

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° :



DOMAINE : SCIENCES TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

RAYANE Oussama ET CHEIKHAOUI Abderrehmane

Intitule

**Etude l'effet de dopage et de co-dopage par le
Cobalt et le Nickel sur les propriétés des
couches minces de SnO₂ préparées par spray
pyrolyse**

Soutenu devant le jury composé de:

.....	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Dr. N. GUERMAT	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
.....	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents mon père et ma mère

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements.*

A mes sœurs :

Wafaa, zineb, hanane et fouzia

A mes frères :

Moussa, zakaria, oualid et sohaib

A mes amies :

Saber, kamal, sameh et abdou.

Rayane oussama

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents mon père et ma mère

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements.*

A mes frères et à chaque familles cheikhaoui

A mais amis :

Oussama , laamri , lotfi

Cheikhaoui abderrehmane



Remerciements

Nous remercions Dieu le Tout-puissant de nos avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail

Nous remercions particulièrement notre encadreur monsieur GEURMAT NOUBIL pour sa confiance, ses remarques, sa disponibilité et sa bien veillance

Nous voulons aussi à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.


Nous remercions également toutes les personnes présentes dans la salle

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre formation et à l'élaboration de ce modeste mémo

Sommaire

<i>Dédicace</i>	
Remerciements.....	
Introduction générale	1

Chapitre I- Généralités sur les couches minces

I.1.Introduction.....	4
I.2. Couche mince.....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces.....	4
I.2.3. Applications des couches minces.....	5
I.2.4. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	6
I.2.4.a. La nucléation.....	6
I.2.4.b. La coalescence.....	7
I.2.4.c. la croissance.....	8
I.3. Méthodes de dépôt des couches mince	8
I.3.1. Les dépôts physiques.....	9
I.3.1.A. En milieu vide poussé.....	9
I.3.1.B. En milieu plasma.....	10
I.3.2. Les dépôts chimiques.....	11
 En milieu liquid.....	12
a. Dépôt par sol-gel.....	12
b. Dépôt par spray-pyrolyse.....	13
I.4.Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs).....	14
I.4.1. Définition des TCOs.....	14
I.4.2.Critères de choix des oxydes transparents et conducteurs.....	14
I.4.3. Propriétés électriques et optiques des TCOs.....	14
I.4.4. Applications des Oxydes transparent et conducteurs.....	15
I.5. Le dioxyde d'Etain (SnO ₂).....	15
I.5.1. Propriétés de SnO ₂	15
a. Structure cristalline de SnO ₂	15
b. Propriétés électriques.....	16

c. Propriétés optiques.....	16
I.5.2. Applications du S.....	16
➤ Piles au lithium.....	17
➤ Capteurs de gaz.....	18
I.6. Conclusion.....	18

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

II.1. Introduction.....	20
II.2. Partie élaboration.....	20
II.2.1. Préparation des solutions.....	20
II.2.2. Préparation des échantillons.....	21
II.2.3. Technique de spray pyrolyse.....	21
II.2.3.a. Principe général du procédé Spray.....	24
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces.....	24
II.3. Partie caractérisation.....	26
II.3.1. Caractérisation structural.....	26
II.3.1.a. Diffraction de rayons X (DRX).....	26
b. Détermination de la taille des grains.....	27
II.3.2. Caractérisation optique.....	28
II.3.2.a. Spectroscopie UV-Visible.....	28
II.3.2.b. Les spectres de transmittance.....	28
a- Le coefficient d'absorption.....	29
b- La largeur de la bande interdite (le gap optique).....	30
c- Energie d'Urbach (désordre).....	30
II.3.3. Caractérisation électriques.....	31
II.3.3.a. Mesure par quatre pointe.....	31
II.4. Conclusion.....	33

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction	35
III.2. Vitesse de croissance.....	35
III.3. Caractérisation structurelle.....	36
III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X.....	36
III.4. Caractérisation optiques.....	38
a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g	40
b- Energie d'Urbach (déordre).....	41
c- Détermination de l'indice de refraction.....	42
d- Détermination de la porosité.....	43
III.5. Caractérisation électriques.....	44
III.6. Conclusion.....	44

LISTR DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.....	4
Figure I.2 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat.....	7
Figure I.3: Les étapes ultérieures de la croissance.....	7
Figure I.4 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince.....	8
Figure I.5 : Principaux méthodes de dépôt de couches minces.....	9
Figure I.6: Schéma qui montre le principe de l'évaporation thermique.....	10
Figure I.7 : Schéma qui montre le principe de l'évaporation par canon à électrons.....	10
Figure I.8 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats.....	11
Figure I.9 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.....	13
Figure I.10: Montage expérimental du spray pyrolyse.....	13
Figure I.11: Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion.....	17
Figure I.12: Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz.....	18

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pyrolyse.....	23
Figure II.2 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	25
Figure II.3 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	26
Figure II.4 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type.....	27
Figure II.5 : Spectre de transmittance de film à base de SnO ₂ dopé 3%Ni en fonction de la longueur d'onde.....	29
Figure II.6 : Détermination du gap optique des couches minces d'oxyde d'étain dope fluor déposée sur substrat de verre à T _s = 480 °C pendant 1.5 min.....	30
Figure II.7 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln α en fonction de $h\nu$	31
Figure II.8 : Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	3

Chapitre III

Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des films SnO ₂ pur, SnO ₂ /3% Ni, SnO ₂ /1% Co, SnO ₂ //3% Ni/2% Co et SnO ₂ //3% Ni/3% Co.....	35
Figure III.2 : Position de pic (110) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films SnO ₂ pur, SnO ₂ /3% Ni, SnO ₂ /1% Co, SnO ₂ //3% Ni/2% Co et SnO ₂ //3% Ni/3% Co.....	36
Figure III.3 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO ₂ pour différents taux de dopage de Ni et Co.....	38
Figure III.4 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda = 400$ nm de nos films.....	39
Figure III.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	42

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés des couches minces des principaux TCO préparés par différentes techniques du dépôt.....	15
Tableau II.1 : Les conditions de dépôt expérimental.....	20
Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films SnO ₂ en fonction de pourcentages de dopages et co-dopages (0%, 3% Ni, 1% Co, 3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co).....	34
Tableau III.2 : La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) du pic (110) et des tailles des cristallites en fonction du dopage (3% Ni et 1% Co) et co-dopage (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co) pour les couches minces du SnO ₂	37
Tableau III.3 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de ZnO non dopé et dopé (3% Ni et 3% Co) et co-dopé (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co).....	38
Tableau III.4 : Valeurs de gap optique (E _g) des couches minces à base de SnO ₂ en fonction de dopages et co-dopages.....	40
Tableau III.5 : Valeurs de désordre (E ₀₀) des couches minces à base de SnO ₂ en fonction de dopages et co-dopages.....	41
Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique des films SnO ₂ pur, dopés (Cobalt ou Nickel) et co-dopés (Ni:Co) pour différents pourcentages.....	42
Tableau III.7 : Les valeurs de la porosité des films SnO ₂ pur, dopés (Cobalt ou Nickel) et co-dopés (Ni:Co) pour différents pourcentages.....	43
Tableau III.8 : Variation de la résistivité et la conductivité des films SnO ₂ non dopé, dopés (Cobalt, Nickel) et co-dopés (%Ni/%Co) pour différents pourcentages.....	43

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) tels que l'oxyde d'Etain (SnO_2) [1], l'oxyde de Zinc (ZnO) [2], l'oxyde d'Indium (In_2O_3), l'oxyde de Fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de Titane (TiO_2) font référence à une classe de matériaux qui présente une transparence optique élevée dans le gamme de longueurs d'onde visible, réflectance élevée dans l'infrarouge (IR) avec une bonne conductivité électrique. Ces propriétés les rendent adaptés à diverses applications telles que [3]: la photocatalyse, écrans à cristaux liquides, convertisseurs photo-thermiques, électrodes transparentes dans les cellules solaires, écrans plats, diodes électroluminescentes, miroirs thermiques, capteurs de gaz et autres dispositifs optoélectroniques. L'oxyde d'Etain est un composite inorganique de formule chimique SnO_2 . Il s'agit d'un semi-conducteur de type n [4], de structure cristalline tétragonale [5], et il a une grande valeur d'énergie de bande interdite variant entre 3.6 et 4 eV [1][4]. Malgré cela, ce matériau présente une bonne transparence et une bonne conductivité électrique dans le domaine visible [4], il est également connu pour sa réflectivité dans le domaine infrarouge qui le rend approprié comme applications de capteurs de gaz. Divers méthodes de dépôt ont été utilisés pour l'élaboration de couches minces à base de OTC (TCO : Transparent Conductive Oxide), notamment: sol gel, dépôt laser pulsé (PLD), pulvérisation magnétron et pyrolyse pyrolyse [5]. Parmi ces techniques, le spray pyrolyse a été utilisé pour déposer nos films, en raison de ses nombreux avantages, comme un meilleur contrôle de la stœchiométrie, la possibilité de déposer une grande surface uniforme de couches d'homogénéisation et un traitement à basse température. De plus, c'est une méthode très simple et économique. Jusqu'à présent, de très nombreuses impuretés pour le dopage de couches minces de SnO_2 ont été appliquées par d'autres chercheurs comme le Fluor (F) [4], l'Antimoine (Sb), le Cuivre (Cu), le Nickel (Ni) [5], le Cobalt (Co), etc. D'après la littérature a révélé que SnO_2 dopé avec des éléments métalliques [6-7] pourrait donner naissance au dispositif électronique idéal où la cristallinité, la conductivité électrique et les propriétés optiques des films de SnO_2 dopées sont améliorées par rapport aux couches non dopées.

L'objectif que nous sommes fixés dans ce travail est d'étudier l'influence du dopage (1% Cobalt et 3% Nickel) et co-dopage (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films d'Oxyde d'Etain (SnO_2) en vue l'utilisation dans les cellules solaires comme électrode transparent.

La présentation de notre mémoire comprend trois chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation assez générale sur les propriétés des oxydes transparents et conducteurs (OTC), notamment l'Oxyde de d'Etain (SnO_2) qui est l'objectif de notre étude et ses applications sous forme de couches minces.

✓ Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode spray pyrolyse utilisés dans ce travail pour élaborer nos films ainsi qu'une description de différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette mémoire.

✓ Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

Finalement, ce travail a été complété par une conclusion générale et quelques perspectives.

**Chapitre I- Généralités sur les couches
minces**

Chapitre I- Généralités sur les couches minces

I.1.Introduction

Nous commençons dans ce chapitre par une étude bibliographique sur les oxydes transparents et conducteurs (OTC), dont le dioxyde d'étain (SnO_2) fait partie. Puis, en les définissant et en décrivant les propriétés générales (cristallographiques, électriques, optiques, ...) de SnO_2 avec les principales applications technologiques comme couche mince. Par la suite nous donnerons une description des quelques différentes techniques expérimentales utilisées pour élaborer des couches minces.

I.2. Couche mince

I.2.1. Définition

Par définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite (voir la figure I.1) de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur)[8]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants.

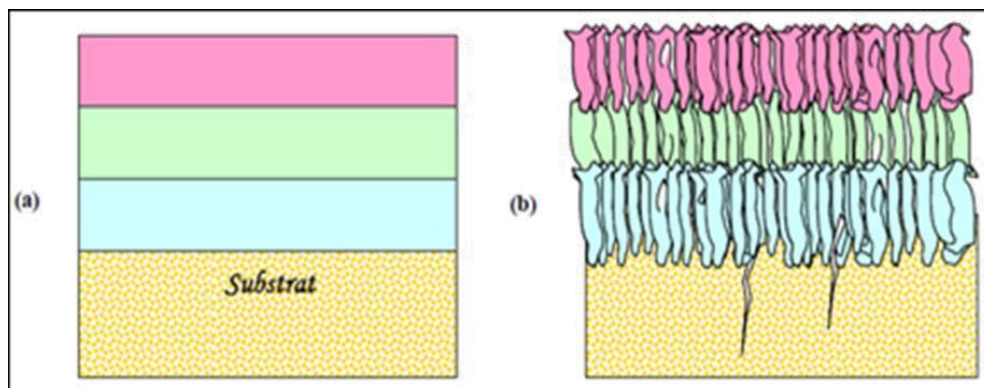


Figure. I.1: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [8].

I.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse). Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages :

binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

I.2.3. Applications des couches minces

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants:

- ❖ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- ❖ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- ❖ **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...
- ❖ **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- ❖ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- ❖ **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...

- ❖ **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- ❖ **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- ❖ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.2.4. Mécanisme de formation d'une couche mince

La structure microscopique des couches minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques du matériau en question au cours de sa croissance ainsi que les conditions physiques pour sédimentation à chaque étape du développement de la couche mince où toutes les méthodes d'installation des couches minces sont soumises à trois étapes :

La production de matériaux déposés (ions, molécules, atomes ... etc.) est appropriée.

Transférer ces matériaux déposés (ions, molécules, atomes) sur le substrat.

Les précipités sont condensés sur le substrat.

Ces précipités sont condensés sur le substrat soit directement ou par réaction chimique pour former des dépôts solides sur ce substrat. La couche mince est formée en fonction des paramètres thermodynamiques pour le placement et de l'état de la surface du verre et dans cette dernière étape, les trois étapes suivantes sont souvent prises : la nucléation, la coalescence et la croissance.

I.2.4.a. La nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales aux substrats de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie [9].

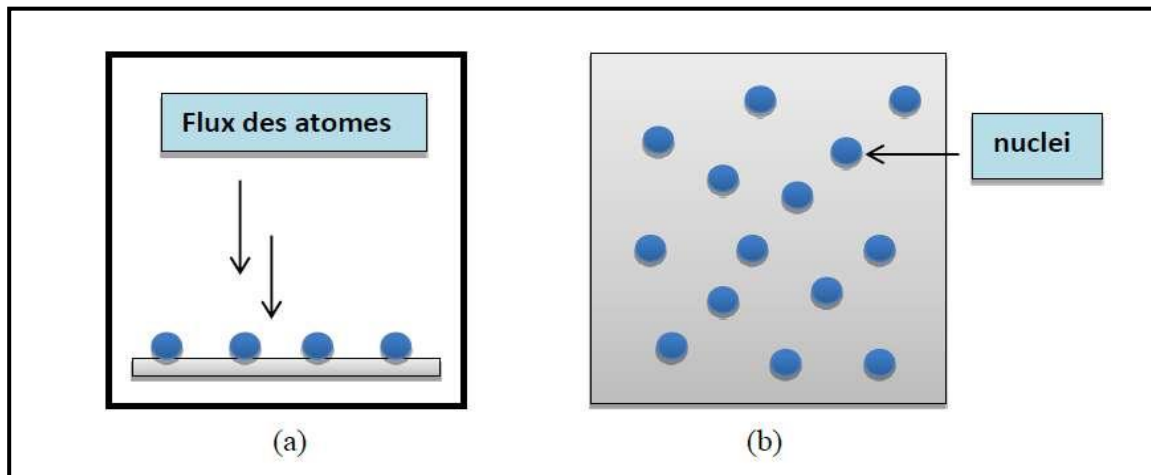


Figure I.2 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat

I.2.4.b. La coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats. Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées.

Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

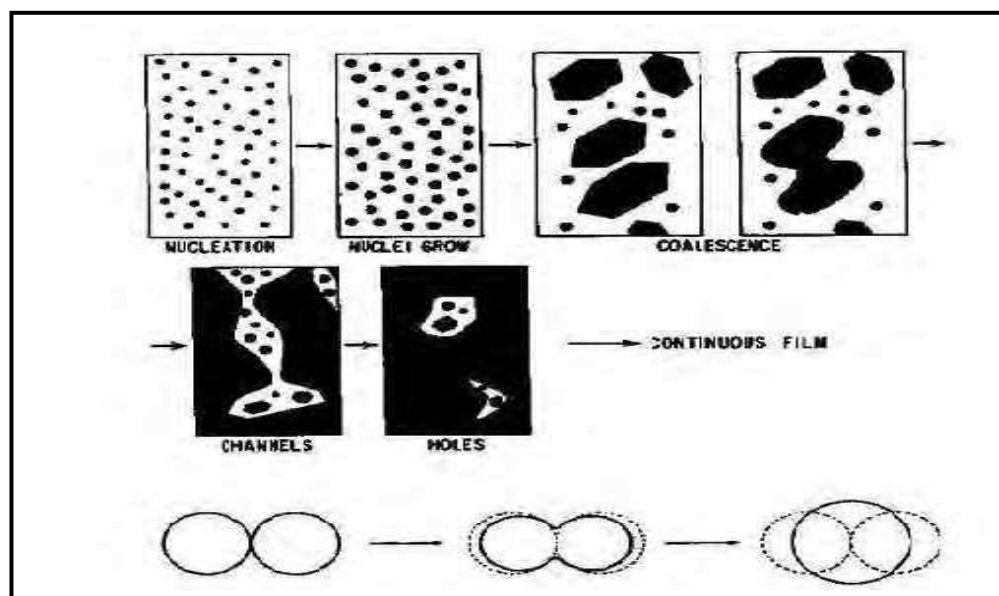


Figure I.3: Les étapes ultérieures de la croissance [10].

I.2.4.c. la croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.

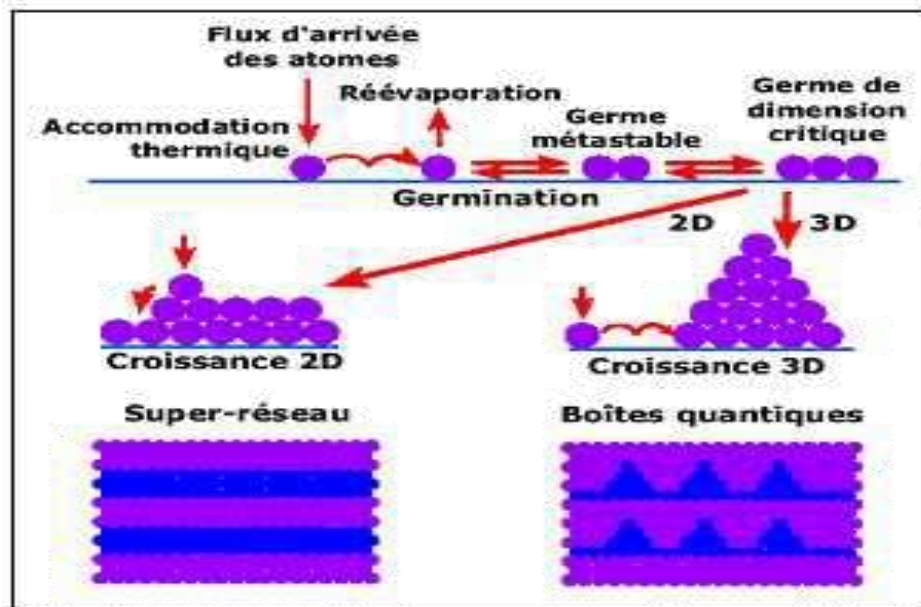


Figure I.4 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince

I.3. Méthodes de dépôt des couches minces

Il y'a deux grandes familles de méthodes de dépôt physiques et chimique(voir la figure I.5).

- o Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche.
- o Les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement.

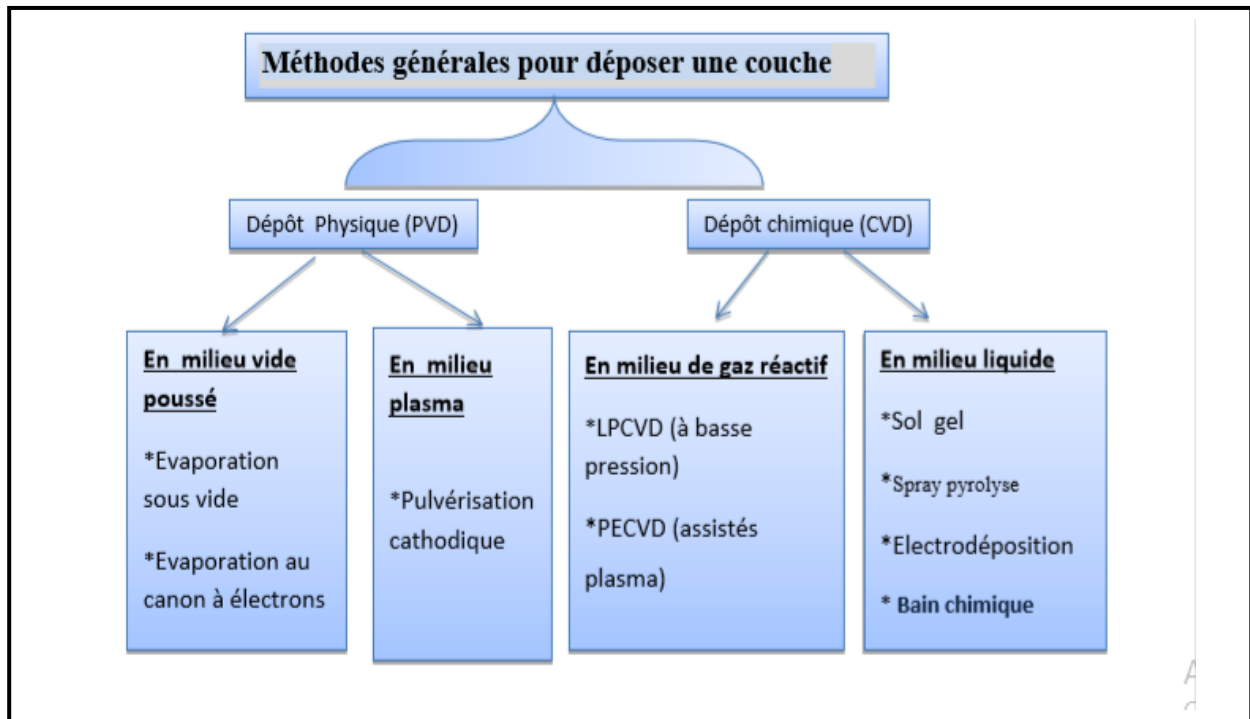


Figure I.5: Principaux méthodes de dépôt de couches minces [11].

I.3.1. Les dépôts physiques

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat, le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de (10^{-5} à 10^{-10} Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution. Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple : les films sont denses et le processus est facile à contrôler.

A. En milieu vide poussé

- Evaporation thermique : est une technique très utilisée dans la fabrication des micro-électroniques, elle consiste simplement à chauffer par **l'effet de joule** des métaux qui vaporisés, vont se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset en tungstène. Ce dispositif est représenté sur la figure I.6.

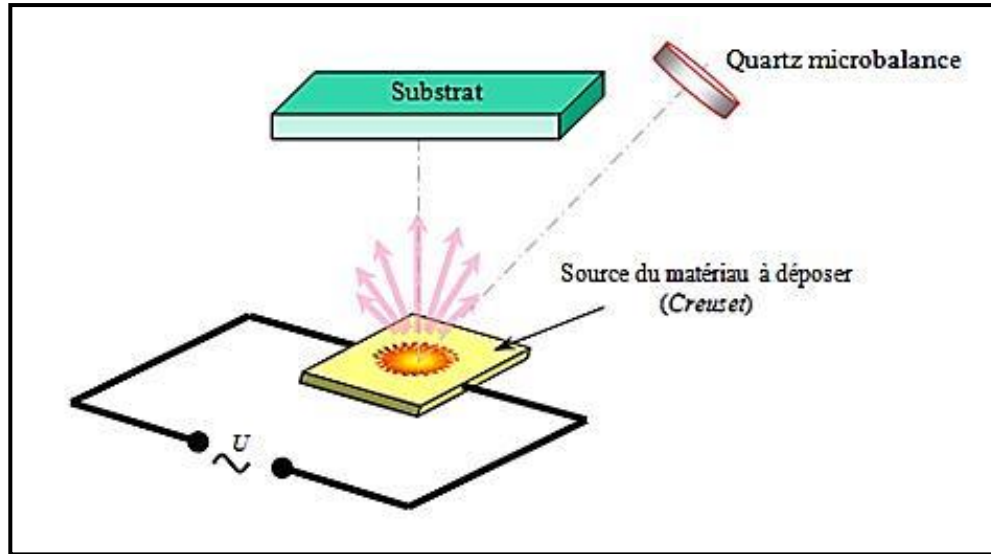


Figure I.6: Schéma qui montre le principe de l'évaporation thermique [12].

- La technique du canon à électrons: consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concentrée) sur un **matériau réfractaire** à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons venant d'un canon à électrons sont dirigés à l'aide d'un **champ magnétique** vers l'évaporant contenu dans un creuset réfractaire (voir la figure I.7). Ce mode de chauffage permet une focalisation donc une forte densité de puissance permettant le contrôle de la vitesse d'évaporation.

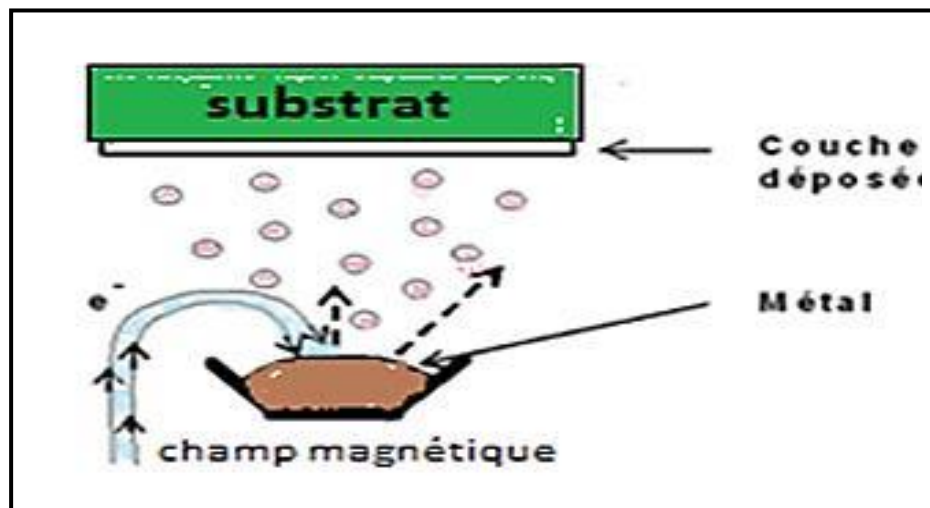


Figure I.7: Schéma qui montre le principe de l'évaporation par canon à électrons [12].

B. En milieu plasma

La pulvérisation cathodique : Le phénomène de pulvérisation a été observé en 1852 par Grove et Pulcker en étudiant la décharge électrique dans les gaz [13]. Sous l'effet de bombardement ionique, la

cathode se pulvérise en se déposant sous forme de couche mince sur les parois de l'enceinte en verre. Aujourd'hui, le schéma simplifié d'un pulvérisateur consiste à placer, en configuration d'un condensateur plan, le substrat (anode) en face d'une plaque du matériau à déposer (cathode). Le milieu ambiant est rempli d'un gaz pulvérisant, généralement de l'argon. Quand la décharge électrique est établie entre les deux électrodes, la cathode (ou cible) est constamment bombardée par les ions d'argon ce qui permet l'éjection d'atomes ou groupe d'atomes qui viendront se condenser sur le substrat pour constituer la couche mince. Cette technique est connue sous le nom de pulvérisation cathodique et son développement a conduit à l'apparition de plusieurs types d'appareils qui permettent de pulvériser divers matériaux séparément ou simultanément [14]. Les dispositifs les plus utilisés sont : pulvérisation diode en tension continue (ou DC) qui se limite à la pulvérisation des matériaux conducteurs. La pulvérisation RF ou la tension DC est remplacée par une tension radiofréquence ($f = 13.56$ MHz ou égale à ses harmoniques). Cette dernière méthode permet la pulvérisation des matériaux conducteurs et non conducteurs.

La pulvérisation peut avoir l'option magnétron quand un champ magnétique est appliqué dans le plan de la cible, et perpendiculairement au champ de décharge et qui a l'avantage d'augmenter la vitesse de dépôt et d'uniformiser la couche mince.

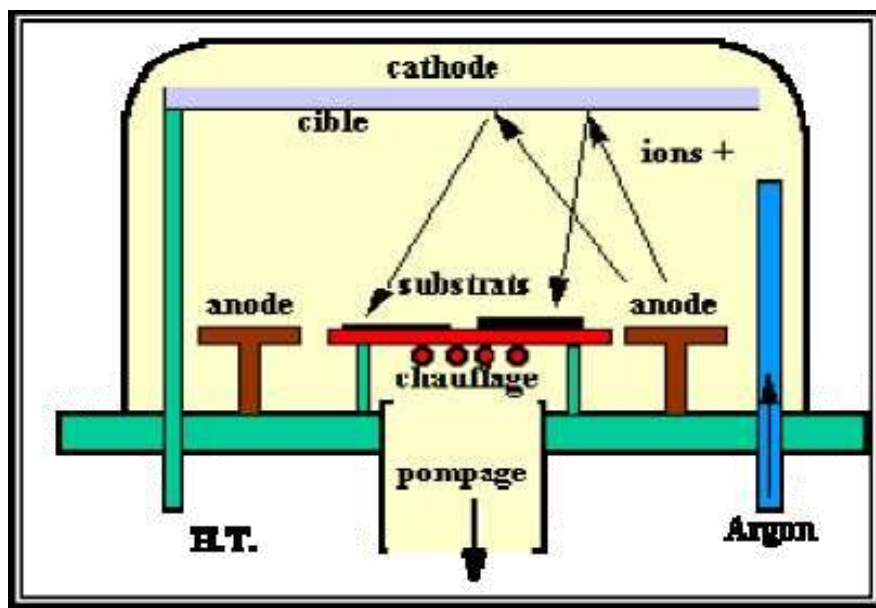


Figure I.8 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats [15]

I.3.2. Les dépôts chimiques

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les

composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats [16]

La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser.

En milieu liquid

a- Dépôt par sol-gel

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique [16]. Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes :

- 1- Le " spin-coating " ou centrifugation (voir la figure I.9) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [17].
- 2- Le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [18].

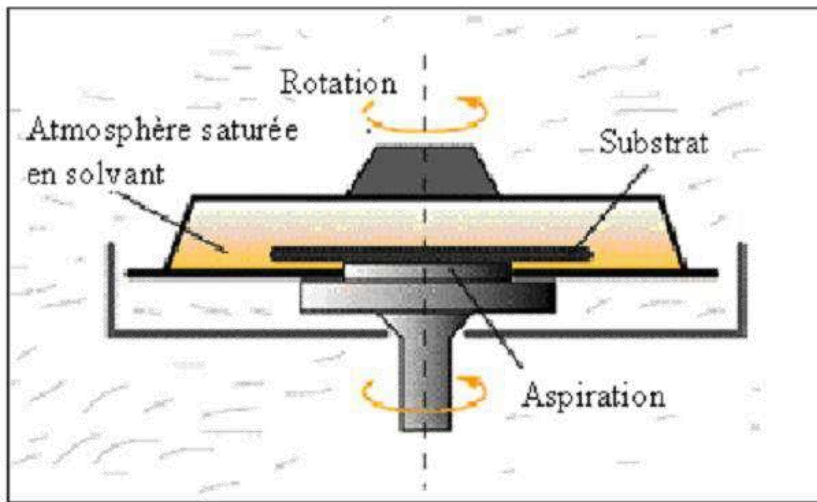


Figure I.9 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating [18].

b- Dépôt par spray-pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique simple de dépôt utilisée pour préparer les films minces. La solution de matériau à déposer est pulvérisée par deux systèmes:

- ❖ par système pneumatique classique.
- ❖ par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons.

Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désire. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat comme indiqué dans la figure suivante.

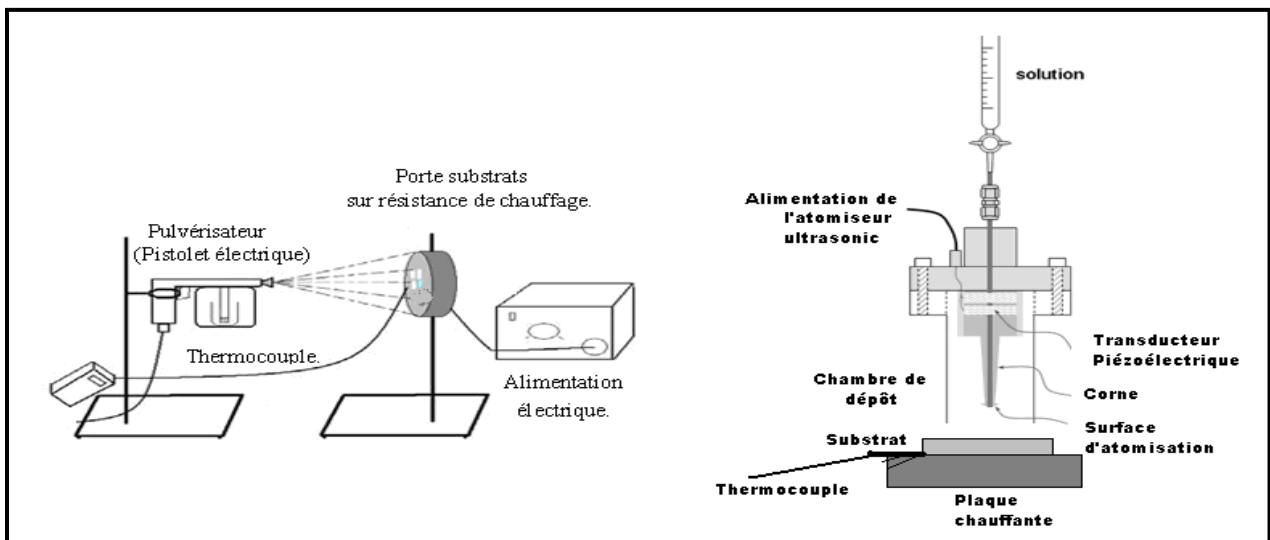


Figure I.10: Montage expérimental du spray pyrolyse .

I.4. Les oxydes transparents conducteurs (TCO):

I.4.1. Définition des TCO:

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de Cadmium, d'étain, de zinc et de gallium.

Les OTC possèdent un gap élevé et ils sont des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC) [19].

Les principaux OTC utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂, et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième OTC est de plus en plus utilisé pour cette application, c'est l'oxyde de d'étain (SnO₂).

I.4.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs:

G. Haacke a suggéré en 1976 un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des oxydes transparent et conducteurs. Il est défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne (T) dans le domaine du visible et la résistance carrée (r). Ce facteur s'exprimant en Ω^{-1} et il donne par l'équation suivante [20].

$$Q = T / r \dots \dots \dots (I.1)$$

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique c.-à-d. un bon facteur de mérite [18]. Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle clé dans le choix des TCO, tels que les stabilités thermique, chimique et mécanique, la préparation peu coûteux, la toxicité, ... etc [20].

I.4.3. Propriétés électriques et optiques des TCO :

Les TCOs sont des oxydes semi-conducteurs à large gap (E_g), et généralement sont caractérisés par leur conductivité et leur transmission. Il est convenu qu'un TCO pouvant être utilisé dans des dispositifs électroniques doit présenter une résistivité électrique supérieur à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et une transmission optique moyenne dépassant les 80% dans le domaine du visible [21]. Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO selon ces deux principales propriétés, un autre paramètre rentre en considération c'est le facteur de mérite. Ainsi, si l'absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, le facteur de mérite va avoir une forte valeur, or plus ce facteur de mérite est grande, meilleur est le TCO.

Le tableau I.1 résume les principaux matériaux TCOs avec leurs propriétés électriques et optiques.

TCO	Méthode du depot	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	T (%)	FTC ($10^{-3}\Omega^{-1}$)
ITO	Sputtering	$2.4 \cdot 10^{-4}$	12	95	40.4
	Spray	$8.0 \cdot 10^{-4}$	12.4	85	2.15
	Sol gel	$5.0 \cdot 10^{-3}$	12		
SnO ₂	Spray	$4.3 \cdot 10^{-3}$	-	97	1.45
	Sputtering	$6.1 \cdot 10^{-3}$	7.7	95	56.4
ZnO :Al	Spray	$8.0 \cdot 10^{-2}$	-	< 80	-
	PLD	$1.1 \cdot 10^{-4}$	14	93	-
	Sputtering	$7.2 \cdot 10^{-4}$	18.1	85	-

Tableau I.1 : Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes techniques de dépôt [21].

I.4.4. Applications des Oxydes transparent et conducteurs :

Ces TCO sont des matériaux très utilisés car beaucoup d'applications industrielles recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Parmi les applications des TCO, on peut citer [22] :

- Ecrans plats
- Fenêtres antigel
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer.

I.5. L'oxyde de (SnO₂) :

I.5.1. Propriétés de SnO₂:

a. Structure cristalline de SnO₂ :

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [23] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P4/mnm. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn⁴⁺, est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O²⁻, tandis que chaque O²⁻ est entouré par trois Sn⁴⁺ situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.

b. Propriétés électriques :

Pour, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.8 eV. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO₂ stœchiométrique) mais une fois dopé il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique). Le dopage est réalisé avec des atomes d'indium In (colonne III) et des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0,081nm pour In³⁺ et 0,074nm pour Zn²⁺) que les ions d'étain Sn⁴⁺ (0,071nm). Leur incorporation dans le réseau de SnO₂. Les place ainsi aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence V a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome d'indium. La résistivité de ce semiconducteur de type n ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmentent. La plus basse résistivité trouvée pour un monocristal d'ITO est $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Il faut distinguer les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et polycristallin. Les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO₂ déposées ont une structure polycristalline ayant un mécanisme de conduction plus complexe [24].

c. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV.

Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans

le domaine optique du visible

I.5.2. Applications du SnO₂ :

Le dioxyde d'étain est un conducteur transparent largement industrialisé, grâce à l'importance de ces propriétés physiques : La grande transmission optique, la forte réflectivité dans la région infrarouge ainsi que la faible résistivité électrique, caractère d'un semi-conducteur [25]. Ces dernières décennies ont décrit que l'oxyde d'étain est utilisé comme :

- matériau de base dans les batteries de lithium [26].
- électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques [27].
- réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats [28].
- composé de base pour les pigments (exemple SnO₂/V₂O₅ jaune, SnO₂/Sb₂O₅ bleu-gris, SnO₂/Cr₂O₃ rose) [29].
- surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [29-30].

➤ Piles au lithium:

Depuis longtemps un grand intérêt a été donné à SnO₂ pour ses capacités importantes, il a été qualifié depuis 1997 comme remplaçant du graphite potentiel à cause de la haute capacité spécifique, un faible coût. Le lithium est utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique. Aujourd'hui, les batteries lithium-ion sont omniprésentes et prédominent largement dans nos appareils électriques et électroniques mobiles. Cette batterie est constituée de deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide (contenant donc des ions mobiles). Lorsque la batterie est en charge, les ions lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, forçant ainsi une accumulation électrochimique accompagnée d'une différence de potentiel entre les deux électrodes. En situation de décharge, la batterie est connectée à un circuit extérieur, dans lequel un courant électrique - transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit extérieur - apparaît du fait de la différence de potentiel, tandis que les ions lithium retournent à la cathode via l'électrolyte (Voir Figure I .10). Ce courant électrique induit par la différence de potentiel disparaît avec celle-ci, et un nouveau cycle de chargement de la batterie est alors nécessaire.

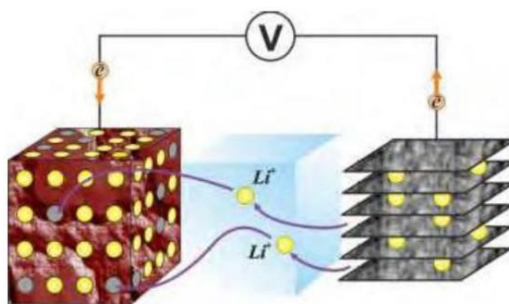


Figure I .11: Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion [31].

Les chercheurs ont travaillé vers l'association du lithium avec l'oxyde d'étain , sous forme de composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ [32].ou bien sous forme de multicouche Sn/LiO_2 [33].pour améliorer les performances de ces batteries en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l'électrode positive, l'électrolyte et sur l'électrode négative).

➤ **Capteurs de gaz:**

Le capteur est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique). Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus (Figure I .11). Un capteur de gaz est un système capable de réagir et de nous avertir de la présence d'un gaz, grâce à la modification d'une ou plusieurs de ces propriétés.

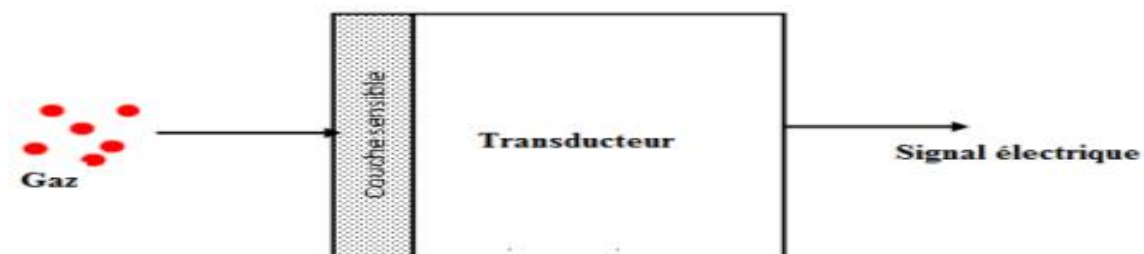


Figure I .12: Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz

Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les couches minces, leurs propriétés et les mécanismes de leur croissance. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces sont aussi présentées dans ce chapitre.

En fin de ce chapitre, une recherche sur l'intérêt technologique de SnO_2 et ces applications .

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

II.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les conditions expérimentales utilisés pour élaborer des couches minces à base d'oxyde d'étain (SnO_2) pur, dopées et co-dopées aux Cobalt et/ou Nickel pour différentes concentrations (1%Co, 3%Ni, 3%Ni :2%Co et 3%Ni :3%Co) et nous présentant également les différentes techniques de caractérisation de nos films élaborés telles que : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, le spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et les quatre pointes pour les propriétés électriques.

II.2. Partie élaboration

II.2.1. Préparation des solutions

Dans ce travail nous étudier l'influence de dopages (1% Nickel et 3% Cobalt) et co-dopages (3%Ni/2%Co ou 3%Ni/3%Co) sur les propriétés physiques des films à base de SnO_2 déposées par la technique Spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire. Pour cela, on a utilisé le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de masse 2.2 g comme matériau source de Sn que nous avons dissous dans l'eau distillé (le volume utilisé est 20 ml pour chaque dépôt) avec une concentration de 0.1 mol/litre. Pour le dopage en Nickel et en Cobalt on a utilisés les sources $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivement.

La qualité des films élaborés est basée sur les conditions de dépôts expérimentales choisis, ces dernières sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètres dedepot	Conditions de dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseurs	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CH_3OH $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Concentartion de la solution	0.1 mol/litre
Substrat	Verre ordinaire
Température de substrat	400°C
Temps de depot	10 min
Débit de la solution	1ml/min
Débit de l'air	2 bar
Distance porte substrat-atomiseur	17 cm

Tableau II.1 : Les conditions de dépôt expérimental.

II.2.2. Préparation des échantillons

La qualité de dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante. Pour cela, il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière sur la surface de notre substrat. Cette opération est indispensable à la bonne adhérence de dépôt sur notre substrat en verre ordinaire, et à son uniformité (épaisseur constante).

Dans cette étude nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurelles, optiques et électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Cette opération est faite juste avant chaque dépôt pour éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat dans des boîtes.

Après le nettoyage des substrats en verre ordinaire, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser des dépôts par la technique spray pyrolyse.

II.2.3. Technique de spray pyrolyse

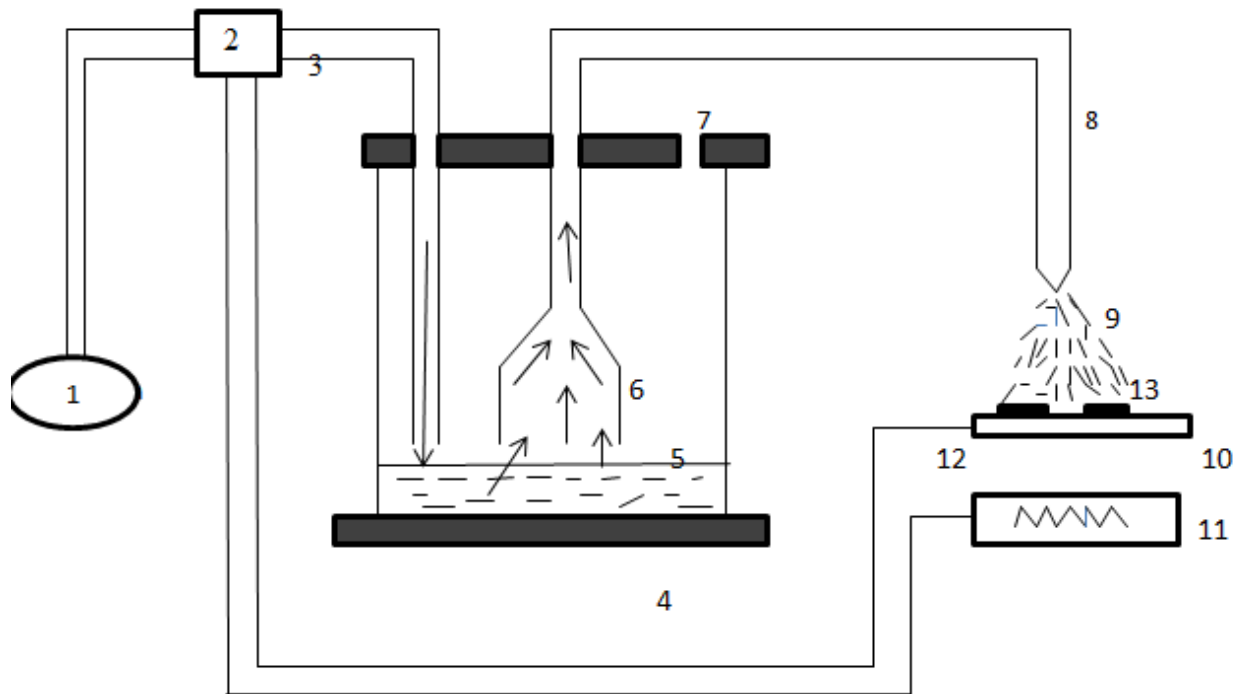
Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à l'élaboration de couches minces et épaisses.

- ✚ **"Spray"** est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ **"Pyrolyse"** vient de pyrolytique est indiqué le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

Parmi les avantages de cette technique, on peut citer :

- Une large gamme de précurseurs peut être sélectionnée, le composé doit être soluble dans le solvant peut donc être une solution d'atomisation.
- Rapidité et simplicité de mise en œuvre.
- Un moyen simple de fournir des précurseurs avec un spray.
- Excellentes couches de surface.
- Un bon contrôle de la composition chimique de la substance à obtenir

Le dispositif de dépôt expérimental utilisé dans notre travail est représenté dans la figure suivante :



- 1- Compresseur .
- 2- Boitier de contrôle.
- 3- Entré d'air.
- 4- Chambre porte solution.
- 5- La solution utilisée.
- 6- Collecteur.
- 7- Soupape de control de pression dans la chambre.
- 8- Bec (nozzle).
- 9- Le jet.
- 10- porte substrat.
- 11- Résistance.
- 12- Thermocouple.
- 13- Substrat en verre.

Figure II.1 : Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pyrolyse

Les principaux éléments du spray pyrolyse sont :

- ❖ **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 2 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ❖ **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- ❖ **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- ❖ **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- ❖ **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.
- ❖ **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide **d'un thermorégulateur** et **un thermocouple**.

II.2.3.a. Principe général du procédé Spray

La technique consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un atomiseur sous la pression d'un gaz. La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche [1]. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Le dépôt peut être réalisé à l'air libre ou dans une enceinte (sous vide). Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante (entre 250 et 600°C) pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme suivant résume la procédure de dépôt expérimentale utilisée pour déposer nos films :

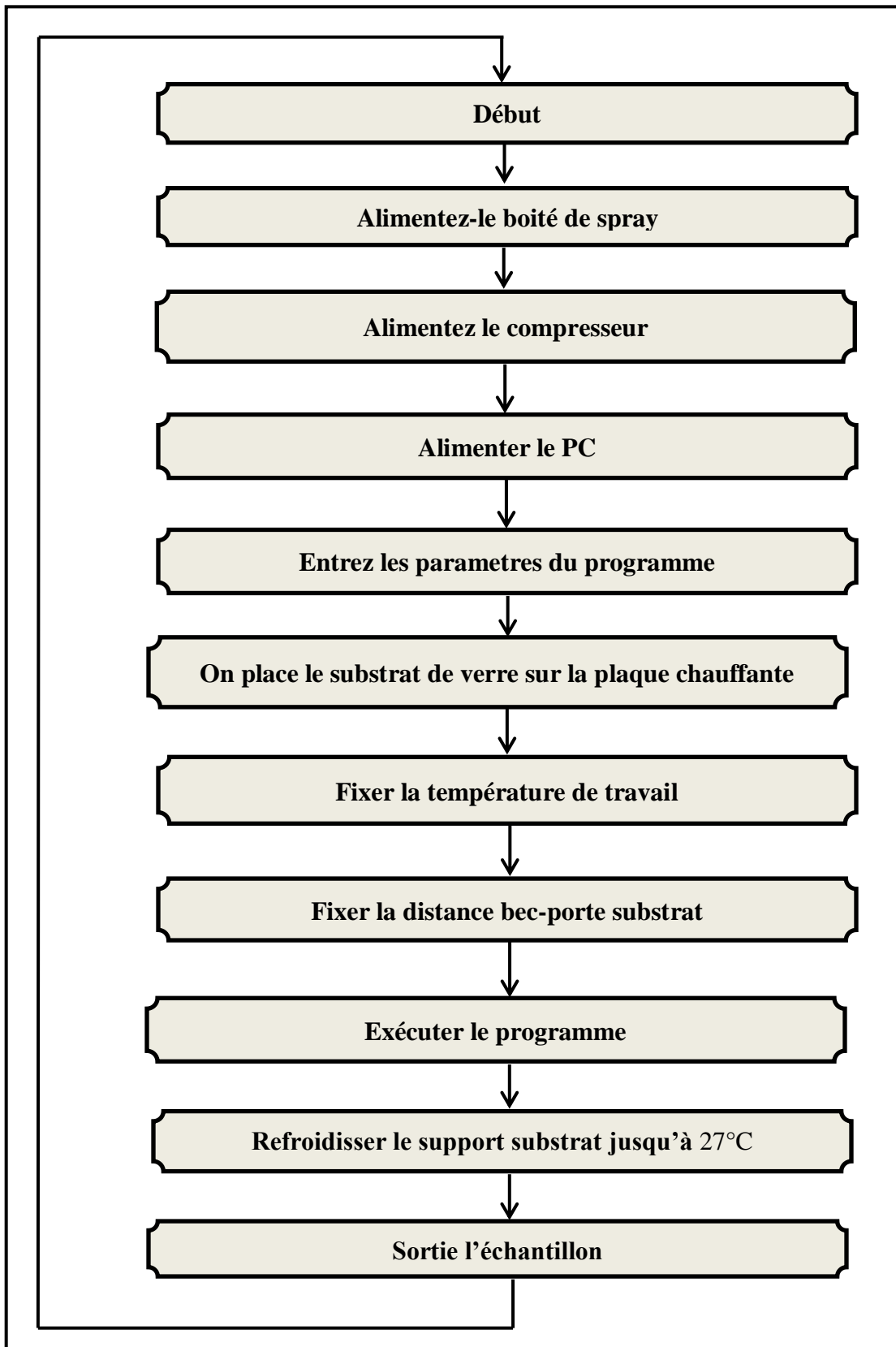


Figure II.2 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.3. Partie caractérisation

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.a. Diffraction de rayons X (DRX)

Nous avons utilisés un diffractomètre de poudre standard $\theta - 2\theta$ en géométrie classique de Bragg-Brentano (voir la figure III.3); c'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Le détecteur effectue un angle 2θ alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un angle θ .

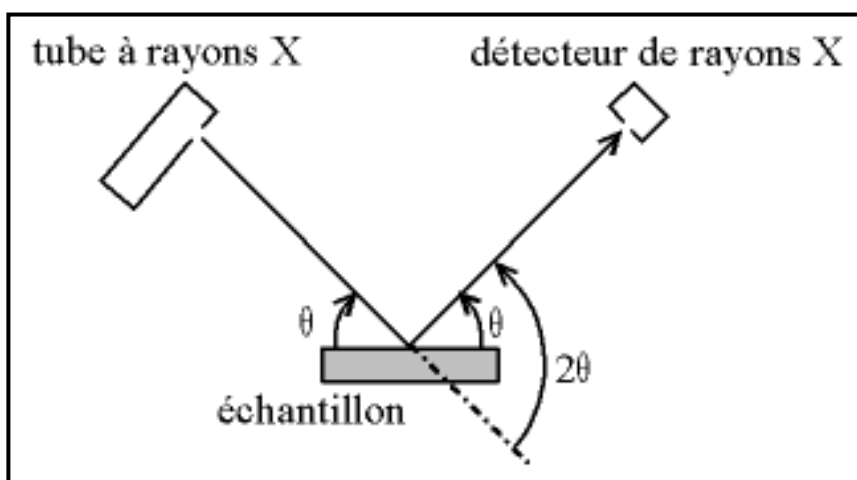


Figure II.3 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon ($\theta-2\theta$) ou pour le tube à rayons X ($\theta-\theta$). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» comme indiqué dans la figure II.4, puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



FigureII.4 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8[2].

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde égal à $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg tel que[3] :

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

d_{hkl} : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ correspondant à la raies $K\alpha$ du cuivre).

n : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ : L'angle de diffraction

b. Détermination de la taille des grains

La taille des cristallites des différents échantillons, a été déterminée par la relation de Scherrer suivante [4].

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (II.2)$$

Où : D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

II.3.2. Caractérisation optique

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...). pour cela nous avons utilisé un spectromètre UV- Visible de type 3101PC- SHIMADZU (c'est une spectrométrie à double faisceau l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de zinc + verre)) et dont la gamme spectrale s'étend de l'ultraviolet ($\lambda = 190$ nm) au proche de l' infrarouge ($\lambda = 3200$ nm) ; les spectres obtenus montrent une variation de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) pour différents échantillons.

II.3.2.a. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électronique(s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde[5].

Il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction .

II.3.2.b. Les spectres de transmittance

Dans cette partie nous allons définir le coefficient de transmittance optique et en donner sa signification physique, ensuite nous discuterons la méthode de détermination du gap optique E_g du matériau

Le coefficient de transmission (α), ou transmittance (T) est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure suivante.

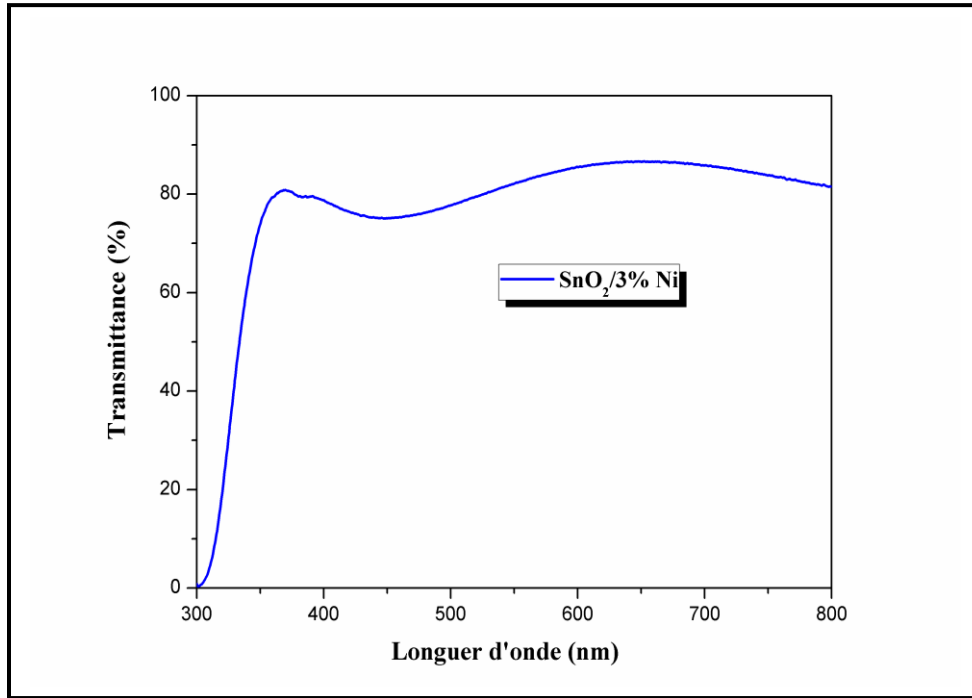


Figure II.5 : Spectre de transmittance de film à base de SnO₂ dopé 3%Ni en fonction de la longueur d'onde.

a. Le coefficient d'absorption

En utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer pour calculer le coefficient d'absorption (α) du matériau à partir du spectre de transmission d'une couche.

La loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [6] :

$$T = \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots (II.3)$$

Où d est l'épaisseur du revêtement,

(T) la transmittance en (%) et α est le coefficient d'absorption en (cm⁻¹) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [6].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (II.4)$$

Il est à noter que ce calcul signifie que (1-T) est l'absorption de la couche, tandis qu'une partie de la lumière incidente n'est pas absorbée ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est moins valable car plus la couche est fine. Il faut donc être très prudent si l'on veut comparer α à des épaisseurs de couche très différentes.

b. La largeur de la bande interdite (le gap optique)

Pour un gap direct tel que le gap SnO_2 , α est exprimé en fonction du gap (E_g) pour l'équation suivant :

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (II.5)$$

K : constant.

E_g (eV) : gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

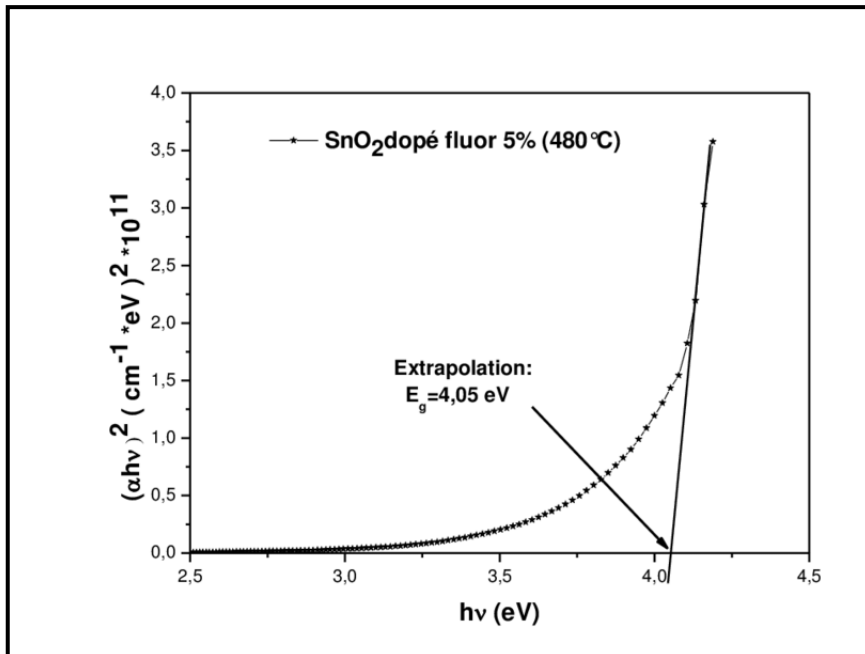


Figure II.6 :Détermination du gap optique des couches minces d'oxyde d'étain dope fluor déposée sur substrat de verre à $T_s = 480\text{ °C}$ pendant 1.5 min[7].

c. Energie d'Urbach (désordre)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbache (E_U ou E_{00}) ou désordre. L'énergie d'Urbach reflète l'état du désordre dans le matériau, elle est liée au coefficient d'absorption par l'expression suivante [8]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (II.6)$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots (II.7)$$

Où :

- α_0 est une constante.
- E_{00} : Energie d'Urbach.

Le tracé de $(\ln \alpha)$ en fonction de $h\nu$ peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} . La pente logarithmique $1/E_U$, dans la région de forte absorption (3eV, 4eV), permet d'évaluer le désordre du film E_U (l'inverse de cette pente), comme le montre la figure suivante

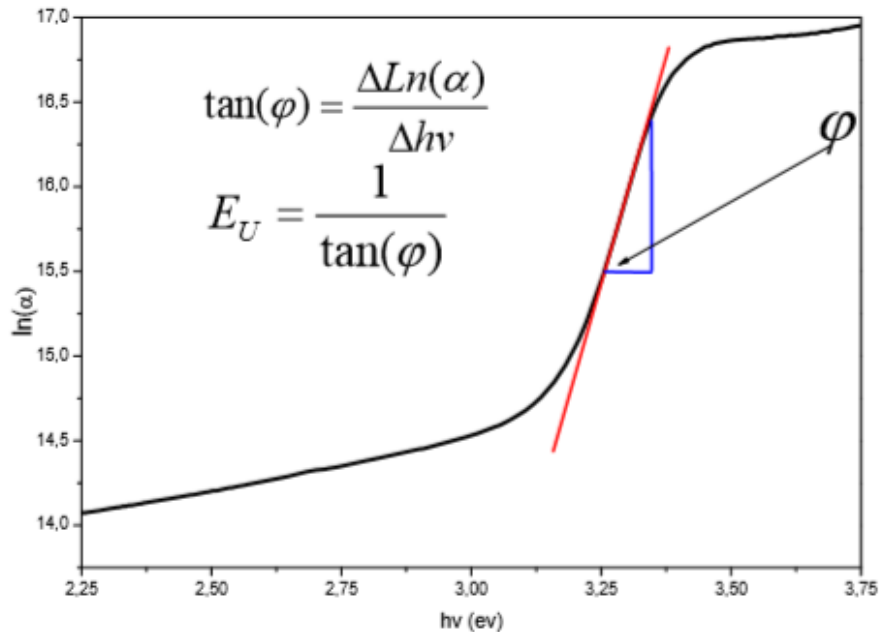


Figure II.7 :Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

II.3.3. Caractérisation électriques

La conductivité électrique de nos films est mesurée rapidement par une méthode simple, efficace et non destructive c'est la méthode des quatre pointes.

II.3.3.a. Mesure par quatre pointes

La méthode des 4 pointes sert à déduire la résistivité à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [9].

La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (voir la figure II.8). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures, la tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très

supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e. $e \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne par :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (II.8)$$

Avec :

ρ : la résistivité de la couche et d l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$.

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I}\right) d = R_s \times d \times 4.54 \dots\dots\dots (II.9)$$

$$\rho = 4.54 \times d \times R_s \dots\dots\dots (II.10)$$

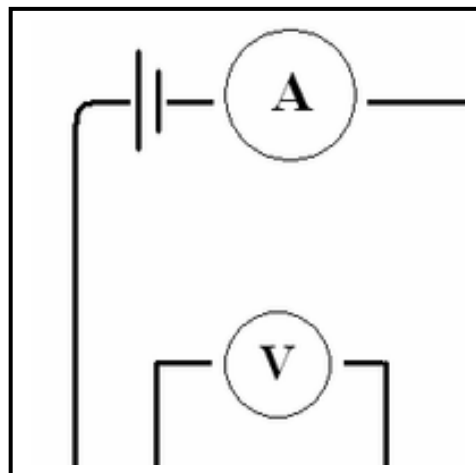


Figure II.8: Schéma d'un dispositif quatre pointes.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les étapes expérimentales concernant l'élaboration de nos films à base de SnO₂, les solutions et les conditions de dépôt, les critères de choix de la méthode de dépôt par spray pyrolyse.

De plus, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail à savoir : DRX, UV visible et les quatre pointes, afin de déterminer les différents paramètres structuraux, optiques et électriques de nos films élaborés.

Chapitre III : résultats et discussions

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces à base de SnO₂ dopé et non dopé déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats de verre ordinaire. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, et la taille des cristallites. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, l'énergie d'urbach, l'indice de réfraction et la porosité. Enfin, la technique de quatre pointes pour la conductivité électrique. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage (1% Cobalt et 3% Nickel) et co-dopage (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co) sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films SnO₂.

III.2. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance (V_d) des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante:

$$V_d = d/t \dots\dots\dots(III.1)$$

Où d: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

Echantillon	Epaisseur, (nm)	Vitesse de croissance, (nm/min)
SnO ₂ pur	302.125	30.212
SnO ₂ /3% Ni	301.465	30.146
SnO ₂ /1% Co	303.395	30.339
SnO ₂ /3% Ni/2% Co	304.856	30.485
SnO ₂ /3% Ni/3% Co	324.314	32.431

Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films SnO₂ en fonction de pourcentages de dopages et co-dopages (0%, 3% Ni, 1% Co, 3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co).

Sur le tableau III.1 nous avons rapporté, pour deux dopants Cobalt (Co) et Nickel (Ni), la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance en fonction du pourcentage de dopage. D'après le tableau précédant on remarque que les valeurs de l'épaisseur sont dans la gamme 301.465-324.314 nm, d'une part. D'autre part, on constate aussi que la vitesse de croissances variée entre 30.146 nm/min et 32.431 nm/min. Donc on peut conclure que la vitesse de croissance (épaisseur) est très sensible à la

concentration et à la nature du dopant. La différence entre le comportement des solutions utilisées est due à celle de l'enthalpie de dissociation et la nature chimique de chaque précurseur.

III.3. Caractérisation structurale

III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X

La structure cristalline des couches minces de SnO₂ dopées (%Co et %Ni) et co-dopées (%Co%Ni) a été étudiée par diffraction des rayons X, les diagrammes de diffraction X de nos échantillons sont illustrés sur la figure III.1.

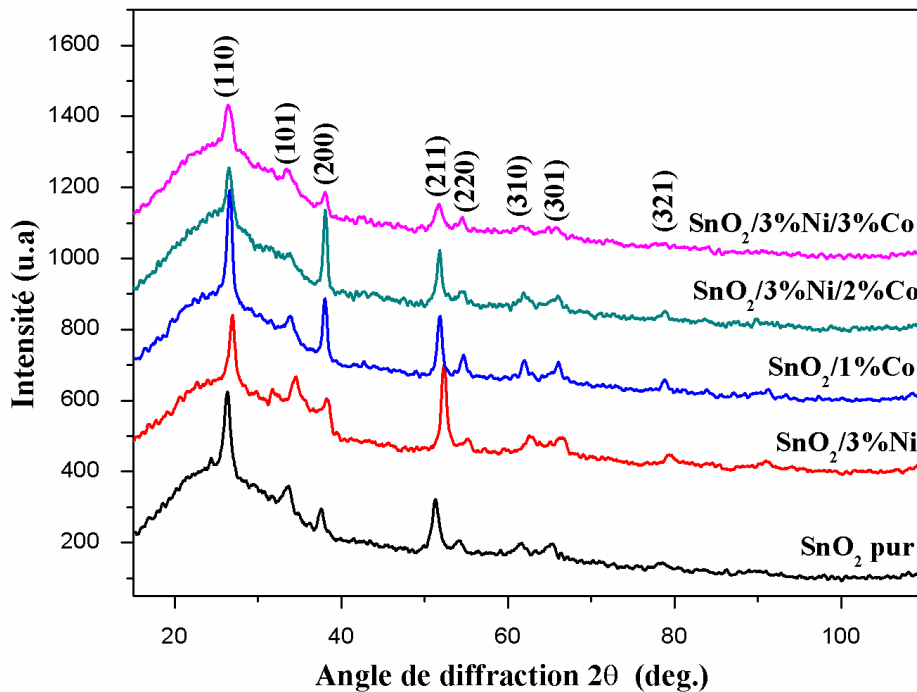


Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des films SnO₂ pur, SnO₂/3% Ni, SnO₂/1% Co, SnO₂/3% Ni/2% Co et SnO₂/3% Ni/3% Co.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films SnO₂ comprennent plusieurs pics qui sont communs pour tous les échantillons avec différents dopages et co-dopages. L'orientation préférentielle correspondant à $2\theta = 26.37^\circ$ est attribuée au plan (110) du SnO₂ tétragonal, et des pics moins intenses qui sont attribuées aux directions (101), (200), (211), (220), (310), (301) et (321). Ces résultats comparés aux fichiers références JCPD (fiche N° 41-1445) [1] [2] [3], sont permis de confirmer que la structure des films de SnO₂ dopés Cobalt ou Nickel et co-dopés Cobalt/Nickel est de type cassitérite (rutile tétragonale) pour toutes les dépôts. De plus, on remarque aussi il n'y a aucune trace d'un pic de la phase impureté provenant des dopants tels que Co ou Ni ou de leurs oxydes. Autrement dit, les données expérimentales montrent que l'intensité du pic le plus intense (110) est affectée par la quantité de dopage et le co-dopage. Les résultats trouvés sont en bon accord avec la littérature [4].

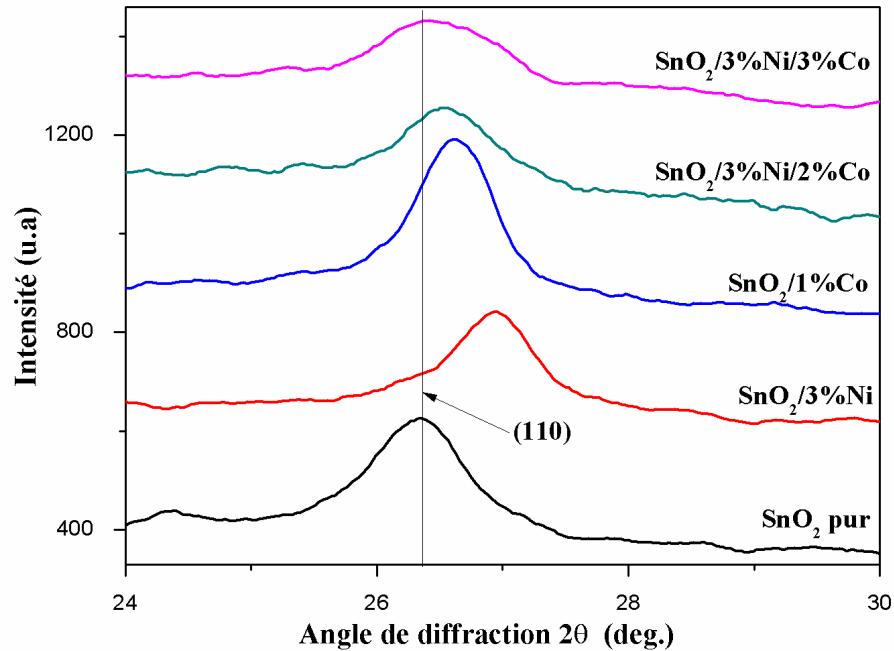


Figure III.2 : Position de pic (110) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films SnO₂ pur, SnO₂/3% Ni, SnO₂/1% Co, SnO₂//3% Ni/2% Co et SnO₂//3% Ni/3% Co.

La figure III.2 montre un zoom du pic (110) de nos films. On remarque d'après la figure III.2, un décalage du pic vers des angles plus élevés est observé pour les films SnO₂ pur (26.37°) par rapport aux films dopés (SnO₂/3% Ni et SnO₂/1% Co d'un décalage de 26.94° et 26.62°, respectivement) et co-dopés (SnO₂/3% Ni/2% Co et SnO₂/3% Ni/3% Co d'un décalage 26.53° et 26.43°, respectivement). Il est bien connu qu'une différence dans les rayons ioniques de Co⁺² (0.58 Å), Ni⁺² (0.69 Å) et Sn⁺⁴ (0.71 Å) provoque des déformations dans le réseau [5][6]. Par conséquent, le décalage vers les angles plus élevés peut être attribué à une modification dans les paramètres du réseau [7].

L'analyse de raie (110) de nos couches élaborées a permis d'estimer la taille des cristallites, calculées en utilisant la formule de Debye Scherrer [8] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(III.2)$$

D est la taille des cristallites (Å), λ la longueur d'onde du faisceau (0.15406 nm pour Cu Kα), β la largeur à mi-hauteur du pic FWHM (mesurée en 2θ radians) et θ est l'angle de diffraction du pic. L'évolution de la taille des cristallites en fonction des pourcentages de dopages et co-dopages est reportée dans le tableau suivant :

Echantillon	FWHM	La taille des cristallites, (nm)
SnO ₂ pur	0.7513	13.4326
SnO ₂ /3% Ni	0.66601	18.5223
SnO ₂ /1% Co	0.60795	17.8381
SnO ₂ /3% Ni/2% Co	0.73562	13.9870
SnO ₂ /3% Ni/3% Co	0.93016	10.6766

Tableau III.2 : La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) du pic (110) et des tailles des cristallites en fonction du dopage (3%Ni et 1%Co) et co-dopage (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co) pour les couches minces du SnO₂.

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (tableau III.3) et la formule de Scherrer, on a obtenu les valeurs des tailles des cristallites illustrées dans le tableau III.3 pour nos films. D'après le tableau III.3, on remarque que la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. D'après la littérature [9][10][11], ce phénomène similaire a déjà été observé par d'autres chercheurs. De plus, on constate aussi une croissance de la taille des cristallites du film SnO₂ dopés Ni et Co (18.5223 nm et 17.8381 nm, respectivement) par rapport au SnO₂ non dopé (13.4326 nm). Ce comportement est peut-être dû à l'amélioration de la structure. Autrement dit, on remarque aussi une diminution dans la valeur de la taille des cristallites avec les co-dopages (SnO₂/3% Ni/2% Co ou SnO₂/3% Ni/3% Co) est du probablement à l'augmentation des joint de grain. Le même résultat a été observé par S. Mehaj et al. [7], en étudiant des films SnO₂ co-dopés %Fe/%Co déposés par la méthode gel-citrate. De plus, suivant les travaux de W. Ben Soltan et al. [12], la diminution dans la taille des cristallites en fonction de co-dopage peut être attribué à l'augmentation de la densité des centres de nucléation ce qui entraîne la formation de plus petites cristallites. Autrement dit, on constate pour le film dopé 3%Ni on a une grande valeur de la tailles de cristallites (18.5223 nm) par rapport aux autres films élaborés. Donc on peut dire que le film dopé à 3%Ni présente une meilleure cristallinité par rapport aux autres films élaborés.

III.4. Caractérisation optiques

Les spectres de transmission des films de SnO₂ dopés et co-dopés ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre UV-Vis-NIR qui couvre une gamme de longueurs d'ondes entre 300 et 1600 nm.

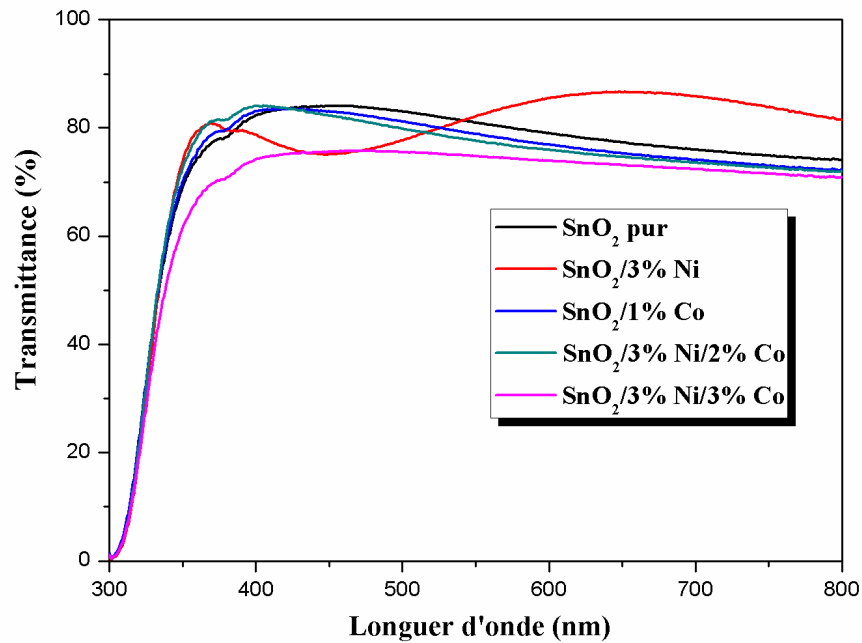


Figure III.3 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO₂ pour différents taux de dopage de Ni et Co.

La figure II.3 présente les spectres de transmission optique des couches minces de SnO₂ pour en fonction de la longueur d'onde pour différents taux de dopage de Ni et Co et co-dopage (Co/Ni). D'après la figure III.3, on constate que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 78.30% (tableau III.4). De plus on observe aussi la présence d'une frange d'interférence pour le film dopé 3%Ni avec une grande valeur de la transmittance de 85.65% par rapport aux autre films déposés.

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 600 \text{ nm}$, (%)	Epaisseur, (nm)
SnO ₂ pur	78.91	302.125
SnO ₂ /3% Ni	85.65	301.465
SnO ₂ /1% Co	77.12	303.395
SnO ₂ /3% Ni/2% Co	75.82	304.856
SnO ₂ /3% Ni/3% Co	74.03	324.314

Tableau III.3 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de ZnO non dopé et dopé (3% Ni et 3% Co) et co-dopé (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co).

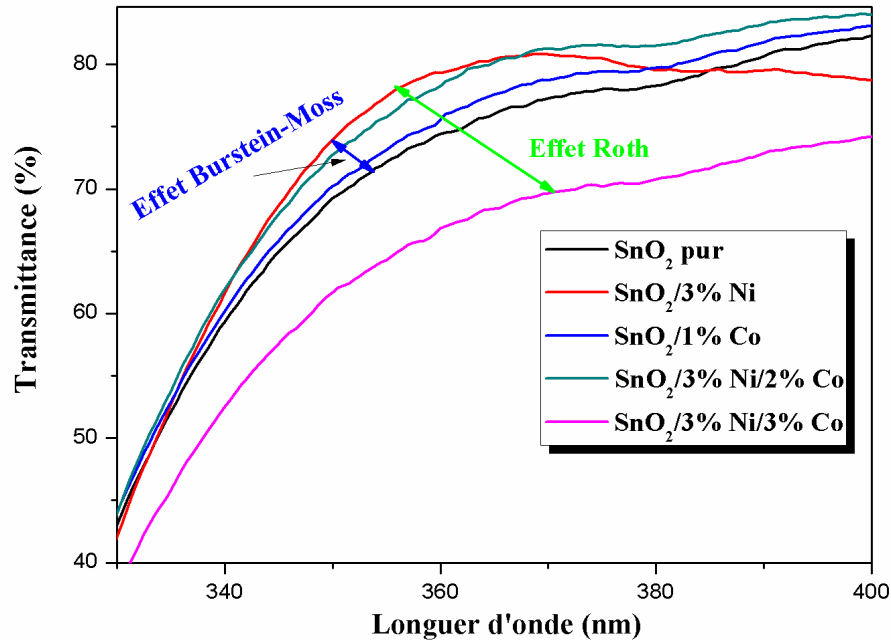


Figure III.4 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda = 400$ nm de nos films.

Pour mieux voir l'effet de dopages et co-dopages sur le comportement des films de SnO₂ nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV pour les longueurs ≤ 400 nm comme le montre l'insert de la figure III.4. Pour longueur d'onde égale à 400 nm, on constate que les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les courts longueurs d'onde est observé pour des films SnO₂ pur avec dopage 3% Ni et le même comportement pour les films de SnO₂ pur et co-dopage 3%Ni/2%Co, ce shift se traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [13] [14] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Toujours à partir de la même figure, on observe aussi l'effet inverse, un shift vers les grandes longueurs d'onde pour le co-dopage lorsque le taux de pourcentage sera égaux entre le Cobalt et le Nickel dans les films SnO₂ pour le film dopé 1%Co, et le même comportement pour le co-dopage avec l'addition de Co dans le film dopé Ni, ce shift se traduit l'effet Roth [13] [14]. Donc on peut conclure que le dopage en Ni améliore la transmittance de SnO₂ pur, ceci peut être utilisé comme une électrode transparent dans les cellules solaire.

a. Détermination d'énergie de Gap optique E_g

La valeur de gap optique de nos films à base de SnO₂ pur et dopés (Ni ou Co) et co-dopés (%Ni :%Co) est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des couches minces élaborées. Pour cela, nous avons déduit le gap optique (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc détaillées dans le chapitre II. La valeur E_g est déterminée en traçant (ahv)² en fonction (hv) et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ((ahv)² = 0) (voir le tableau III.5).

Echantillon	Gap optique, (eV)
SnO ₂ pur	3.856
SnO ₂ /3% Ni	3.886
SnO ₂ /1% Co	3.849
SnO ₂ /3% Ni/2% Co	3.850
SnO ₂ /3% Ni/3% Co	3.827

Tableau III.4 : Valeurs de gap optique (E_g) des couches minces à base de SnO₂ en fonction de dopages et co-dopages.

D'après le tableau III.5 on constate les valeurs de E_g obtenus dans la gamme de 3.827 -3.886 eV pour nos films. Cette variation du gap optique de nos couches minces est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [5] [13]. De plus, suivant le tableau III.5 on remarque aussi que E_g des films dopé Nickel se déplace vers les hautes énergies (Blue shift) qui traduit l'effet Burstein-Moss par rapport à celui du SnO₂ pur et prend une valeur maximale (E_g= 3.886 eV). Cependant, pour le film dopé Cobalt et co-dopés (SnO₂/3% Ni/2% Co et SnO₂/3% Ni/2% Co) on observe une diminution de gap optique par rapport à SnO₂ pur qui traduit par un déplacement vers les faibles énergies (Rouge shift), ce shift se traduit l'effet Roth. Donc on peut conclure que le Nickel augmente le gap optique par contre l'addition du Cobalt diminue le gap optique.

En général, les spectres de transmittance des semi-conducteurs sont largement changés par les dopants. Ce changement de la bande interdite d'énergie peut s'expliquer par deux phénomènes contradictoires

- ✚ Le premier phénomène est appelé le décalage Burstein-Moss: le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui provoque le niveau de Fermi de se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite avec la concentration de dopage.

- ✚ La diminution d'énergie du gap est aperçue lors de l'insertion de Cobalt dans la matrice du SnO₂, ceci peut être dû au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice du SnO₂.

b. Energie d'Urbach (désordre)

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_{00}) des couches minces de SnO₂ non dopé et dopés (Ni et Co) et co-dopés (Ni:Co) sont regroupés dans le tableau III.6.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
SnO ₂ pur	295
SnO ₂ /3% Ni	291
SnO ₂ /1% Co	292
SnO ₂ /3% Ni/2% Co	288
SnO ₂ /3% Ni/3% Co	287

Tableau III.5: Valeurs de désordre (E_{00}) des couches minces à base de SnO₂ en fonction de dopages et co-dopages.

L'énergie d'Urbach est variée avec le taux de concentration du dopages (3%Ni ou 1%Co) et le co-dopages (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co) et montre une valeur minimale de 287 meV pour le co-dopage 3% Ni/3% Co par rapport aux autres films élaborés et des valeurs maximales pour les autres concentrations (SnO₂ pur, dopé 3%Ni, dopé 1% Co et co-dopé 3% Ni/2% Co). De plus, on constate aussi une diminution de E_{00} en fonction de dopages et co-dopages par rapport le SnO₂ pur. Ce comportement est du probablement à la faible densité de défauts de structure caractérisés par une faible énergie d'Urbach dans le réseau de films [13]. Par conséquent, l'évolution de l'énergie d'Urbach est contrôlé par la variation du gap optique (par exemple, lorsque le désordre devient trop important les queues peuvent se franchir, voir la figure III.5). Cette résultat est en bon accord avec Qi et al. [15].

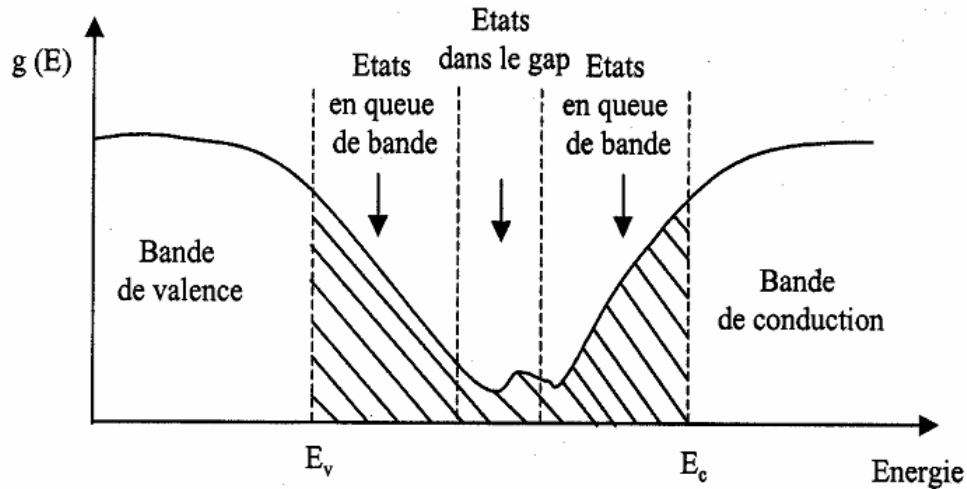


Figure III.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [16].

c- Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétérostructures de lasers, des dispositifs opto-électroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les films SnO₂ non dopé, dopés (1%Co ou 3%Ni) et co-dopés (3%Ni:2%Co ou 3%Ni:3%Co), on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [17] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \dots \dots \dots (III.3)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV [17], respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.7.

Echantillon	Indice de réfraction	Gap optique, (eV)
SnO ₂ pur	2.124	3.856
SnO ₂ /3% Ni	2.117	3.886
SnO ₂ /1% Co	2.125	3.849
SnO ₂ /3% Ni/2% Co	2.125	3.850
SnO ₂ /3% Ni/3% Co	2.131	3.827

Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique des films SnO₂ pur, dopés (Cobalt ou Nickel) et co-dopés (Ni:Co) pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.7 on remarque une diminution de l'indice de réfraction en fonction de dopage 3%Ni par rapport au SnO₂ non dopé, d'une part. D'autre part, on observe aussi une augmentation de l'indice de réfraction du film dopé 1% Co et co-dopages (SnO₂/3% Ni/2% Co ou SnO₂/3% Ni/3% Co) par rapport ZnO pur. Les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.117 et

2.131, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite (E_g), on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite ($\text{SnO}_2/3\% \text{ Ni}/3\% \text{ Co}$) a une plus grande valeur de l'indice de réfraction. Donc on peut conclure que l'évolution de l'indice de réfraction est inversement proportionnelle au gap optique.

d-Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [17] :

$$\rho(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} * \frac{N^2 + 2}{N^2 - 2}\right) * 100 \dots \dots \dots (III.4)$$

Où $N = 2$ [Allag Abdlekrim], les valeurs de porosité calculées des films minces en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.8.

Echantillon	Porosité, (%)	Indice de refraction
SnO_2 pur	7.853	2.124
$\text{SnO}_2/3\% \text{ Ni}$	7.431	2.117
$\text{SnO}_2/1\% \text{ Co}$	7.913	2.125
$\text{SnO}_2/3\% \text{ Ni}/2\% \text{ Co}$	7.913	2.125
$\text{SnO}_2/3\% \text{ Ni}/3\% \text{ Co}$	8.273	2.131

Tableau III.7 : Les valeurs de la porosité des films SnO_2 pur, dopés (Cobalt ou Nickel) et co-dopés (Ni:Co) pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.8 on remarque une diminution de la porosité de 7.853% jusqu'à 7.431% pour le film SnO_2 pur et dopé 3% Ni, est due probablement à la diminution des indices de réfractons. De plus, on constate aussi une augmentation de la porosité avec le dopage 1% Co et les co-dopages (3%Ni/2%Co et 3%Ni/3%Co) par rapport au SnO_2 non dopé. Donc, on peut conclure que le Cobalt favorise la création des pores qui peut être utilisé comme une couche sensible pour les capteurs de gaz [18][19].

III.5. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de SnO₂ non dopé, dopés (Cobalt, Nickel) et co-dopés (%Ni/%Co) pour différents pourcentages, ont été caractérisées par la technique de quatre pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.

Echantillon	Conductivité, ($\Omega.cm$) ⁻¹
SnO ₂ pur	1.44
SnO ₂ /3% Ni	0.221
SnO ₂ /1% Co	106.323
SnO ₂ /3% Ni/2% Co	449.356
SnO ₂ /3% Ni/3% Co	317.879

Tableau III.8 : Variation de la résistivité et la conductivité des films SnO₂ non dopé, dopés (Cobalt, Nickel) et co-dopés (%Ni/%Co) pour différents pourcentages.

Les valeurs de la résistivité et la conductivité des films sont regroupés dans le tableau III.8. D'après le tableau III.8, on observe que la conductivité augmente de 1.44 ($\Omega.cm$)⁻¹ à 449.356 ($\Omega.cm$)⁻¹ avec le pourcentage de dopage 1%Co et les co-dopages (3%Ni/2%Co ou 3%Ni/3%Co) par rapport au SnO₂ pur. Cela indique l'amélioration de la propriété électrique par l'ajoute de Cobalt comme dopant dans le réseau de SnO₂ pur ou co-dopés (%Ni :%Co) en raison de l'augmentation de la mobilité de la charge. Cette observation est en bon accord avec les résultats obtenus par L. Soussi et al. [20]. Toujours sur le même tableau on remarque aussi de la conductivité décroît de 1.44 ($\Omega.cm$)⁻¹ à 0.221 ($\Omega.cm$)⁻¹ avec le pourcentage de dopage 3%Ni. La diminution de la conductivité électrique pour les films de SnO₂ dopés au Ni peut être due à la présence de certains défauts cristallins.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux trouvés à base des couches de SnO₂ pur, dopées (1% Nickel ou 3% Cobalt) et co-dopées (3%Ni:2%Co ou 3%Ni:3%Co) élaborées par la technique spray pyrolyse, après nous avons caractérisés ces films sur le plan structural, optique et électrique. L'analyse par DRX a confirmé que la structure des couches minces à base de SnO₂ pur, dopées et co-dopées déposées est de type cassitérite (rutile tétragonale) avec une orientation préférentielle (110). La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer, cette dernière montre une croissance de la taille des cristallites du film SnO₂ dopés Ni et Co par rapport au SnO₂ pur avec une diminution pour les films co-dopages par rapport les couches minces dopées. De plus, la couche dopée à 3%Ni présente la taille des cristallites la plus grande (18.5223 nm) présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres films élaborés. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que toutes les couches ont une grande transparence avec une

valeur moyenne autour de 78.30%. De plus, le film dopé 3%Ni montre une grande valeur de la transmittance égale à 85.65% avec la présence des franges d'interférence par rapport aux autres films élaborés. La caractérisation électrique montre que le co-dopage améliore la conductivité électrique (de $449.356(\Omega.cm)^{-1}$ pour le film $SnO_2/3\% Ni/2\% Co$ par rapport au SnO_2 pur $1.44 (\Omega.cm)^{-1}$).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire de Master on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de semi-conducteur de type oxyde métallique : l'Oxyde d'Etain (SnO_2) pur, dopées Nickel (3%Ni) ou Cobalt (1%Co) et co-dopées (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co) sur des substrats en verre ordinaire par la technique spray pyrolyse. L'objectif était étudier l'influence du dopage sur co-dopage sur les propriétés physiques qui en résultent : structurales, optique et électriques de nos films.

Dans cette étude, on a préparées nos films à base de SnO_2 à partir de chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: comme précurseur de l'étain), le Nickel à partir de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le Cobalt à partir $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, un temps de dépôt égal à 10 min, une distance Bec (atomiseur)-portesubstrat fixée à 17 cm et une molarité de la solution = 0.1 mol/litre. Les taux de dopage et co-dopage variées dans ce travail sont : 1% Cobalt et 3% Nickel et 3% Nickel/3% Cobalt et 3% Nickel/3% Cobalt, respectivement.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos films : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et la méthode des quatre pointes pour les propriétés électriques.

- ✚ L'analyse par les rayons X des couches minces de SnO_2 non dopée, dopées Ni ou Co et co-dopées %Co/%Ni montre que tous les films élaborés sont polycristallines d'une structure cassitérite (rutile tétragonale) avec une orientation préférentielle (110). De plus, une augmentation dans les valeurs de la taille des cristallites du film SnO_2 dopés 3%Ni (18.5223 nm) et 1%Co (17.8381 nm) par rapport au SnO_2 pur (13.4326 nm) avec une diminution pour les films co-dopages (13.9870 nm pour 3% Ni/2% Co et 10.6766 nm pour 3% Ni/2% Co) et par rapport les couches minces dopées. Donc on peut conclure que l'échantillon dopée à 3%Ni présente la meilleure cristallinité (18.5223 nm) par rapport aux autres films élaborés.
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre que la transmittance des films élaborés varie entre 74.03 et 85.65%. De plus, le film dopé 3%Ni présente la grande valeur de la transmittance (85.65%) avec la présence des franges d'interférence par rapport aux autres films élaborés. Les valeurs du gap optique obtenu de nos films sont dans la gamme de 3.827 - 3.886 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont fortement liées au gap optique.
- ✚ L'analyse électrique montre que la conductivité augmente de 1.44 (SnO_2 pur) à $106.323 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ avec le dopage 1%Co et diminue à $0.221 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour le taux de dopage de 3%Ni. De plus, une croissance dans la valeur de la conductivité pour les films co-dopages 3%Ni/2%Co ($449.356 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) et 3%Ni/3%Co ($317.879 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) par rapport aux autres films élaborés. Ce résultat confirme que l'ajoute du Co avec le Ni au SnO_2 améliore la conductivité des films déposés.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour une meilleur transmittance pour le dopage 3%Ni et concernant la conductivité électrique pour l'échantillon de co-dopage 3%Ni/2%Co. Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques des films élaborés on peut étudier l'effet des conditions d'élaboration (pourcentage de dopant, temps de dépôt, température de dépôt, technique d'élaboration,...).

Références bibliographiques

- [1] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, IEEE Xplore Publication, ISBN: 978-1-7281-0112-5, (2019), pp. 01-04.
- [2] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi and M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, [Journal of Nano- and Electronic Physics](#), Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 6001-1 – 6001-5.
- [3] Naoual Houaidji, Mejda Ajili, Baghdadi Chouial, Najoua Turki Kamoun, “First investigation of structural and optoelectronic properties of F and Ni co-doped SnO₂ sprayed thin films”, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 208 (2020) 164026.
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Effect of Fluorine Doping on the Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications”, 1^{ère} Conférence Nationale sur la Transition Energétique en Algérie, 08 – 09 Mars 2020, M’sila – Algérie.
- [5] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Badreddine Bouchouachi, Abdelhalim Larbi, “Elaboration and characterization of SnO₂/Ni thin films grown by spray pyrolysis”, The 5TH International Conference on Advances in Mechanical Engineering, 17 – 19 December 2019, Istanbul – Turkey.
- [6] M. Gaidi, A. Hajjaji, R. Smirani, B. Bessais, M.A. El Khakani, “Structure and photoluminescence of ultrathin films of SnO₂ nanoparticles synthesized by means of pulsed laser deposition”, *Journal of Applied Physics* 108 (2010) 063537.
- [7] T. Kawabe, K. Tabata, E. Suzuki, Y. Yamaguchi, Y. Nagasawa, “Electronic states of chemisorbed oxygen species and their mutually related studies on SnO₂ thin film”, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 4239–4244.
- [8] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [9] Mr. Hafri salim. Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d’Oran (2015).
- [10] noua bouhssira. Le diplôme de doctorat élaboration des films minces d’oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Université Constantine (2013)
- [11] <https://www.researchgate.net/>
- [12] <http://bib.univ-oeb.dz/>
- [13] K. L. CHOPRA. ‘Thin films phenomena’, Ed. McGraw-Hill Company London (1975).
- [14] J. J. BESSOT ‘ Dépôts par pulvérisation cathodique’ Techn. Ing. M 1 657 (1985).
- [15] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/.chap8c.htm>.

- [16] S.Abed, thèse de magister, Université de Constantine (2005).nanométriques de semi-conducteurs, mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 2007.000000.
- [17] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288–L 290.
- [18]C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953 8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [19] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a,148, 485 (1995) .
- [20] B.Nacer, Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [21] B.Fatima Zohra , caractérisation et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables, mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, 2015.
- [22] M.kahina, Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche, mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2009.
- [23] S.F. Ahmed, P.K. Ghosh, S. Khan, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Appl. Phys. A 86 (2007) 139.
- [24] M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, Japan. J. Appl. Phys., 4, 195202, (1965).
- [25] E. Dien, J.M. Laurent et A. Smith, J.European Ceramic Soc, Vol. 19, pp. 787, 1999.
- [26] Qi-Hui Wu, Jie Song, Junyong Kang, Quan-Feng Dong, Sun-Tao Wu, and Shi-Gang Sun, materials letters (2007).
- [27] P.M. Gorley, V.V. Khomyak, S.V. Bilichuk, I.G. Orletsky, P.P. Horley, V.O. Grechko, Materials Science and Engineering B 118 (2005) 160–163
- [28] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 1, (2003), 45 – 54
- [29] Nicolat Sergent, These de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2003) .
- [30] Bong Ki Min and Soon Don Choi, Sensors and actuators B 108, (2005) pp 125- 129.
- [31] Benjamin Laforge, These de Doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine École des Mines de Nancy (2006) .
- [32] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan et R. Karthikeyan, Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.

[33] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun et K. Yun, Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.

Chapitre II

[1] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara, Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*3 (1998) 2.

[2] <http://propes.ufabc.edu.br/>.

[3] : [www.culture.gouv.fr/culture/conservation/ fr/methodes/diffra_x.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/diffra_x.htm)

[4] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, "Raman effect in zinc oxide," *Phys. Rev*, vol. 142, pp. 570-574, (1966).

[5] Skoog, et. al., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 169-173

[6] Jurgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).

[7] <https://www.researchgate.net/>.

[8] A. Bougrine, A. E. Hichou, M. Addou et al., "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, pp. 438–445, (2003).

[9] Bouznit, Y., and A. Henni. "Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation." *Materials Chemistry and Physics* 233 (2019): 242-248.

Chapitre III

[1] Petronela Pascariu, Anton Airinei, Mircea Grigoras, Nicusor Fifere, Liviu Sacarescu, Nicoleta Lupu, Laurentiu Stoleriu, Structural, optical and magnetic properties of Ni doped SnO₂ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 668 (2016) 65-72.

[2] Jun Hu, Tao Wang, Yanjie Wang, Da Huang, Guili He, Yutong Han, Nantao Hu, Yanjie Su, Zhihua Zhou, Yafei Zhang, Zhi Yang, Enhanced formaldehyde detection based on Ni doping of SnO₂ nanoparticles by one-step synthesis, *Sensors and Actuators B* 263 (2018) 120–128.

[3] Zhou Li, Jianxin Yi, Enhanced ethanol sensing of Ni-doped SnO₂ hollow spheres synthesized by a one-pot hydrothermal method, *Sensors and Actuators B* 243 (2017) 96–103.

[4] L. K. Bagal, J. Y. Patil, K. N. Bagal, I. S. Mulla, S. S. Suryavanshi, "Acetone vapour sensing characteristics of undoped and Zn, Ce doped SnO₂ thick film gas sensor", *Materials Research Innovations*, Vol. 17, pp. 98-105.

[5] Naoual Houaidji, Mejda Ajili, Baghdadi Chouial, Najoua Turki Kamoun, "First investigation of structural and optoelectronic properties of Fand Ni co-doped SnO₂ sprayed thin films", *Optik* 208 (2020) 164026.

- [6] Xiaoxiao Lu, Tao Yang, Qinqin Xiong, Xiaoshi Hu, Jiarui Guo, Zhenguo Ji, “Constructing hierarchical cobalt doped SnO₂/carbon cluster as highreversible and high capacity anodes for sodium storage”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 848 (2019) 113327.
- [7] Sumaira Mehraj, M. Shahnawaze Ansari, Alimuddin, “Structural, electrical and magnetic properties of (Fe, Co) co-doped SnO₂diluted magnetic semiconductor nanostructures”, *Physica E* 65 (2015) 84–92.
- [8] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 6001-1 – 6001-5.
- [9] V.S. Anitha, S. Sujatha Lekshmy, K. Joy, “Effect of Mn doping on the structural, magnetic, optical and electricalproperties of ZrO₂-SnO₂ thin films prepared by solegel method”, *Journal of Alloys and Compounds* 675 (2016) 331-340.
- [10] M.I. Amer, S.H. Moustafa, M. El-Hagary, “Enhanced band structure, optoelectronic and magnetic properties of spraypyrolysis Ni-doped SnO₂ nanostructured films”, *Materials Chemistry and Physics* 248 (2020) 122892
- [11] R. Ariya Nachiar, S. Muthukumaran, “Structural, photoluminescence and magnetic properties of Cu-doped SnO₂ nanoparticles co-doped with Co”, *Optics and Laser Technology* 112 (2019) 458–466.
- [12] Wissem Ben Soltan, Salah Ammar, Céline Olivier, Thierry Toupance, “Influence of zinc doping on the photocatalytic activity ofnanocrystalline SnO₂ particles synthesized by the polyol method forenhanced degradation of organic dyes”, *Journal of Alloys and Compounds* 729 (2017) 638-647.
- [13] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Badreddine Bouchouachi, Abdelhalim Larbi, “Elaboration and characterization of SnO₂/Ni thin films grown by spray pyrolysis”, *The 5TH International Conferene on Advances in Mechanical Engineering*, 17 – 19 December 2019, Istanbul – Turkey.
- [14] Noubel Guermat, Warda Daranféd and Kamel Mirouh, “Enhancement in the electrical and optical properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Cobalt and Nickel”, *The 2nd Algerian-German International Conference on New Technologies and their applications*, 21–23 September 2019, Setif – Algeria.
- [15] Q. Qi, Z. Tong, L. li, Z. Xuejun, Y. Qingjiang, Z. Yi and Y. Haibin, “Selective acetone sensor based on dumbbell-like ZnO with rapid response and recovery”, *Sens. Actu. B: Chem.* 134 (2008) 166–170.
- [16] W. Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de Cu₂ZnSnS₄”, *Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1*, 2013.

[17] Allag Abdlekrim, “Optimisation des conditions d’élaboration des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ par spray”, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2016.

[18] Xueying Kou, Chong Wang, Mengdi Ding, Changhao Feng, Xin Li, Jian Ma, Hong Zhang, Yanfeng Sun, Geyu Lu, “Synthesis of Co-doped SnO₂ nanofibers and their enhanced gas-sensing properties”, *Sensors and Actuators B* 236 (2016) 425–432.

[19] Zili Zhang, Chenbo Yin, Liu Yang, Jin Jiang, Yu Guo, “Optimizing the gas sensing characteristics of Co-doped SnO₂ thin film based hydrogen sensor”, *Journal of Alloys and Compounds* 785 (2019) 819-825.

[20] L. Soussi, T. Garmim, O. Karzazi, A. Rmili, A. El Bachiri, A. Louardi, H. Erguig, “Effect of (Co, Fe, Ni) doping on structural, optical and electrical properties of sprayed SnO₂ thin film”, *Surfaces and Interfaces* 19 (2020) 100467.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de dopage (1% Nickel et 3% Cobalt) et co-dopage (3%Ni/2%Co et 3%Ni/3%Co) sur les propriétés physico-chimiques des couches minces à base d'Oxyde d'Etain (SnO_2) élaborées par la technique Spray pyrolyse. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos films : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et la méthode des quatre pointes pour les propriétés électriques. Les échantillons déposés montre que nos films sont d'une structure cassitérite (rutile tétragonale) avec une orientation préférentielle (110). La valeur de la transmittance moyenne autour de 78.30% avec une valeur grande égale à 85.65% pour le film dopé a 3%Ni. Les valeurs du gap optique sont dans la gamme de 3.827 - 3.886 eV. L'analyse électrique montre que l'ajoute du Co et de Ni avec SnO_2 améliore la conductivité électrique de nos films élaborés.

Mots clés : Couches minces, SnO_2 , Co, Ni, Co-dopage, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Conductivité.

Abstract :

In this work, we studied the influence of doping (1% Nickel and 3% Cobalt) and co-doping (3% Ni / 2% Co and 3% Ni / 3% Co) on the physicochemical properties of the layers. Thins based on Tin Oxide (SnO_2) produced by the Spray pyrolysis technique. For this, several techniques were used for the characterization of our films: X-ray diffraction (XRD) for the structural study, UV-visible spectrophotometer for optical properties and the four-point method for electrical properties. The samples deposited show that our films are of a cassiterite (tetragonal rutile) structure with a preferential orientation (110). The value of the average transmittance around 78.30% with a large value equal to 85.65% for the film doped at 3% Ni. The values of the optical gap are in the range of 3.827 - 3.886 eV. Electrical analysis shows that the addition of Co and Ni with SnO_2 improves the electrical conductivity of our elaborate films.

Keywords: Thin films, SnO_2 , Co, Ni, Co-doping, Spray pyrolysis, DRX, Transmittance, Conductivity.

ملخص:

في هذا العمل ، درسنا تأثير تعاطي المنشطات (1% نيكل و 3% كوبالت) والمنشطات المشتركة (3% نيكل / 2% كوكل و 3% نيكل / 3% المنتج بواسطة تقنية الانحلال الحراري (SnO_2) (كو) على الخواص الفيزيائية والكيميائية لـ طبقات. رقيق يعتمد على أكسيد القصدير للدراسة الهيكلية ، ومقياس (XRD) بالرش. لهذا الغرض ، تم استخدام العديد من التقنيات لتوصيف أفلامنا: حيود الأشعة السينية الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية للخصائص البصرية وطريقة النقاط الأربع للخصائص الكهربائية. تظهر العينات المودعة أن أفلامنا لها بنية حجر القصدير (روتيل رباعي الزوايا) مع اتجاه تفضيلي (110). تبلغ قيمة متوسط النفاذية حوالي 78.30%.

بقيمة كبيرة تساوي 85.65% للفيلم المخدر بـ 3% نيكل. تتراوح قيم الانحراف البصري من 3.827 إلى 3.886 فولت. يظهر التحليل بحسن التوصيل الكهربائي لأفلامنا المصنعة SnO₂ مع Ni و Co الكهربائي أن إضافة ، النفاذية ، DRX ، المنشطات المشتركة ، الانحلال الحراري بالرش ، Ni ، Co ، SnO₂ الكلمات الرئيسية: الأغشية الرقيقة ، التوصيل.