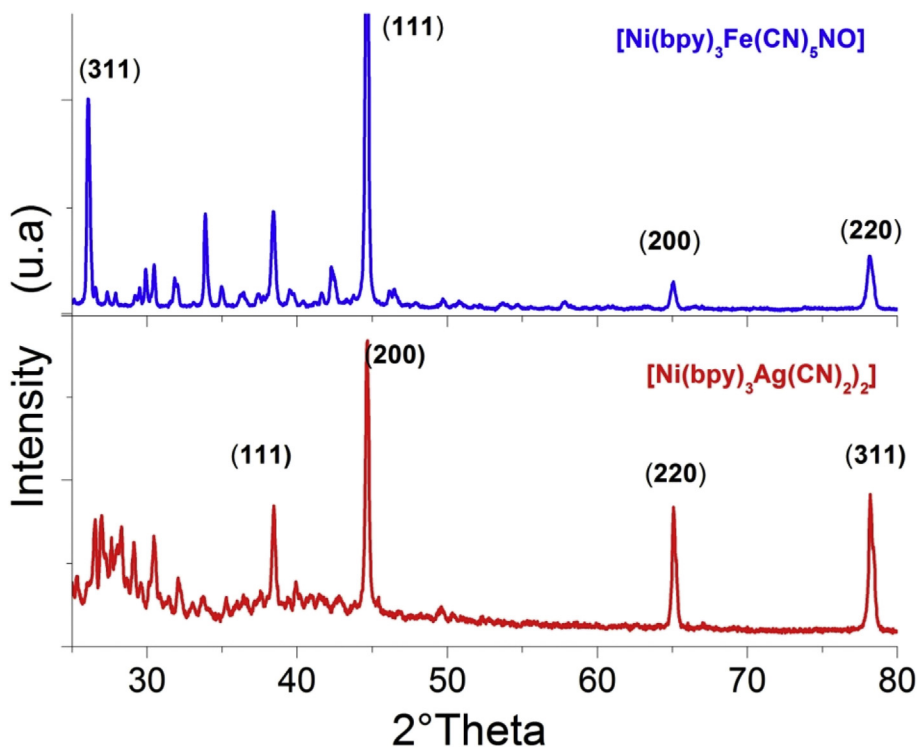
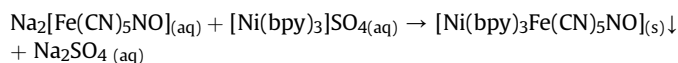
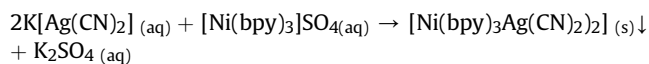
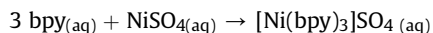


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films deposited on glass substrates at 120 dipping cycles, at 293 K and at a concentration of precursors of 0.01 mol L^{-1} .

The effects of the dipping cycles, precursor concentration and solution temperature on the thickness evolution of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ films have been studied using the same deposition procedure [12].

2.2. Characterizations

The thickness of the obtained films was measured by a profilometer (Dektak 3030 Surface Profiler), and the FTIR spectra were recorded using a Shimadzu FTIR-8700 spectrometer in the range of 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} . The structure of these complexes was characterized by an X-ray diffraction analysis using a Bruker AXS D8 Advance X-ray diffractometer for 2θ values ranging between 20° and 80° . The surface morphology of the thin films was examined using a JSM-7600F JEOL scanning electron microscope (SEM). The optical properties of the as-deposited films were analyzed by an UV–Vis Spectrophotometer (200 PLUS. SPECORD-Analytik Jena AG) in the range of 190 nm – 800 nm .

3. Results and discussion

3.1. Effect of physicochemical factors on the deposition of thin films

The thickness of the as-deposited films increases with increasing concentration of precursor (10^{-3} , 10^{-2} , and $10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$) and dipping cycles (30, 60 and 120 cycles) (Fig. 2a and b). Hence, the quenching rate of the thin film thicknesses could be due to the combined effect of the increased grain size and saturation of the used substrate area with the increase in precursor concentrations (Fig. 2a). The most effective results were found with

the precursor concentration of 10^{-2} M at 20°C and 120 dipping cycles with an efficient thickness up to $3.9\text{ }\mu\text{m}$ for $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ and $4.9\text{ }\mu\text{m}$ for $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. However, the increase of solution temperatures (293 K, 303 K, 313 K, and 323 K) was found to have a destructive action on the growth of the studied Ni(II) 2,2-bipyridine complexes thin films. This observation concurs with the evolution of their respective thickness (Fig. 2c).

3.2. FTIR analysis of thin films

The transition metals and cyano-complexes can be evidenced using infrared spectroscopy following the cyano vibration band (ν_{CN}) that ranges from 2200 cm^{-1} to 1900 cm^{-1} . The infrared spectra of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films obtained at room temperature, 120 dipping cycles, and precursor concentration of $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ are shown in Fig. 3. Also, vibration bands at 2100 cm^{-1} showing the cyano-vibration band (ν_{CN}) of these materials were observed in the infrared spectra. Additionally, the nickel nitroprusside complex FTIR Specter shows other vibration bands at 1950 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} , and 654 cm^{-1} which could be assigned to (ν_{NO}), (ν_{FeNO}), and ($\nu_{\text{Fe-NO}}$) [12–14].

3.3. Thin films structural study

The obtained Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films exhibit a strong adhesion to the surface of the used substrate, show a pink reddish color and were found to be very stable under the usual environmental conditions. Fig. 4 displays a typical X-ray diffraction patterns of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ thin layers obtained at room temperature, 120 dipping cycles and

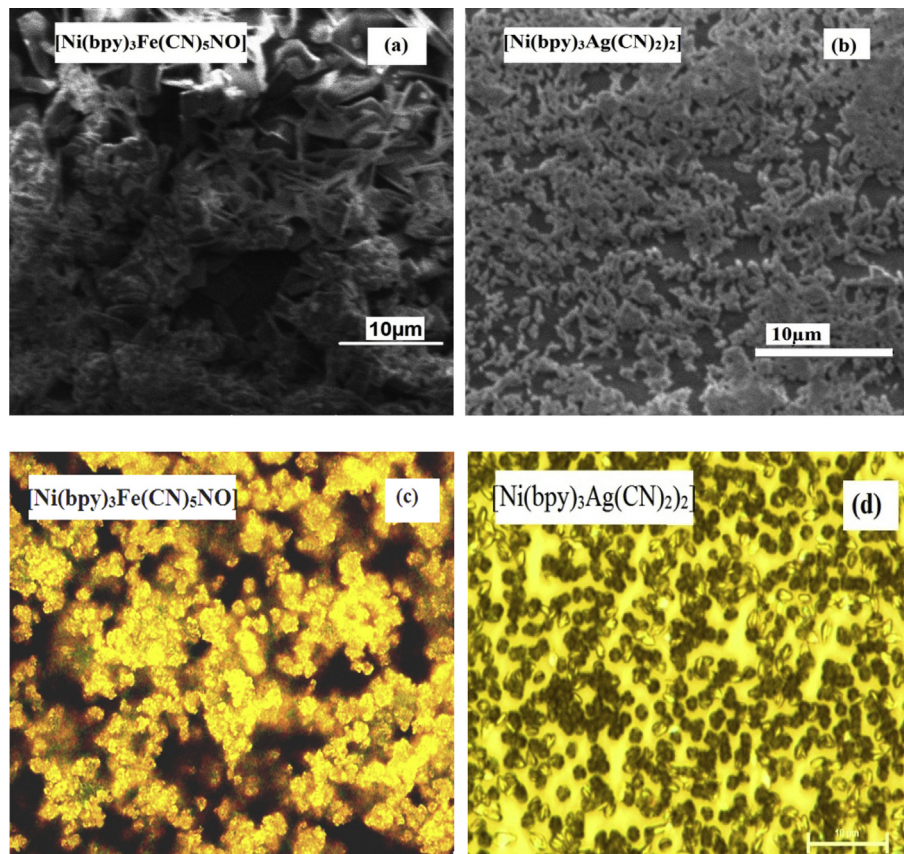


Fig. 5. SEM and optical microscope images of (a, c): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and (b, d): $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films deposited on glass substrates at 120 dipping cycles, at 293 K and at a concentration of the precursors of 0.01 mol L^{-1} .

precursor concentration of 10^{-2} mol L $^{-1}$. Furthermore, the observed diffraction peaks at 29°, 32°, 44°, 65°, and 78° related to the polycrystalline structure, correspond to the indexed planes (311), (111), (200), and (220) of the fcc-Ni/Fe structure (ICDD-JCPDS#87-0721). The DRX pattern of [Ni(bpy) $_3$ (Ag(CN) $_2$) $_2$] thin layer reveals diffraction peaks at 38°, 44°, 65° and 78°, corresponding to the indexed planes (111), (200), (220) and (311), and are attributed to the polycrystalline structure (ICDD-JCPDF#04-0783). The appearance of the broad peak between 24° and 28° may correspond to the glass substrate amorphous structure [12,13].

3.4. Morphology of the thin film surface

The surface morphology of the obtained Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films were characterized by an optical microscope and by scanning electron microscopy as the efficient tool in characterizing the surface morphology of solid materials through direct two-dimensional surface imaging [12,13]. Thus, the surface morphology

images seen by SEM and optical microscope reveal a crystalline homogeneous microstructure of the Ni(II)-complexes film surfaces. As shown in Fig. 5, the [Ni(bpy) $_3$ (Fe(CN) $_5$ NO)] film surfaces have a crystalline microstructure with a grain dimension up to 5 μ m (Fig. 5a) whereas the [Ni(bpy) $_3$ Ag(CN) $_2$] thin films have a homogeneous microstructure with a modest degree of crystallinity and a grain size of 3 μ m (Fig. 5b).

3.5. Optical study

UV–Vis spectrophotometry was used to study the optical properties (light absorption, electronic transition and optical band gap) of the Ni(II)-complexes thin films. The UV–Vis absorption spectra of the as-deposited thin films synthesized under optimal conditions (Fig. 6) show large and intense bands ranging between 190 nm and 300 nm for the two complexes thin films. In addition, the strong absorption bands observed in this area were proved to be mainly due to the principle electronic transition states (d \rightarrow d,

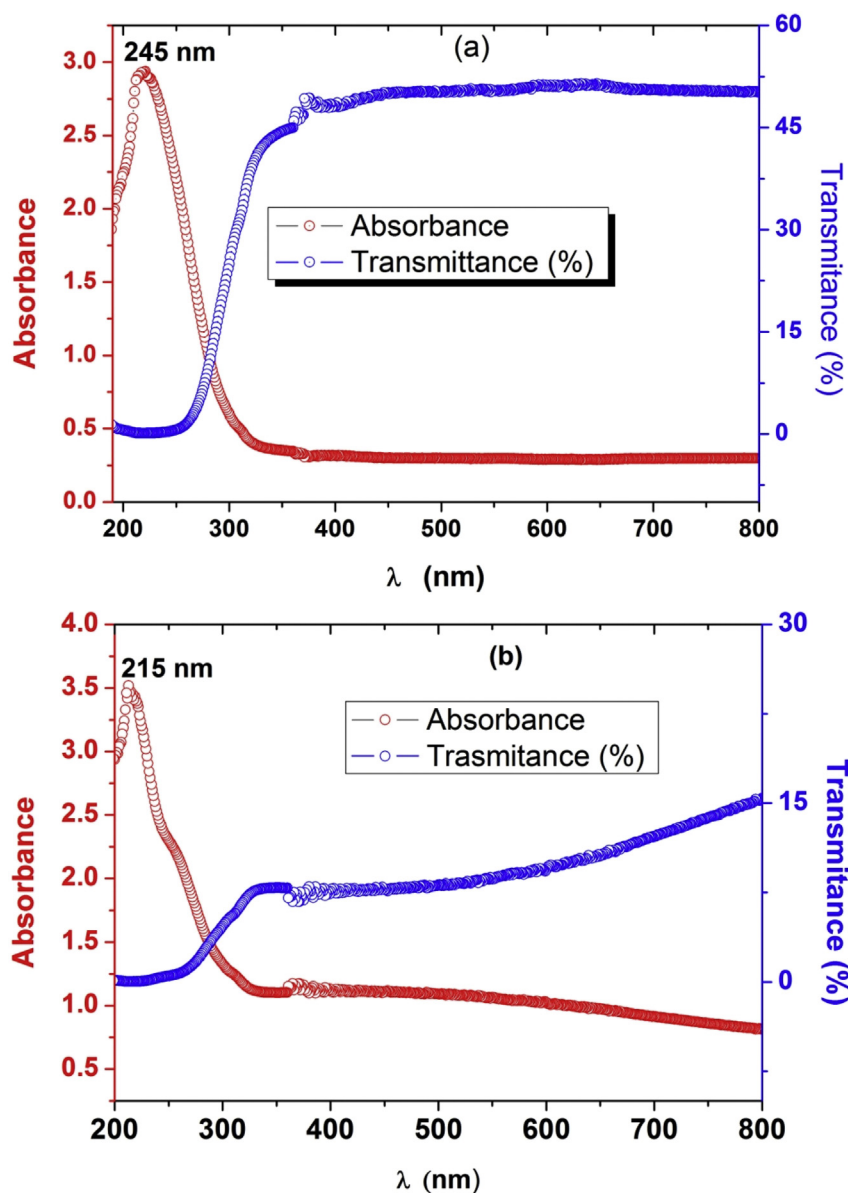


Fig. 6. Transmittance and absorption spectra of: (a): [Ni(bpy) $_3$ Fe(CN) $_5$ NO] and (b): [Ni(bpy) $_3$ Ag(CN) $_2$] $_2$ thin films deposited on glass substrates at 120 dipping cycles, at 293 K and a concentration of precursors of 0.01 mol L $^{-1}$.

$d \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$, $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ [2,12,13]. From the coordination of the ligand along with the metallic central atom, there is a splitting of the “d” orbital resulting in $d \rightarrow d$ excited states, promoting an electron within a d orbital primarily confined to the central metal. In the case of the “ $d \rightarrow \pi^*$ ” states, electronic transitions result from the charge transfer between an excited electron of the central metal and an anti-bonding orbital of the ligand [15]. The charge transfer starts from the π bonding ligand system to the central metal (d) orbital when the electronic transition moves as “ $\pi \rightarrow d$ ”, while the electronic transitions can be observed within the ligand system orbitals in the case of “ $\pi \rightarrow \pi^*$ ” or “ $n \rightarrow \pi^*$ ” states. Noteworthy, the transition of an electron from a π -bonding or non-bonding orbital to the lowest unoccupied molecular orbital (π^*) rises the electronic transitions [15], and, consequently, the Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin layers reveal large absorbance bands in the UV area with maximal absorbance at 215 nm for [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]₂] and 245 nm for [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO]. The

fundamental electronic transitions between 190 nm and 400 nm correspond to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The absorption coefficient and energy gap were determined using the UV–Vis absorbance spectra of the deposited thin layers at optimal conditions. The direct transitions were determined from the analysis of the spectral dependence of the absorption close to the fundamental absorption edges within the framework of one electron. Equations relating the absorption coefficient (α) and the energy gap are as follow [12,13]:

$$\alpha = \frac{1}{d} + \text{Ln}\left(\frac{100}{T\%}\right) \quad (1)$$

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

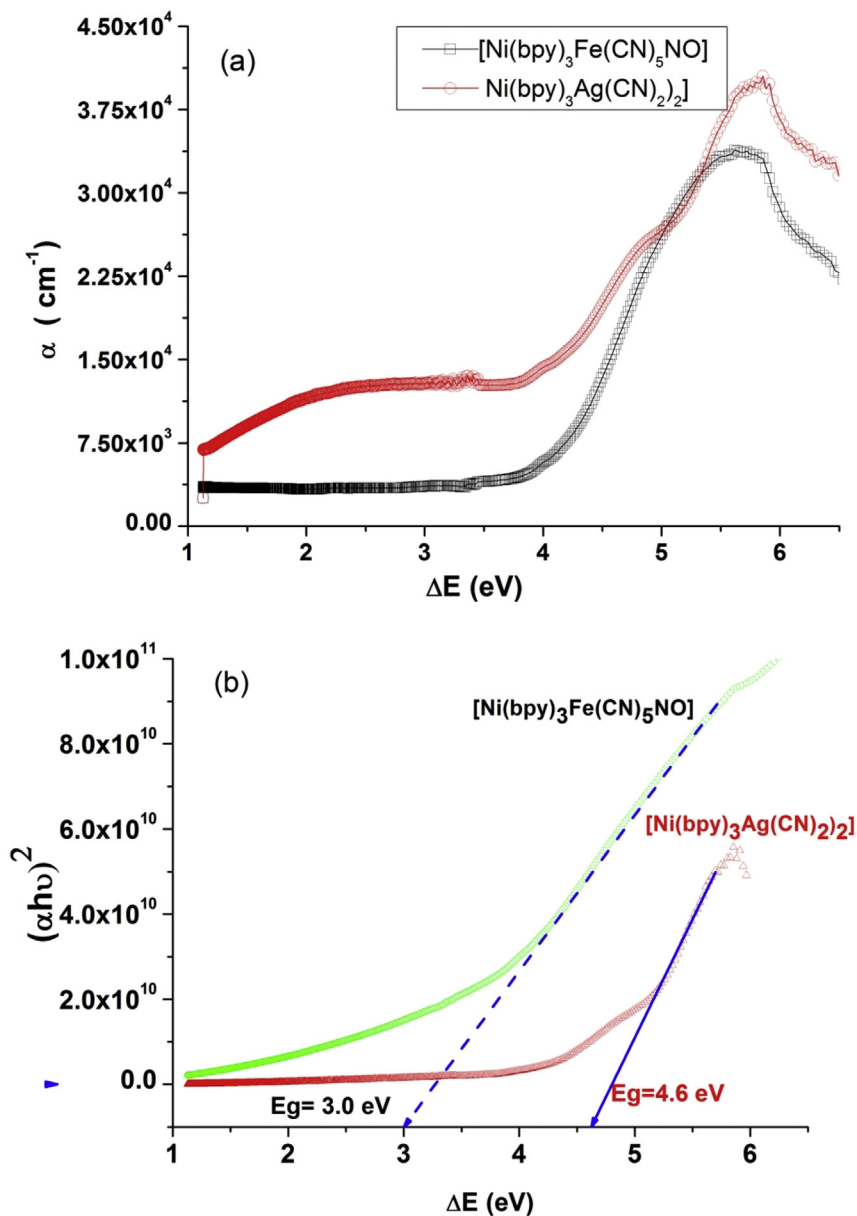


Fig. 7. (a) Variation of the absorption coefficient (α) and (b) the variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy of [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] and [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]₂] thin films deposited on glass substrates at 120 dipping cycles, at 293 K, and at a concentration of precursors of 0.01 mol L⁻¹.

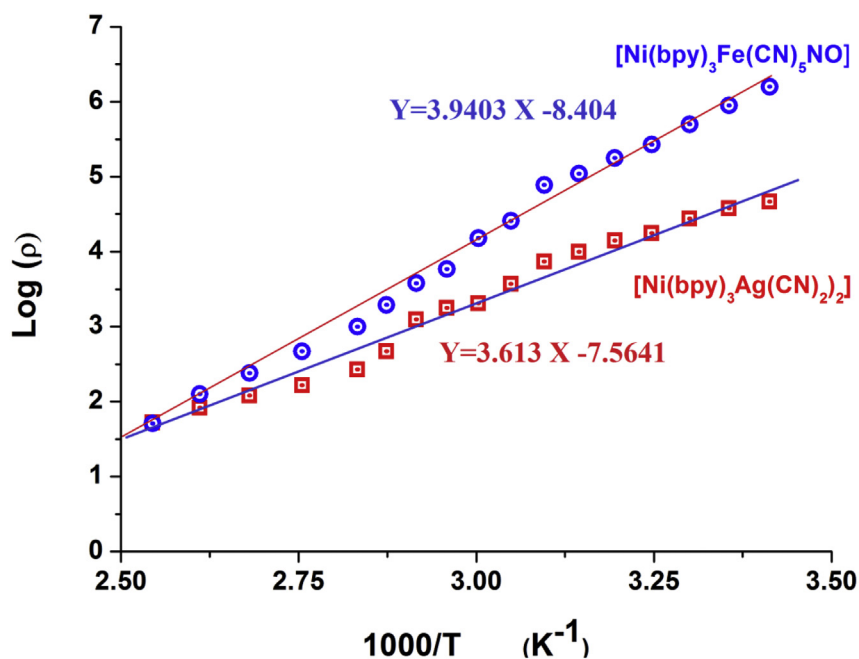


Fig. 8. The variation of the logarithm of resistivity with reciprocal temperature of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films deposited on glass substrate at 120 dipping cycles, at 293 K, and a concentration of precursors of 0.01 mol L^{-1} .

α : Absorption coefficient (cm^{-1}); d : Thickness of the thin film (cm); T : Transmittance (%); A : Factor depending on the transition probability which is assumed to be constant within the optical frequency range; E_g : Energy band gap value (eV) of the indicated transition ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow \pi^*$ and $d \rightarrow d$). The extrapolation of the straight line graphs [$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$] to zero absorption ($\alpha = 0$) provides the value of E_g .

The variation of the absorption coefficient (α) versus photon energy ($h\nu$) shows that the high absorbance of the as-deposited Ni(II)-complexes thin films is found between 4.5 eV and 6.5 eV with maximum values of the absorption coefficient (α) varying between $3.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 7a). Fig. 7b shows the variation of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) of the deposited Ni(II)-complexes thin films, and the energy gap up to 3.1 eV and 4.6 eV, respectively, for the $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ thin films.

3.6. Electrical properties of thin films

The conductivity (σ) (eq. (3)) and electrical resistivity (ρ) (eqs. (4) and (5)) of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films synthesized under optimal conditions were measured in the dark as a function of temperature (293 K and 393 K) using two-probe techniques.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (3)$$

Table 1
Electrical resistivity (ρ) conductivity (σ), and activation energy values of $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films.

Complexes	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	σ (S cm^{-1})	E_a (eV)
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	0.46×10^5	2.17×10^{-5}	0.31
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$	7.58×10^5	0.13×10^{-5}	0.45

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{KT}\right) \quad (4)$$

$$\text{Ln}(\rho) = \left(\frac{E_a}{K}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \text{Ln}(\rho_0) \quad (5)$$

The slope seen from the graph of relation 5 was used to determine the activation energy E_a (eV) values. Where ρ_0 ($\Omega \text{ cm}$) is the preexponential factor and k ($\text{m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) is the Boltzmann constant. In Table 1, the $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ thin film show at room temperature electrical resistivity and electrical conductivity values equal to $0.46 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ and $2.17 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, respectively. However, at room temperature the $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ film exhibits an electrical conductivity and an electrical resistivity equal to $0.13 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ and $7.58 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$, respectively. This difference can be due to the effect of the counter-anion nature on the electronic structure of the two complexes. The determined activation energy (E_a) was found between 0.31 eV and 0.45 eV (Table 1). On top of that, the variation in the logarithm of the resistivity ($\log \rho$) with the reciprocal of temperature ($10^3/T$) plot (Fig. 8) shows a decrease in the resistivity of the $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films with a temperature increase. Consequently, the $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ thin films prove an important propriety of inorganic semiconductor materials [13,16,17].

4. Conclusion

Ni(II)-complexes thin films have been successfully deposited on micro glass substrates using a successive ionic layer adsorption and reaction method. Homogeneous and efficient Ni(II)-2,2-bipyridine complexes films were obtained after 120 cycles of dipping, with a precursor concentration of 0.01 mol L^{-1} at 293 K. The SEM analysis showed a crystalline microstructure with a grain size more than $3 \mu\text{m}$ of the as-deposited thin films. Also, the XRD structural characterization showed an orthorhombic structure of the as-

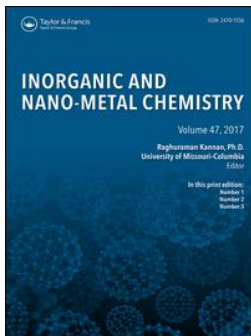
deposited complex thin layers. Moreover, the optical absorption analyses showed that the studied Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films have strong absorption bands in the UV area between 190 nm and 300 nm, due to the fundamental electronic transitions ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, and $d \rightarrow \pi^*$) between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The optical energy gaps (E_g) vary between 3.1 eV and 4.6 eV. Therefore, the study of electrical properties of [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] and [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]₂ thin films showed that these materials have semiconductor properties with an electrical resistivity (ρ) ranging between $0.46 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ and $7.58 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$, at room temperature. Moreover, the [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] and [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]₂ complexes can be accepted as inorganic semiconductors. Subsequently, the observed results suggest that the SILAR technique leads to deposition of high quality thin films with respect to their structural, optical and electrical properties and, of more advantage, provides [Ni(bpy)₃Fe(CN)₅NO] and [Ni(bpy)₃Ag(CN)₂]₂ thin films that are appropriate for the fabrication of many optical devices.

Acknowledgments

The authors acknowledge Dr. Fouzi Dahdouh, Higher School of Professors for Technological Education, ENSET-Skikda, Algeria for the valuable assistance.

References

- [1] D.A. Mazon-Montijo, Iron pyrite thin films via thermal treatment of chemically deposited precursor films, *J. Solid State Sci. Technol.* 2 (11) (2013) 465–470, <https://doi.org/10.1149/2.028311jss>.
- [2] M. Zeggar, H. Bendjefal, H. Mamine, A. Djebli, Y. Bouhedja, Optical properties of Silver-Iron(II)-nitrosyl cyanide thin films deposited on glass micro-slides using SILAR method, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 19 (2017) 788–792.
- [3] H. Bendjefal, A. Djebli, H. Mamine, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Effect of the chelating agents on bio-sorption of hexavalent chromium using Agave sisalana fiber, *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018) 984–992, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.016>.
- [4] R. Lamba, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal, ZnO doped SnO₂ nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation, *J. Alloys Compd.* 653 (2015) 327–333, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.220>.
- [5] H. Bendjefal, K. Guerfi, Y. Bouhedja, N. Rebbani, Immobilization of complexes of some heavy metals with a 2-(4-pyridylazo)-resorcinol "PAR" on Algerian hydrothermal clay, *Phys. Procedia* 2 (2009) 889–897, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.040>.
- [6] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, Study of molecular spin-crossover complex Fe(phen)₂(NCS)₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 043303, <https://doi.org/10.1063/1.3192355>.
- [7] I. Teresinh, S. Garcia, P.V. Ribeiro, D.S. Corr ea, I. Michel Neto da Cunha, Neftali Lenin Villarreal Carre no, Eduardo Ceretta Moreira, Fabiano Severo Rodembusch, Photoactive thin films of polycaprolactam doped with europium(III) complex using phenylalanine as ligand, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1437–1442, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.100>.
- [8] H. Bendjefal, H. Mamine, A. Djebli, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Removal of 4-(2-pyridylazo)-Resorcinol from aqueous solution using natural and activated Algerian kaolin, *Sens. Lett.* 15 (2017) 668–675, <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3844>.
- [9] T. Hosokai, N. Mitsuo, Si. Noro, T. Nakamura, Thickness-dependent electronic properties and molecular orientation of diradical metal complex thin films grown on SiO₂, *Chem. Phys. Lett.* 487 (2010) 67–70, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.020>.
- [10] H.R. Li, L.S. Fu, J. Lin, H.J. Zhang, Luminescence properties of transparent hybrid thin film covalently linked with lanthanide complexes, *Thin Solid Films* 416 (2002) 197–200, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00291-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00291-2).
- [11] K.B. Klepper, O. Nilsen, H. Fjellvag, Deposition of thin films of organic-inorganic hybrid materials based on aromatic carboxylic acids by atomic layer deposition, *Dalton Trans.* 39 (2010) 11628–11635, <https://doi.org/10.1039/c0dt00817f>.
- [12] H. Bendjefal, D. Guibedj, G. Chastanet, J.F. Letard, F. Djazi, A. Abbaci, Y. Bouhedja, SILAR deposition of Ni(bpy)₃X: $X = (\text{NCS})_2, (\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$, and $(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2$, thin films on glass substrates, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Nano Metal Chem.* 46 (2016) 1741–1750, <https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1137055>.
- [13] H. Bendjefal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Optical and electrical properties of [Co(bpy)₃Fe(CN)₅NO] thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction, *Mater. Focus* 5 (2016) 446–452, <https://doi.org/10.1166/mat.2016.1339>.
- [14] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fifth ed.*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [15] R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2093–2126, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.007>.
- [16] A.A.M. Farag, S.M.S. Haggag, M.E. Mahmoud, Spectral–optical–electrical–thermal properties of deposited thin films of nano-sized calcium(II)-8-hydroxy-5,7-dinitroquinolate complex, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 82 (2011) 467–474, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.079>.
- [17] S.M.S. Haggag, A.A.M. Farag, M. Abdelrafea, Spectral, thermal and optical–electrical properties of the layer-by-layer deposited thin film of nano Zn(II)-8-hydroxy-5-nitrosoquinolate complex, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 110 (2013) 14–19, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.02.042>.



Structural and optical proprieties of $[M(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\{M = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}\}$ thin films deposited by chemical bath deposition method

Hadjer Mamine, Hacene Bendjeffal, Abdelkrim Djebli, Toufek Metidji, Mathieu Marchivie, Guillaume Chastanet, Nacer Rebbani & Yacine Bouhedja

To cite this article: Hadjer Mamine, Hacene Bendjeffal, Abdelkrim Djebli, Toufek Metidji, Mathieu Marchivie, Guillaume Chastanet, Nacer Rebbani & Yacine Bouhedja (2020): Structural and optical proprieties of $[M(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\{M = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}\}$ thin films deposited by chemical bath deposition method, Inorganic and Nano-Metal Chemistry, DOI: [10.1080/24701556.2020.1713163](https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1713163)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1713163>



Published online: 21 Jan 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Structural and optical proprieties of $[M(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ $\{M = Ni(II), Co(II)\}$ thin films deposited by chemical bath deposition method

Hadjer Mamine^a, Hacene Bendjeffal^{a,b}, Abdelkrim Djebl^c, Toufek Metidji^a, Mathieu Marchivie^d, Guillaume Chastanet^d, Nacer Rebbani^a, and Yacine Bouhedja^a

^aLaboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Badji-Mokhtar University, Annaba, Algeria; ^bHigher School of Technological Education, ENSET, Skikda, Algeria; ^cCentre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Tipaza, Algeria; ^dCMCB, CNRS, Université de Bordeaux, Pessac, France

ABSTRACT

The objective of this study was the deposition of thin films of 8-hydroxyquinolin (8-HQ) Cobalt(II) and Nickel(II) complexes onto glass substrates using the chemical bath deposition (CBD) method. The deposition experiments were carried out under the effect of some physicochemical factors such as solution temperature (25 °C–55 °C), medium pH (1–6), metal: ligand molar stoichiometric ratio (1:1–1:3), and immersion time (in the range 10–60 min). The obtained thin films were characterized using many analytical methods (UV-Vis spectrophotometry, infrared spectrophotometry, optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction). The study of the optical properties of the obtained thin films showed that the complexes $[Ni(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ and $[Co(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ have strong absorbance in UV area corresponding to a $\pi-\pi^*$ or $n-\pi^*$ electronic transition between the HOMO and the LUMO with a gap's energy in the range 4.1 and 4.4 eV. In the light of the optical measurements, $[Ni(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ and $[Co(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ complexes can be considered as semiconductors.

ARTICLE HISTORY

Received 14 August 2019
Accepted 29 December 2019

KEYWORDS

Complexes; Co(II); Ni(II); 8-HQ; Thin films; Structural; Optical properties

Introduction

The idea of synthesis of nano-molecular materials based on organo-metallic complexes^[1–4] with optical, electrical, magnetic, and/or biological properties stimulates the scientific activity of laboratories across the world because of their novelties. These materials are very important. From technological point of view, they are found in different areas such as catalysis, electronics, optoelectronics, adsorption, and photovoltaic.^[1–6] One of the most promising strategies is based on the concept of hybrid molecular materials, resulting in the preparation of thin films of nickel(II)^[4–8] and cobalt(II)^[9–11] complexes which have the ability to solve several problems in various areas such as solar energy, information storage, catalysis, pollution sensor.^[7–10]

The elaboration of metallic-complexes thin layers has been studied using various deposition techniques, such as atomic layer deposition (ALD),^[12] molecular self-assembly (MSA),^[13] radio frequency co-sputtering (RFC),^[14] Langmuir–Blodgett technique (LB),^[15] spin-coating,^[16] chemical bath deposition (CBD),^[17–19] chemical vapor deposition (CVD),^[20] sol-gel process,^[21] and (successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)).^[9,10,22] However, the CBD technique is a simplified and not expensive method used for the synthesis of $[Ni(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ and $[Co(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ with a very good homogeneity.

The objectives of this work were, firstly, the synthesis of complexes based on transition metals in order to elaborate thin films of light-sensitive property, and height quality and controlled thickness, as well as the deposition of these thin layers on micro-glass slides using the CBD method. Secondly, we attempted to optimize influencing parameters such as bath temperature, metal-ligand stoichiometric ratio, solution pH, and immersion time. In order to study the effects of these parameters on the structural, morphological, and optical properties of Ni(II) and Co(II) quinolates thin films, we used various analytical methods such as UV-Vis spectrophotometry, infrared spectrophotometry, optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction. The UV-Vis spectrometry revealed large absorbance bands of the thin films in the UV range (190–300 nm), corresponding to the fundamental electronic transitions ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$), and an optical band gap energy (E_g) ranging between 4.1 eV and 4.4 eV. Consequently, the study proved that the $[Ni(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ and $[Co(8-HQ)_2(H_2O)_2]$ thin films have semiconductor properties.

Experimental

Chemical and materials

In this work, the used chemicals (nickel (II) sulfate-6-hydrated $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, cobalt (II) sulfate-6-hydrated

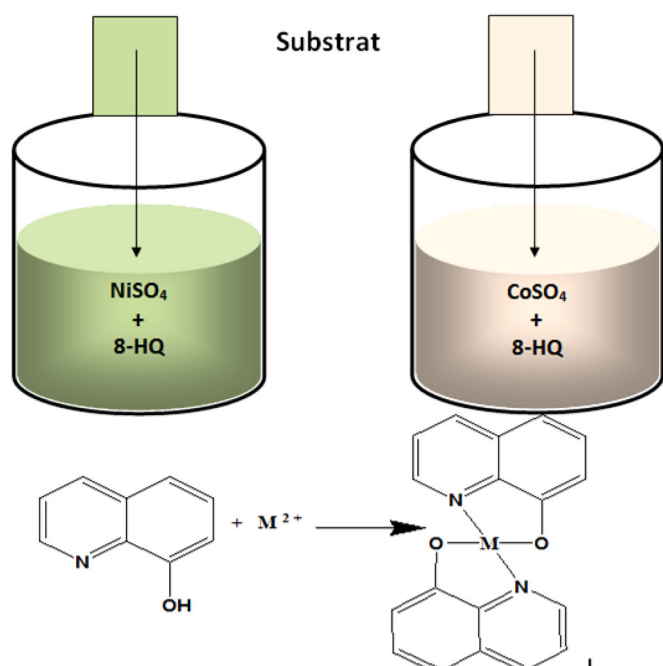
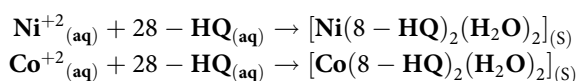


Figure 1. Schematic depiction of $[\text{M}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ using the chemical bath deposition method where $\text{M} = \text{Ni}$ or Co .

$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8-hydroxyquinoline, and ethanol) were Merck grade. The metal ion solutions were prepared in doubly distilled water and the 8-HQ solution was prepared in ethanol. The glass slides were cleaned in an ultrasonic bath with a commercial detergent for 10 min and then rinsed with distilled water pursued by a dipping in acetone for another 10 min. The substrates were then washed with dichloromethane. Finally, the whole was dried in vacuum at 105°C during 90 minutes.^[9,11]

Deposition procedure

The deposition of $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ thin films were performed on glass micro slide substrate by CBD method. The NiSO_4 , CoSO_4 , and 8-HQ solutions were prepared in suitable solvents. The substrate was then immersed in the appropriate metal complex. The formation mechanism of $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ thin films onto glass surface can be illustrated by Figure 1 and via the following reactions:



This same deposition protocol was repeated to study the effect of various parameters (metal: ligand molar stoichiometric ratio, pH, temperature, and immersion time) on the thickness growth of the studied complexes thin films. At the end of each deposition, the thicknesses of films were measured with a profilometer (Dektak 3030 Surface Profiler).

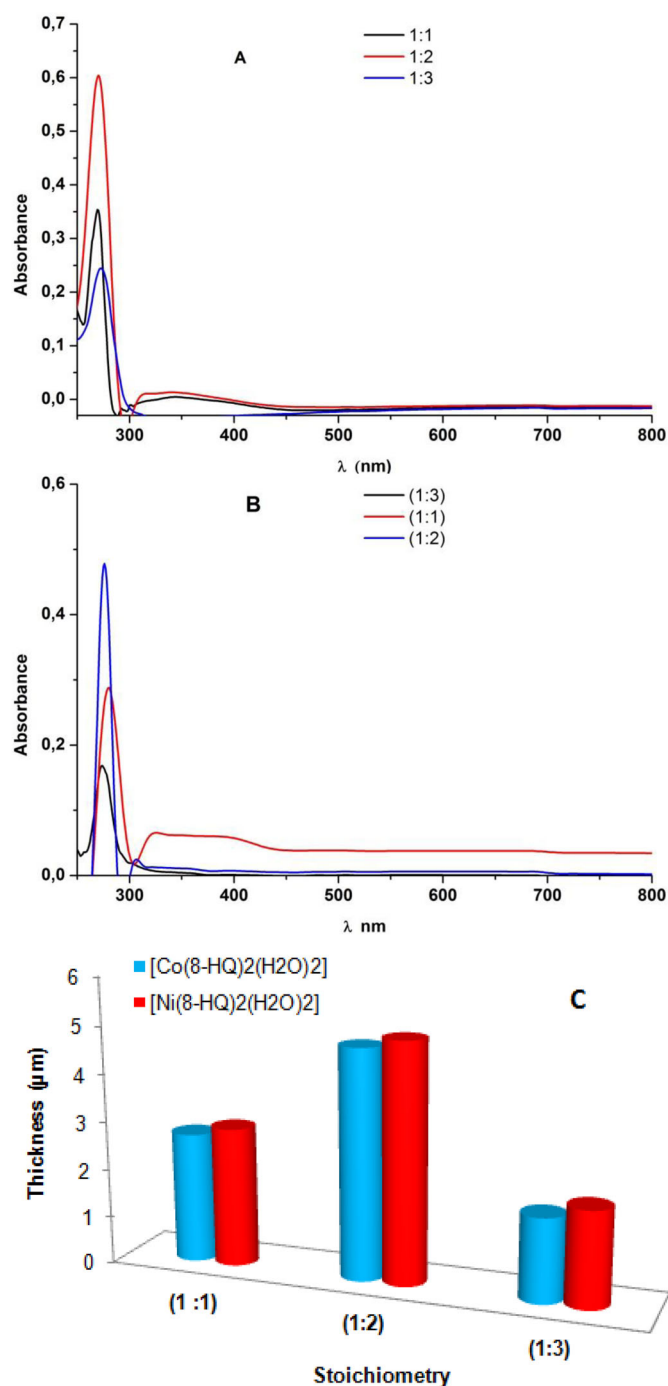


Figure 2. Absorption spectra of A: $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, B: $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, and the variation of thin films thickness of $[\text{M}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ at different molar stoichiometry (pH = 7, immersion time = 15 min, $T = 25^\circ\text{C}$).

Results and discussion

Optimization of deposition factors

Effect of molar concentration

The effect of molar concentration of $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ -8-hydroxyquinolin complexes thin films formation was studied by keeping the cobalt and nickel ion concentration constant at 10^{-2} M while the concentration of 8-HQ was varied to cover three different values of $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ and $3 \cdot 10^{-2}$ M. The deposited thin films were obtained at 25°C . The study of the influence of the stoichiometry of complexes

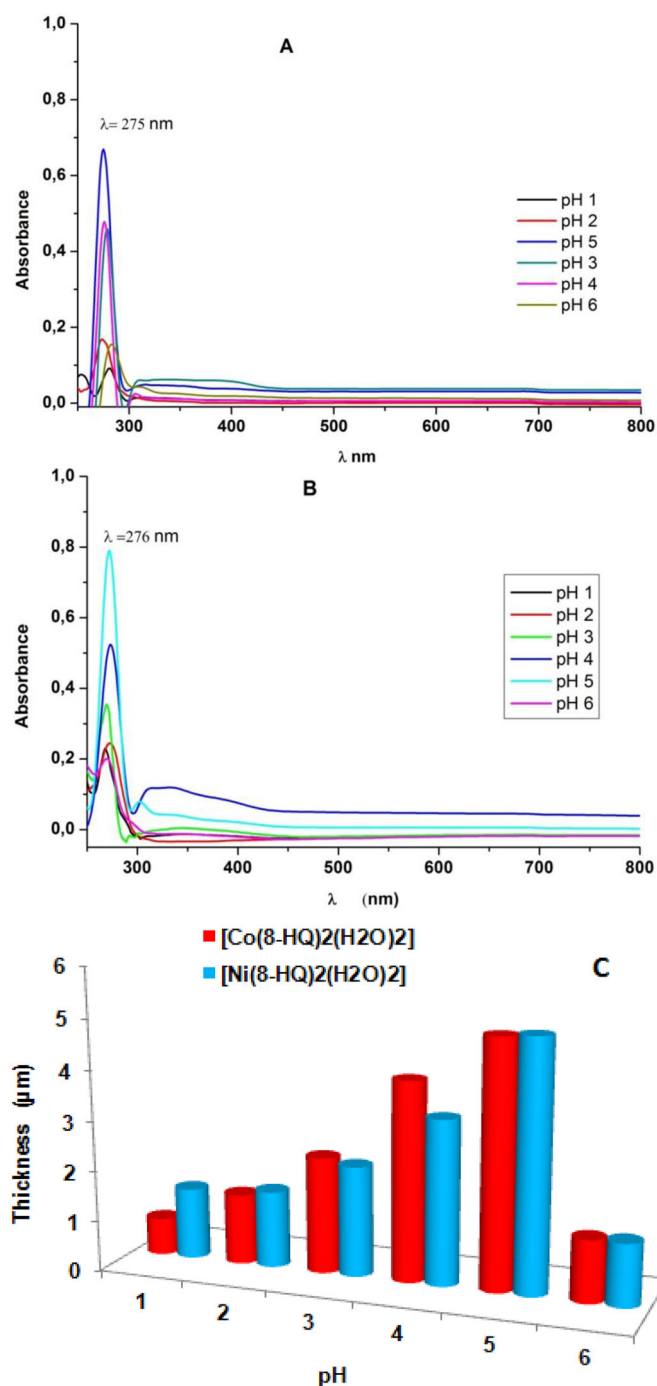


Figure 3. Absorption spectra of A: $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, B: $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, and the variation of thin films thickness of $[\text{M}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ at different pH's (stoichiometric ratio = 1:2, immersion time = 15 min, $T = 25^\circ\text{C}$).

deposition is illustrated by the dependency $A = f(\lambda)$ (Figure 2A and B) and by determining the thickness of the deposited layers $d = f(\text{M}:\text{R})$ (Figure 2C). The absorption spectra show that the maximum absorbance of the prepared complexes is observed for a convenient stoichiometry (1:2) which is in accord with the evolution of their thickness. However, at this conditions a small part of Ni(II) and Co(II) can change their oxidation degree and formed small quantity of another form of these complexes this phenomenon explains the observed halo on the UV-Vis absorbance spectrum in the region of 300–400 nm (Figure 2A and B).

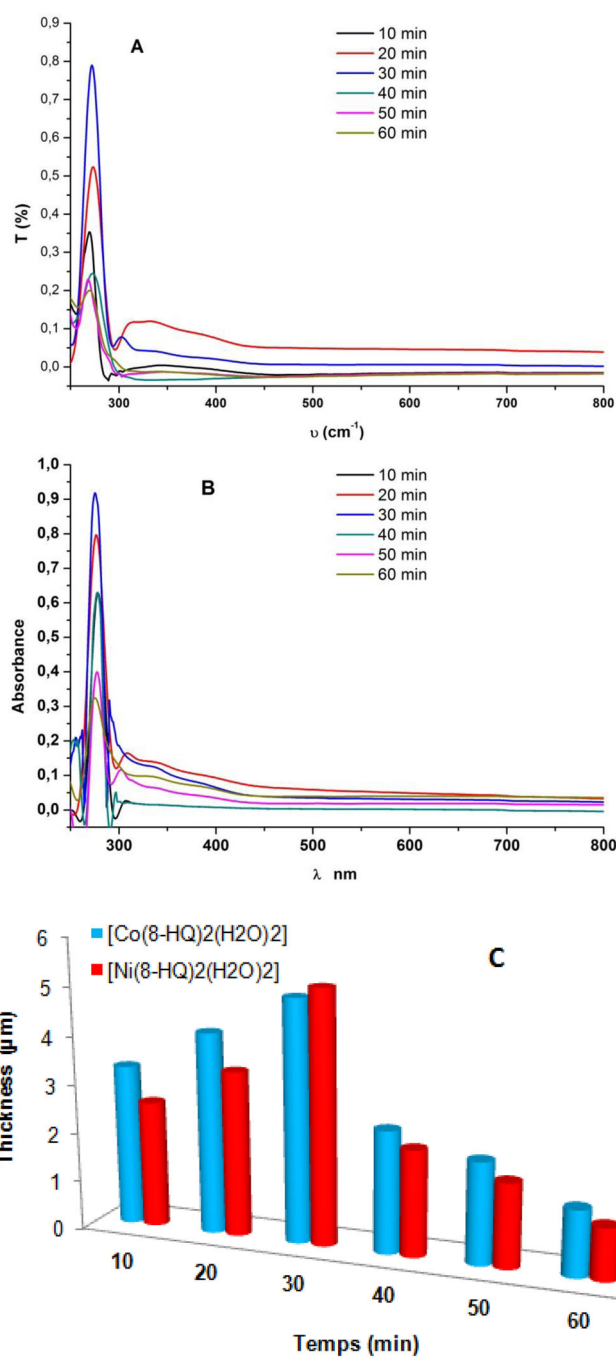


Figure 4. Absorption spectra of A: $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, B: $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes thin film and the variation of thin films thickness of $[\text{M}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ at different dipping time (stoichiometric ratio = 1:2, immersion time = 15 min, $T = 25^\circ\text{C}$).

Effect of pH

The effect of pH on the formation of Co(II) and Ni(II)-8-hydroxyquinolin thin films was studied for pH's varying from 1 to 6 using the same procedure. The various precursors were prepared in the corresponding buffer solutions such as the acetic buffer solutions ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) for a pH ranged between (3-6) and HCl/KCl for a pH of 1 and 2. This study was carried out at 25°C , The molar stoichiometric ratio of metal to ligand (1:2) and the immersion time (15 min) were kept constant. This study is illustrated by the dependencies $A = f(\lambda)$ (Figure 3A and B) and $d = f(\text{pH})$ (Figure 3C). For both studied complexes ($[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$) the thickness of the thin films increases with increasing pH from 1 to 6, reaching a maximum at pH 5 and 6, and then decreases at pH 6.

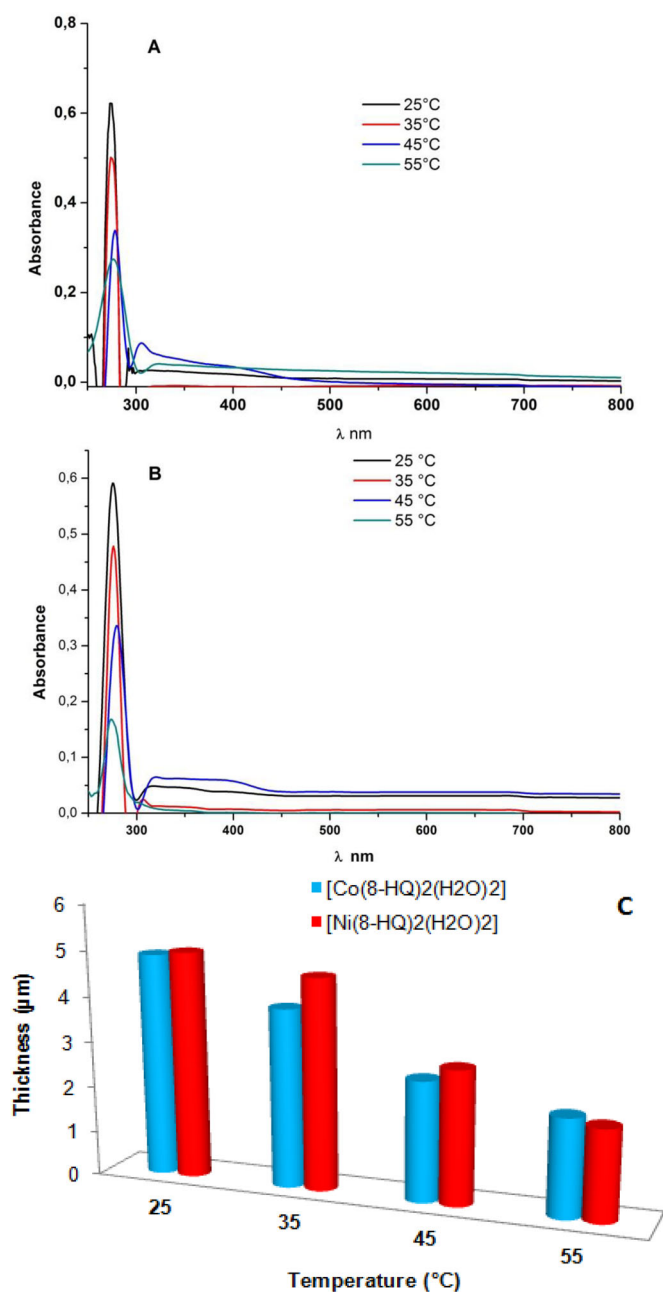


Figure 5. Absorption spectra of A: [Ni(8-HQ)₂(H₂O)₂], B: [Co(8-HQ)₂(H₂O)₂] thin film and the variation of thin films thickness of [M(8-HQ)₂(H₂O)₂] at different temperature (stoichiometric ratio = 1:2, immersion time = 30 min, pH 5).

HQ)₂(H₂O)₂] and [Co(8-HQ)₂(H₂O)₂] the optimum pH value was found to be 5 with a good thickness ranged between 0.9 μm and 5 μm as can be seen from Figure 3.

Effect of dipping time

The effect of immersion time in [Ni(8-HQ)₂(H₂O)₂] and [Co(8-HQ)₂(H₂O)₂] solutions on thin films formation was also studied. The time of immersion was varied from 10 to 60 min. The selected molar stoichiometric ratio of metal to ligand was (1:2) prepared in a solution of pH = 5 at 25 °C. Results of this study are illustrated by the dependencies $A = f(\lambda)$ (Figure 4A and B) and $d = f(\text{time})$ (Figure 4C). For both studied complexes the best results were obtained after 30 min of immersion. Beyond this time there is a

decrease in the absorbance due to partial dissolution of the deposited complex.

Effect of temperature

The same procedure was used to study the influence of temperature on the deposition of [Ni(8-HQ)₂(H₂O)₂] and [Co(8-HQ)₂(H₂O)₂]. This study was conducted at different temperatures (25-55 °C). The stoichiometric metal to ligand ratio (1:2) and the time of immersion (30 min) were kept constant. The absorption spectra are given in Figure 5 (A and B) show that the maximum absorbances of the prepared complexes are observed at 25 °C. This result is in a good agreement with the thickness growth reported in Figure 5(C).

Thin film characterization

Infrared analysis

The as-deposited [Ni(8-HQ)₂(H₂O)₂] and [Co(8-HQ)₂(H₂O)₂] thin films were characterized using a Shimadzu FTIR-8700 spectrometer in the range 400-4000 cm⁻¹. Several characteristic infrared peaks that are related to the bonding in the [Ni(8-HQ)₂(H₂O)₂] and [Co(8-HQ)₂(H₂O)₂] complexes, as shown in Figure 6 are characterized at 1570 and 1500 cm⁻¹ consequent into stretching vibration for $\nu_{(C=C)}$ of aromatic ring. The appearance of a characteristic absorption peaks at 3051, 1650, 1230 cm⁻¹ due to the presence of $\nu_{(C-H)}$, $\nu_{(C-O)}$, and ν_{CN} , respectively. The presence of metal nitrogen bonding in the complexes is evident from the appearance of $\nu_{(M-O)}$ bands at 645-850 cm⁻¹ in the spectra of the complexes and $\nu_{(M-N)}$ appearance at 500 to 525 cm⁻¹. However, the thin films FTIR spectrum shows another peak at 3490.46 cm⁻¹ probably due to the existence of some adsorbed water molecules.^[5,23,24]

Surface morphological studies

The surface morphology of the deposited thin film of [Ni(8-HQ)₂(H₂O)₂] and [Co(8-HQ)₂(H₂O)₂] was studied by Scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). From Figure 7A-D, it can be seen that the surface of the studied thin films on a glass substrate has a homogenous distribution of the deposited complex particles with the presence of crystallites. The calculated dimensions of particles ranged from 0.9 to 10 μm. Thus, CBD chemical deposition technique was found to be a highly rapid and efficient procedure for direct metal complex thin film formation.

Structural study

The X-ray diffractograms of [Ni(8-HQ)₂(H₂O)₂] and [Co(8-HQ)₂(H₂O)₂] were recorded on a Panalytical X-pert pro diffractometer using the Cu K α line. The diffractometer was equipped with a Ni filter and a back monochromator (graphite 200) which filters the K β line but passes the K α_1 and K α_2 lines of the copper. The corresponding wavelengths are 1.5406 Å and 1.5444 Å. The obtained results (Figure 8) show that the positions and intensities of the diffraction peaks are very similar, thus, the compounds studied are most probably made up of a single polymorph and are iso-

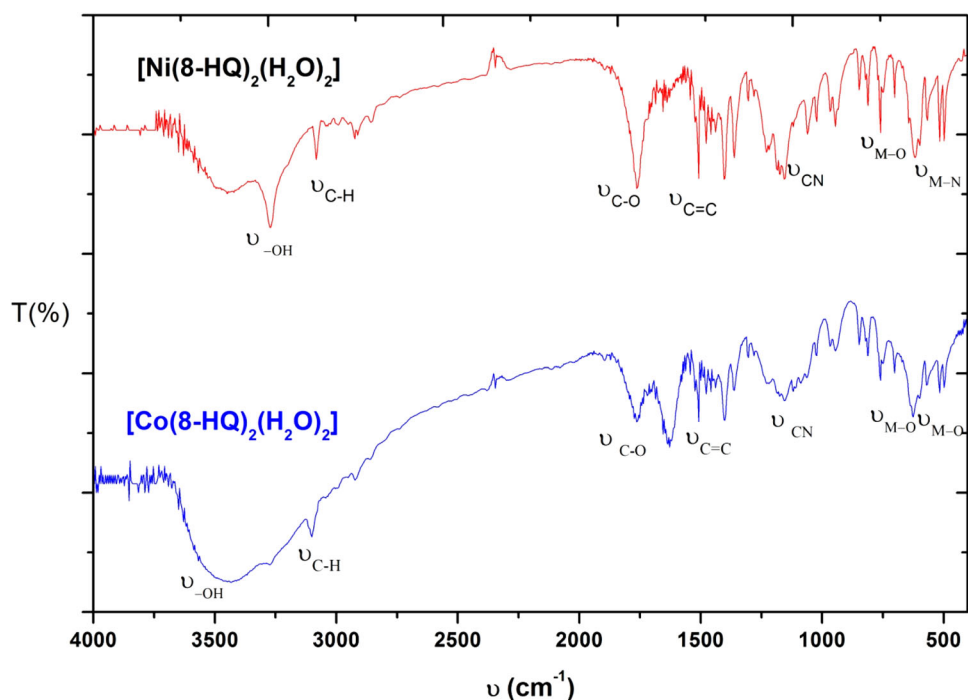


Figure 6. Infrared spectra of $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ thin film obtained at optimal conditions (stoichiometric ratio = 1:2, pH 5, immersion time = 30 min at 25 °C).

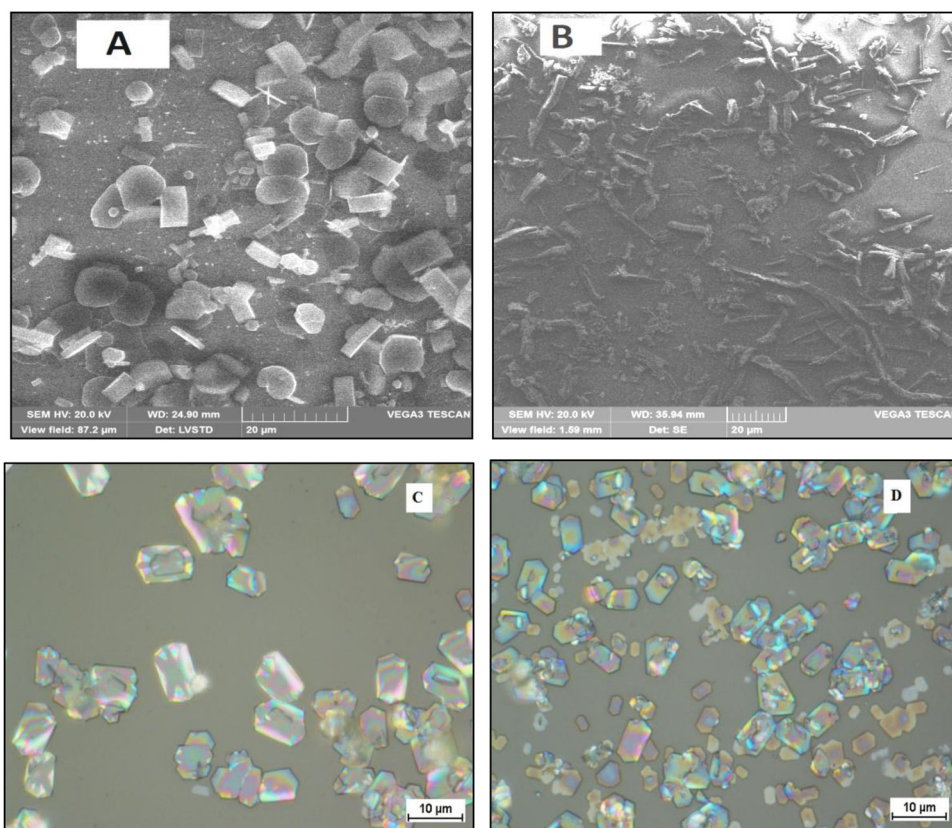


Figure 7. Scanning electron microscope (SEM) of A: $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, B: $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and optical microscope (OM) image of C: $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, D: $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes thin film obtained at optimal conditions (stoichiometric ratio = 1:2, pH 5, immersion time = 30 min at 25 °C).

structural. The complex $[\text{M}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ was used for a crystal lattice search by a dichotomy method using the DICVOL06 program.^[25,26] The primitive mesh found by this method is monoclinic with, after refinement, the following parameters:

$$a = 13,155\text{\AA} \quad b = 5,418\text{\AA} \quad c = 11,044\text{\AA} \quad \beta = 105,9^\circ$$

No multiple meshes of higher symmetry correspond to these parameters. This mesh is compatible with the expected molecule by considering two molecules per cell, which

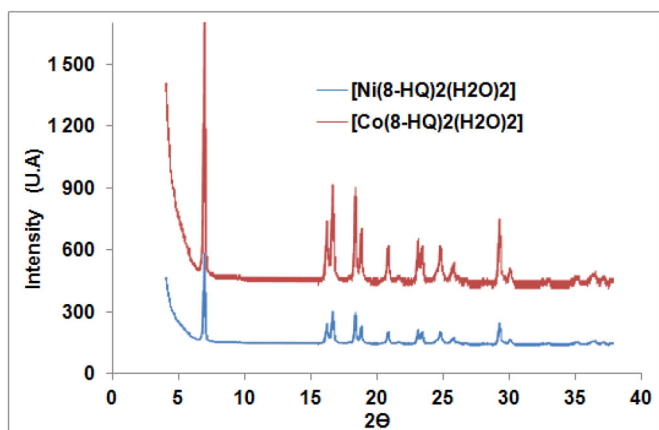


Figure 8. X-ray diffraction patterns of $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ deposited using CBD method at obtained at optimal conditions (stoichiometric ratio = 1:2, pH 5, immersion time = 30 min at 25 °C).

implies either (i) a non-centrosymmetric space group, or (ii) a centered group with an element of symmetry on the molecule which is more likely. A search of this mesh in the CSD (Cambridge Structural Database) permitted to find two iso-structural compounds. These are complexes of Zn and Cu published by several authors in the literature and with formula $[\text{Zn}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[27] and $[\text{Cu}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[28]

A Rietveld^[28] refinement could then be carried out on the 2 samples on the basis of the structure of the Zinc analog. Refinements led to good agreement on peak intensities and good quality factors ($R=0.062 - 0.076$, $wR = 8.2 - 10.8$, $wRp = 8.1 - 16.5$), thus validating that these compounds are isostructural to the Zn complex (Figure 9). The asymmetric unit of these compounds consists of 1/2 molecule of each complex. The application of the center of symmetry to the metal leads to the complex $[\text{M}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ where $\text{M}=\text{Ni}$ or Co . The two 8-HQ ligands and the two water molecules are in the Trans position around the metal (Figure 10).

Optical properties

UV-Vis spectrophotometry was used to study the optical properties, such as light absorption, electronic transition, and optical band gap of $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ thin films. The absorption spectra of the as-obtained complexes thin layers, prepared in optimal conditions show that all complexes thin films samples have large and intense absorption bands between 250 nm and 300 nm. The strong absorption bands observed in this area are essentially due to the principles electronic transition ($d \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$, $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$) between the low unoccupied molecular orbital (LUMO) and the high occupied molecular orbital (HOMO) as previously reported by H. Bendjeffal et al.^[8,11] and R.C. Evans.^[29]

The optical analysis is generally performed to identify the absorption coefficient (α) and the optical gap's energy (E_g) of film complex. The UV-Vis absorption spectra recorded for wavelengths ranging from 200 to 600 nm are shown in Figures 2–5. All studied Ni (II) and Co (II) complexes have a maximal absorbance ranging at (275 nm). The gap's

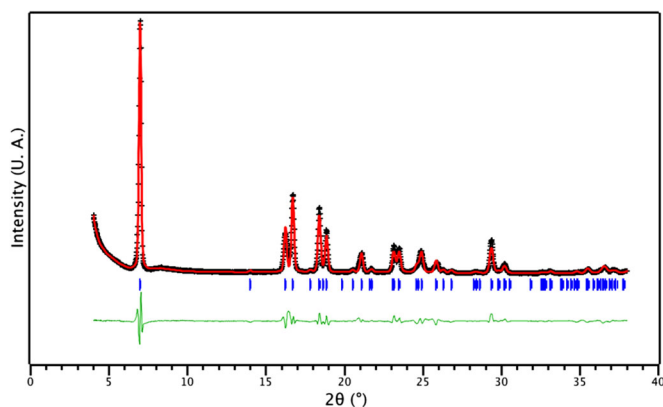


Figure 9. Result of the Rietveld refinement for the compound $[\text{M}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Experimental diagram (black crosses), calculated diagram (red continuous line), positions of Bragg peaks (blue vertical lines) and difference between calculated and experimental diagrams (green continuous line). Quality factor obtained: $R = 0.062$, $wR = 0.090$, $R_p = 8.2$ and $wRp = 0.116$.

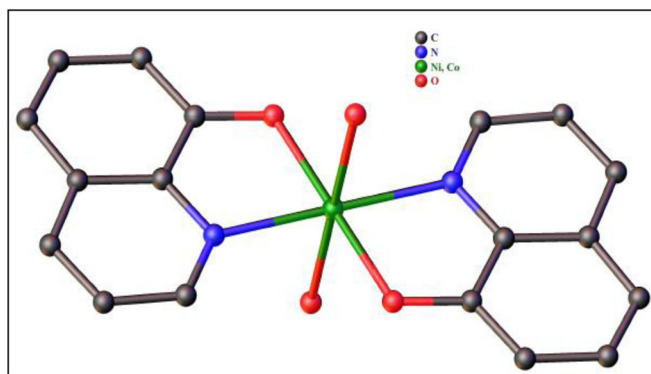


Figure 10. Molecular structure of $[\text{M}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes where $\text{M}=\text{Ni}$ or Co .

energy, in this case, is defined as the difference between the high occupied molecular orbital and the low unoccupied molecular orbital. The absorption coefficient and gap's energy were determined using the UV-Vis absorbance spectra of deposited thin layers at optimal conditions. The relationship between the absorption coefficient (α) and photon energy ($h\nu$) for a direct transition is determined by the following equations:^[8,18]

$$\alpha = (1/d) \ln(100/T_{\%}) \quad (1)$$

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

Where "T" is the transmittance (%), " α " the absorption coefficient (cm^{-1}), "d" the thickness of the thin film (cm), and E_g the gap's energy value (eV). E_g can be determined by extrapolating the straight-line portion at $\alpha=0$ as observed in Figure 11 (C and D). The band gaps found in this work were 4.4 eV and 4.1 eV for $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(\text{8-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ deposited films, respectively. These study findings indicate that these complexes have characteristics of semi-conductors.

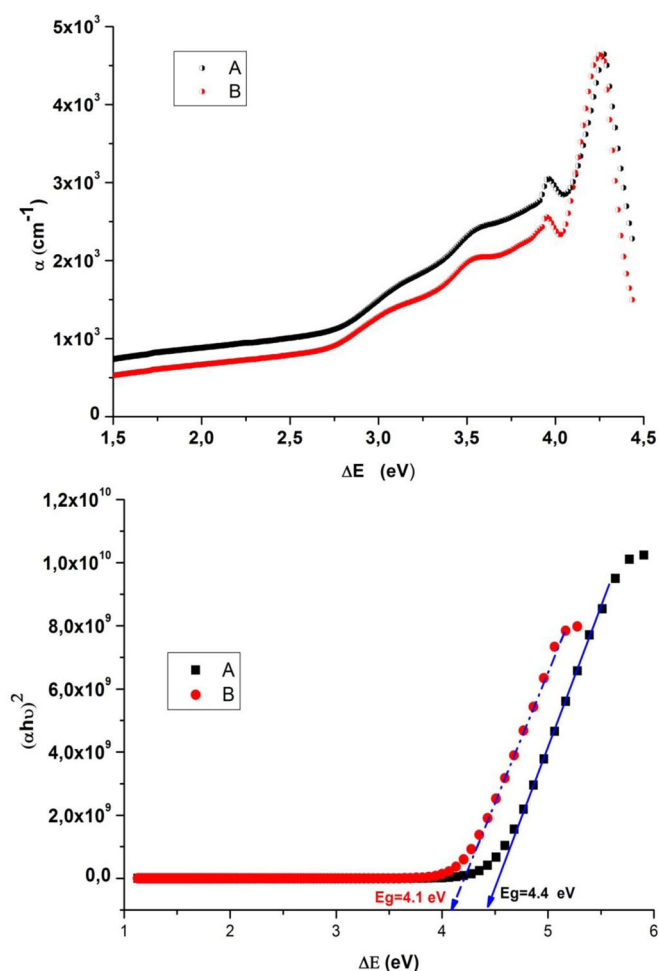


Figure 11. Plot of absorption coefficient (α) and $(\alpha hu)^2$ versus photon energy of A: $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, B: $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ thin films deposited on glass substrate using CBD method.

Conclusion

This study showed that $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ thin films can be deposited by chemical bath deposition method. Several factors considered to be of great importance upon application of the CBD thin film formation of metal complexes have been explored in order to identify the optimum conditions. The best results were obtained at 30 min of dipping time with a molar stoichiometric metal to ligand ratio of 1:2. The optimal pH of the metal and ligand solutions, as well as the optimal temperature, were found equal to 5 and 25°C , respectively. The micrographs of the obtained films clearly show that surfaces of the thin films of the deposited complexes are characterized by a crystalline microstructure. Finally, the optical properties of Co(II) and Ni(II)-8-hydroxyquinolate complexes were studied and confirmed that the highest electronic transition from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels. Upon these results, $[\text{Ni}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Co}(8\text{-HQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes can be considered as organic semiconductors.

References

- Klepper, K. B.; Nilsen, O.; Fjellvag, H. Deposition of Thin Films of Organic-Inorganic Hybrid Materials Based Onaromatic Carboxylic Acids by Atomic Layer Deposition. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11628–11635. DOI: [10.1039/c0dt00817f](https://doi.org/10.1039/c0dt00817f).
- Bendjeffal, H.; Djebli, A.; Mamine, H.; Metidji, T.; Dahak, M.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Effect of the Chelating Agents on Bio-Sorption of Hexavalent Chromium Using Agave Sisalana Fibers. *Chin. J. Chem. Eng.* **2018**, 26, 984–992. DOI: [10.1016/j.cjche.2017.10.016](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.016).
- He, J. X.; Kobayashi, K.; Chen, Y. M.; Yamagishi, A. Electrocatalytic Response of GMP on an ITO Electrode Modified with a Hybrid Film of Ni(II)-Al(III) Layered Double Hydroxide and Amphiphilic Ru(II) Cyanide Complex. *Electrochemistry* **2001**, 3, 473–477. DOI: [10.1016/S1388-2481\(01\)00186-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00186-2).
- Saeed, S.; Ahmed, K. S.; Rashid, N.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Akhtar, M.; Hussain, R.; Wong, W.-T. Symmetrical and Unsymmetrical Nickel(II) Complexes of N-(Dialkylcarbamothioyl)-Nitro Substituted Benzamide as Single-Source Precursors for Deposition of Nickel Sulfide Nanostructured Thin Films by AACVD. *Polyhedron* **2015**, 85, 267–274. DOI: [10.1016/j.poly.2014.08.023](https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.08.023).
- Farag, A. A. M.; Obada Mohammed; Mahmoud, M. E. Structural and Optical Evaluations of Deposited Nanocrystalline NiO Thin Films via a Ni(II)-8-Hydroxyquinolate Complex by the Static Step-by-Step Soft Surface Reaction Technique for Optoelectronic Applications. *Polyhedron* **2014**, 71, 75–84. DOI: [10.1016/j.poly.2013.12.043](https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.12.043).
- Kumar, M. D.; Kim, H.; Park, C.; Kim, J. Enhanced Optical and Electrical Properties of Ni Inserted ITO/Ni/AZO Tri-Layer Structure for Photoelectric Applications. *Mater. Sci. Eng.* **2015**, 195, 84–89. DOI: [10.1016/j.mseb.2015.02.006](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.02.006).
- Hosokai, T.; Mitsuo, N.; Noro, S.; Nakamura, T.; Kera, S.; Kera, S.; Sakamoto, K.; Ueno, N. Thickness-Dependent Electronic Properties and Molecular Orientation of Diradical Metal Complex Thin Films Grown on SiO₂. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 487, 67–70. DOI: [10.1016/j.cplett.2010.01.020](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.020).
- Bendjeffal, H.; Guibedj, D.; Chastanet, G.; Letard, J.-F.; Djazi, F.; Abbaci, A.; Guerfi, K.; Bouhedja, Y. SILAR Deposition of Ni(Bpy)3X- $\{X=(\text{NCS})_2, (\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}), \text{ and } (\text{Ag}(\text{CN})_2)_2\}$, Thin Films on Glass Substrates. *Synth. Reactivity Inorg., Metal-Org. Nano-Metal Chem.* **2016**, 46, 1741–1750. DOI: [10.1080/15533174.2015.1137055](https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1137055).
- Praveen, P. A.; Ramesh, B. R.; Jothivenkatachalam, K.; Ramamurthi, K. Spectral, Morphological, Linear and Nonlinear Optical Properties of Nanostructured Benzimidazole Metal Complex Thin Films. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy* **2015**, 150, 280–289. DOI: [10.1016/j.saa.2015.05.074](https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.074).
- Mahmoud, M. E.; Haggag, S.; Abdel Rafea, M.; Abdel-Fattah, T.M. Nano-Sized Co(II)-8-Hydroxyquinolate Complex Thin Film via Surface Layer-by-Layer Chemical Deposition Method: Optimized Factors and Optical Properties. *Polyhedron* **2009**, 28, 3407–3414. DOI: [10.1016/j.poly.2009.07.016](https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.07.016).
- Bendjeffal, H.; Guibedj, D.; Mamine, H.; Guerfi, K.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Optical and Electrical Properties of $[\text{Co}(\text{Bpy})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ Thin Films Deposited by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR). *Mater. Focus* **2016**, 5, 446–452. DOI: [10.1166/mat.2016.1339](https://doi.org/10.1166/mat.2016.1339).
- Ras, R. H. A.; Kemell, M.; de Wit, J.; Ritala, M.; ten Brinke, G.; Leskelä, M.; Ikkala, O. Hollow Inorganic Nanospheres and Nanotubes with Tunable Wall Thicknesses by Atomic Layer Deposition on Elfassembled Polymeric Templates. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 102–106. DOI: [10.1002/adma.200600728](https://doi.org/10.1002/adma.200600728).
- Mitzi, D. B. *Solution Processing of Inorganic Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, **2009**.
- Xiao, W.; Guocheng, H.; Chen, Z. Ratiometric Fluorescent Sensing of Copper Ion Based on a Pyrene Schiff Base Langmuir-Blodgett Film. *Sen. Lett.* **2015**, 13, 501–505. DOI: [10.1166/sl.2015.3500](https://doi.org/10.1166/sl.2015.3500).

15. Zeggar, M.; Bendjeffal, H.; Mamine, H.; Djebli, A.; Bouhedja, Y. Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Deposition and Optical Study of Ag₂[Fe(CN)₅NO] Thin Films Deposited on Glass Substrate. *Mater. Focus* **2017**, *19*, 32–36. DOI: [10.1166/mat.2018.1472](https://doi.org/10.1166/mat.2018.1472).
16. Long, B.; Cheng, C.; Zhou, H.; Liao, J.; Zhang, H.; Jia, H.; Li, H. The Optical and Electrical Characteristics of ZnS:In Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method. *ECS Solid State Lett.* **2014**, *3*, P140–143. DOI: [10.1149/2.0041411ssl](https://doi.org/10.1149/2.0041411ssl).
17. Bulakhe, R. N.; Shinde, N. M.; Thorat, R. D.; Nikam, S. S.; Lokhande, C. D. Deposition of Copper Iodide Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) and Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Methods. *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13*, 1661–1667. DOI: [10.1016/j.cap.2013.05.014](https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.05.014).
18. Hiie, J.; Dedova, T.; Valdna, V.; Muska, K. Comparative Study of Nano-Structured CdS Thin Films Prepared by CBD and Spray Pyrolysis: Annealing Effect. *Thin Solid Films* **2006**, *512*, 443–447. DOI: [10.1016/j.tsf.2005.11.070](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.070).
19. Bendjeffal, H.; Mamine, H.; Djebli, A.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Removal of 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol from Aqueous Solution Using Natural and Activated Algerian Kaolin. *Sens. Lett.* **2017**, *15*, 668–675. DOI: [10.1166/sl.2017.3844](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3844).
20. Sheng Yeh, T.; Chu, S.-C.; Lo, Y.-L. Highly Sensitive Optical Fiber Oxygen Sensor Using Pt(II) Complex Embedded in Sol–Gel Matrices. *Sensors Actuat. B* **2006**, *119*, 701–707. DOI: [10.1016/j.snb.2006.01.051](https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.01.051).
21. Haggag, S.; Farag, A. A. M.; Abdel Refea, M. Successive Ion Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Technique Synthesis of Al(III)-8-Hydroxy-5-Nitrosoquinolate Nano-Sized Thin Films: Characterization and Factors Optimization. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy* **2013**, *102*, 150–158. DOI: [10.1016/j.saa.2012.10.031](https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.031).
22. Mamine, H.; Bendjeffal, H.; Djebli, A.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Structural, Optical and Electrical Properties of Ni(II)-2,2-Bipyridine Complexes Thin Films Deposited on Glass Substrates. *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.* **2019**, *4*, 459–466. DOI: [10.1016/j.jsamd.2019.07.002](https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.07.002).
23. Yurdakul, S. Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Studies on 8-Hydroxyquinoline Metal(II) Tetracyanonickelate Complexes. *J. Mol. Struct.* **1997**, *412*, 231–237. DOI: [10.1016/S0022-2860\(96\)09527-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09527-0).
24. Abu Hanif, M.; Ali, A. S. M.; Zahid Akter, J.; Saidul Islam, M.; Masuqul Haque, M.; Arjuman Banu, L.; Ryang Hahn, J. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Ni(II) and Zn(II) Complexes with Amino Acids and Heterocyclic Amine. *Der Chem. Sinica* **2016**, *7*, 75–82.
25. Merritt, L. L.; Cady, R. T.; Mundy, B. W. The Crystal Structure of Zinc 8- Hydroxyquinolate Dihydrate. *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 473–476. DOI: [10.1107/S0365110X54001491](https://doi.org/10.1107/S0365110X54001491).
26. Palenik, G.J. The Structure of Coordination Compounds. II. The Crystal and Molecular Structure of the Form of Anhydrous Copper 8-Hydroxyquinolate. *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 687–695. DOI: [10.1107/S0365110X64001736](https://doi.org/10.1107/S0365110X64001736).
27. Varelas, G.; Salifoglou, A.; Psycharis, V. Pseudosymmetry and Pseudomerodry or Nonmerohedral Twinning for the Known Structure of Diaquabis(Quinolin-8-Olato- 2N,O)Zinc(II). *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* **2013**, *C69*, 868–871. DOI: [10.1107/S0108270113018386](https://doi.org/10.1107/S0108270113018386).
28. Kruh, R.; Dwiggin, C. W. Coordination of Copper(II) in Copper 8-Hydroxyquinolate Dihydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 806–806. DOI: [10.1021/ja01608a091](https://doi.org/10.1021/ja01608a091).
29. Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C.J. Coordination Complexes Exhibiting Room-Temperature Phosphorescence: Evaluation of Their Suitability as Triplet Emitters in Organic Light Emitting Diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093–2126. DOI: [10.1016/j.ccr.2006.02.007](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.007).