

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:

BOUCHOUACHI Badr eddine ET LARBI Abdelhalim

Intitulé

**Élaboration et caractérisation des
couches minces de SnO₂ dopées Nickel
déposées par la technique spray pyrolyse**

Soutenu devant le jury composé de:

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

Année universitaire : 2018 /2019

Remerciement :

Ce mémoire a pu le jour grâce à l'aide de nombreuses personnes à qui on tien à adresser nos reconnaissance et mes remerciements.

En premier lieu, on tien à remercier Dieu le tout puissant pour la yolonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces années d'études

En suit on adresse nous vifs et sincères remerciements à notre encadreur, Dr GUERMET Noubel M.C.A à l'université de M'sila, pour sa patience, le sujet de ce mémoire, son enseignement, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

On tient à remercier sincèrement les membres jury Dr.M .BENTOUMI et Madame Dr. F. KEBAILI à l'université de M'sila qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail. Ainsi que tous nos professeurs qui nous ont enseigné durant nos études à la faculté de technologie.

On voudrait remercier aussi Mme HAMDAOUI Nadjat ingenieur d'etat chez CDTA, pour son aide et ses conseils, de même que Mlle BOUNAAS Faiza doctorat université constantine 1 pour son aide même en étant loin

Mes remerciements vont enfin à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin dans les recherches et à l'élaboration de ce mémoire.

Et nous exprimons également tous le bonheur du monde à nos collègues de promotion 2018/2019.

Dédicace

*Je désire dédier les fruits de ce modeste travail
A celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre confort
et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite :*

*Ma chère Mère **HABIBA**.*

*A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant
d'agir, à celui qui m'a
soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire, à
celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :*

*Mon cher Père **MOUSSA**.*

*Qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années
de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la
vie*

*A mes frère : Hichem (sa femme Iman et sa fille Amani),
Soufiane et Brahim*

*A mes chères sœurs: Ardjeuna ,Sihem, Somia et Ikram.
A toutes la famille **BOUCHOUACHI** et la famille **AHMED**.*

A mes oncles et ma tante, cousins et cousines.

*A mes chères amis et amies qui m'ont accompagné tout au
long de ce parcours universitaire :*

Ma binôme Abd elhalim

A tous les collègues de ma promotion.

A tous mes professeurs du primaire au supérieur.

Et à tous ceux qui me sont chères.

*A ma bien aimée **L'ALGERIE***

BADR EDDINE

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère Djamilia, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père ELCHEIKH Larbi, qui n'a jamais cessé de son aide et son encouragement durant toute la période universitaire. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères Mostefa, Walid et Tahar et ma sœur Fati.

Toute la famille et mes amis.

ABDELHALIM

Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Sommaire.....	iv
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	xi
Introduction générale.....	1

Chapitre I. Propriétés générales des oxydes transparents et conducteurs (TCO)

I.1. Introduction	4
I.2. Les oxydes transparents conducteurs	4
I.2.1. Définition des oxydes transparents.....	4
I.2.2. Théorie des bandes.....	4
I.2.3. Propriétés générales.....	5
I.2.3.1. Les propriétés optiques	6
a. Facteur de transmission (T)	6
b. Facteur de réflexion (R)	6
c. Facteur d'absorption (A)	6
d. Coefficient d'absorption α	7
e. Coefficient d'extinction k	7
I.2.3.2. Propriétés électrique	7
a. Conductivité	7
b. Résistivité ρ	7
c. Largeur de la bande interdite des TCO (Gap optique)	8
I.2.4. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopé	8
I.2.4.1. Les TCO	8
I.2.4.2. Le dopage des TCO	9

a. Dopage type n	9
b. Dopage type p	9
I.2.5. Choix des oxydes transparents et conducteurs	10
I.2.5.1. Facteur de mérite	11
I.2.6. Applications des oxydes transparents conducteurs	12
a) Capteurs à gaz	12
b) Systèmes optoélectroniques	13
c) Décoration	13
I.3. Le Dioxyde d'Etain (SnO₂)	13
I.3.1. Propriétés de l'oxyde d'étain (SnO ₂)	14
I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain	15
I.3.1.2. Propriétés électriques	15
I.3.1.3. Propriétés optiques	15
I.3.2. Applications des couches minces d'oxyde d'étain	16
a) Capteurs à gaz	16
b) Cellules solaires photovoltaïques	17
c) Piles au lithium	17
d) Autres applications	18
I.4. Les couche mince	19
I.4.1. Mécanisme de croissance des couches minces	19
a- Nucléation	19
b- La coalescence	20
c- La croissance	20
I.4.2. Principe de dépôt de couches minces	20
I.4.3. Techniques d'élaboration des couches minces	21

a- Sol gel	21
b- Ablation laser	22
c- Pulvérisation cathodique	23
d- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition) ..	24
e- Pyrolyse par Spray	24
I.5. Conclusion	25

Chapitre II. Techniques Expérimentales : Elaboration et Caractérisation

II.1. Introduction	27
II.2. Préparation des solutions	27
II.3. Préparation des échantillons	28
II.4. Technique de spray pyrolyse	29
II.4.1. Principe général du procédé Spray	32
II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	32
II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés	34
II.5.1. Caractérisation structural	34
II.5.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)	34
a. Détermination de la taille des grains	36
II.5.1.2. Spectroscopie Raman	36
II.5.2. Caractérisation optique	39
II.5.2.1. Spectroscopie UV-Visible	40
II.5.2.2. Les spectres de transmittance	41
a. Le coefficient d'absorption	41
b. La largeur de la bande interdite (le gap optique)	42
c. Energie d'Urbach	43
II.5.3. Caractérisation électriques	44
II.5.3.1. Technique de l'effet Hall	44

II.5.4. Dispositif de mesure de l'angle de contact	46
II.6. Conclusion	46
Chapiter III . Résultats et discussions	
III.1. Introduction	49
III.2. Vitesse de croissance	49
III.3. Caractérisation structurelle	50
III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X	50
III.4. Caractérisation vibrationnelle (Raman)	52
III.5. Caractérisation optiques	55
III.5.1. Comportement dans l'ultra-violet et visible	55
III.5.2. Détermination d'énergie de Gap optique E_g	57
III.5.3. Energie d'Urbach (déordre)	58
III.5.4. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité	59
III.6. Angle de contact	61
III.7. Caractérisation électrique (Effet HALL)	62
III.8. Conclusion	64
Conclusion générale	66
Références bibliographiques	69

Liste des figures

Figure I.1 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur 6

Figure I.2 : Les valeurs minimales de résistivité dopée à base de ZnO (cercle), SnO₂ (carré) et In₂O₃ (triangl) entre 1970 et 2005..... 8

Figure I.3 : Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé.10

Figure 1.4 : Quelques Applications des TCO..... 12

Figure I.5 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂. 12

Figure I.6 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.....14

Figure I.7 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain (structure de type Rutile).....15

Figure I.8 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO₂16

Figure I.9 : Schéma de principe d'un capteur SnO₂ utilisé pour la détection de gaz Combustibles. 17

Figure I.10 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant a la surface d'un substrat.20

Figure I.11 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.....21

Figure I.12 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....21

Figure I.13 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.....22

Figure I.14 : Schéma de principe d'ablation laser.....23

Figure I.15 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique24

Figure I.16 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.....24

Figure I.17 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse .25

Figure II.1 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolys...30

Figure II.2 : Image d'un thermocouple et régulateur de température.....31

Figure II.3 : Interface de logiciel de commande le boîité spray.....31

Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film	33
Figure II.5 : Géométrie de détection du diffractomètre.....	34
Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO ₂ pur élaboré à 400 °C pendant 9 min.....	35
Figure II.7 : Schéma de principe de la spectroscopie Raman (LabRAM HR Jobin Yvon).....	36
Figure II.8 : Représentation énergétique de la diffusion élastique (Rayleigh) et non-élastique (au centre : Stokes, et à droite: anti-Stokes) impliquant un seul mode de vibration	37
Figure II.9: Schéma d'un spectre Raman.....	38
Figure II.10 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.....	39
Figure II.11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	40
Figure II.12 : Le spectre de transmission d'une couche mince du SnO ₂ dopé 10% Nickel.....	41
Figure II.13 : Méthode de détermination du gap optique.....	42
Figure II.14 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	43
Figure II.15 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$	44
Figure.II.16 : Principe de l' effet Hall.....	45
Figure II.17 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	46
Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO ₂ non dopé et dopés Ni pour différentes pourcentages (0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%).....	50
Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des films SnO ₂ pur et SnO ₂ /8% Ni.....	51
Figure III. 3 : Spectres Raman des films minces SnO ₂ préparés à différents % de dopage Nickel.....	54
Figure III.4 : Evolution de déplacement du pic le plus intense de mode A1g situé à 604 cm ⁻¹ de la phase rutile de SnO ₂ avec le taux de dopage Ni.....	55

Figure III.5 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de SnO₂ pour différents taux de dopage de Nickel.....56

Figure III.6 : Variation du gap optique des films de SnO₂ préparés avec différents pourcentages de dopage Nickel.....57

Figure III.7 : Variation de désordre E₀₀ (énergie d'Urbach) des films de SnO₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Nickel.....58

Figure III.8 : fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes59

Figure III.9 : Photo d'une goutte d'eau sur un film de SnO₂ SnO₂ non dopé, (b) SnO₂ dopé 10%Ni.....61

Figure III.10 : Variation de l'angle de contact et la porosité pour les films SnO₂ en fonction de pourcentage de dopage Ni (0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%).....62

Figure III.11 : Variation de la conductivité des films de SnO₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Nickel.....63

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires.	5
Tableau I.2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.....	8
Tableau I.3 : Propriétés des oxydes transparents conducteurs.....	10
Tableau I.4 : Facteurs de qualité de quelle que TCO.....	11
Tableau I.5 : Quelques propriétés de SnO ₂	14
Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO ₂ non dopé et dopés Ni (0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%).....	28
Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs des couches SnO ₂ /Ni.....	49
Tableau III.2 : Les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO ₂ non dopé et dopé Nickel pour différents pourcentages.....	60
Tableau III.3 : Les valeurs de la porosité et le désordre des couches minces SnO ₂ non dopée et dopées Nickel pour différents pourcentages.....	61
Tableau III.4 : Les valeurs de la résistivité et la concentration des films élaborés à partir de SnO ₂ pur et dopés Ni pour différentes taux de dopage (2%, 4%, 6%, 8% et 10).....	63

Introduction générale

Introduction générale

Depuis ces vingt dernières années, de nombreux travaux traitent l'élaboration de couches minces par différents procédés de dépôt en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux afin de leur procurer des propriétés superficielles particulières. Plus précisément, le dépôt de films d'oxyde d'étain (SnO_2) dopé c'est l'objet de nombreuses recherches en raison de ces multiples applications potentielles. Les études menées au cours de ces dernières années les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation et la nanotechnologie.

Autrement dit, depuis quelques années des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi-conducteurs transparents (TCO : Transparent Conducting Oxide), notamment grâce à leurs propriétés structurales, électriques et optiques particulières [1]. Ces matériaux revêtent une grande importance, du point de vue technologique, leurs champs d'application étant très vaste ; on les retrouve dans des domaines tels que l'électronique [2], l'optoélectronique [1], la conversion photovoltaïque [3], etc... Parmi ces composés, on trouve l'oxyde d'étain (SnO_2). En effet ce type de matériau permet de faire un bon compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz [3]. Les couches minces à base de SnO_2 sont également utilisées dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise.

Plusieurs techniques sont utilisées pour obtenir des films SnO_2 , mais les divers procédés présentent des contraintes techniques pour déposer des couches suffisamment homogènes. Notons que les propriétés physiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration et les conditions expérimentales. Parmi les méthodes de dépôt on s'intéresse dans ce travail à la technique Spray pyrolyse. Cette technique présente plusieurs avantages tel que : la possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, la facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, et ce à des températures basses et avec un faible coût [4].

Les objectifs de ce travail sont, d'élaborer des couches minces à base de SnO_2 non dopée et dopées en Nickel ($\text{SnO}_2/ \% \text{Ni}$) pour différentes pourcentages (2%, 4%, 6%, 8% et 10%), et d'autre part, d'étudier l'influence de dopage sur les propriétés

structurale, optiques et électriques de nos films élaborés sur des substrats en verre par la méthode Spray pyrolyse.

Ce travail comprend trois chapitres, qui sont organiser comme suit :

- **Chapitre I** : nous rappellerons une recherche bibliographique sur les propriétés physique des oxydes semi-conducteurs transparents (TCO), notamment l'oxyde d'étain. Ainsi que les différentes techniques chimiques et physiques utilisent pour élaborer les films de SnO₂.
- **Chapitre II** : nous exposerons notre technique spray pyrolyse utilisé dans cette étude et les différentes techniques de caractérisation utiliser dans ce travail pour caractériser ces couches (SnO₂ pur et dopés Ni), ainsi que la procédure de nettoyage des substrats de verre et les étapes d'élaboration.
- **Chapitre III** : nous présentons les résultats expérimentaux obtenus et la discussion des résultats.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

**Chapitre I. Propriétés générales
des oxydes transparents et
conducteurs (TCO)**

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés structurales et électroniques des Oxydes Transparents Conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxyde), notamment l'Oxyde d'Etain (SnO_2) qui est l'objectif de notre travail. La dernière partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques de dépôt physique et chimique utilisées pour élaborer ces films.

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs

I.2.1. Définition

Les TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés et possèdent un gap élevé, leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction (BC). Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3-4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [5-6]. Suivant à ces caractéristiques intéressantes, les TCOs sont utilisés dans plusieurs applications telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz, les écrans plats, les diodes électroluminescentes (DEL), les écrans tactiles et les dégivreurs et antibuée de vitres d'automobiles. Les TCOs sont connus depuis près d'un siècle [7]. En effet, le premier film TCO, oxyde de cadmium CdO, a été synthétisé et caractérisé dès 1907 par Karl BaEdeker [8]. D'après la littérature, les TCO les plus utilisés sont formés par des composants binaires tels que : l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$ ou ITO) [9]. Parmi ces matériaux, on s'intéresse dans notre étude aux films élaborés à base de SnO_2 car il a de nombreuses applications.

I.2.2. Théorie des bandes

Les oxydes métalliques en générale et les semi-conducteurs en particulier du point de vue énergétique peuvent être représentés par un schéma de bande, dans lequel la bande la plus haute occupé, s'appelle bande de valence (BV), regroupe les niveaux énergétiques occupés par les électrons de valence et la bande la plus basse vacante, nommée bande de conduction (BC), regroupe les niveaux occupés par les électrons libres. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée «gap» du matériau, dont la largeur E_g représente l'énergie à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction. E_g est donnée par la relation $E_g = E_c -$

E_v avec E_c : énergie du bas de la bande de conduction et E_v : énergie du haut de la bande de valence. Si on apporte une énergie thermique ou lumineuse suffisante à un électron, il peut passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Le tableau I.1 regroupe les valeurs des bandes interdites des principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires.

Semi-conducteur	Largeur de bande interdite, (eV)
SnO ₂	3.6
Si	1.1
Ge	0.7
TiO ₂	3.2
CdTe	1.6
In ₂ O ₃	3.75
ZnO	3.3
Cu ₂ O	2.1

Tableau I.1: Principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires [10].

I.2.3. Propriétés générales

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique élevée (environ $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semi-conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique) [11]. Des films métalliques (Au, Ag, Cu,...) très fins, de l'ordre de 10 nm d'épaisseur, sont transparents mais peu conducteurs; ils sont par ailleurs très fragiles à cause de leur faible épaisseur. Des films plus épais conduisent mieux mais ne sont que partiellement transparents.

Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite (supérieure à 3 eV), et ce, par l'introduction d'une non-stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes).

I.2.3.1. Propriétés optique

Les propriétés optiques des matériaux sont caractérisées par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption) (voir la figure I.1).

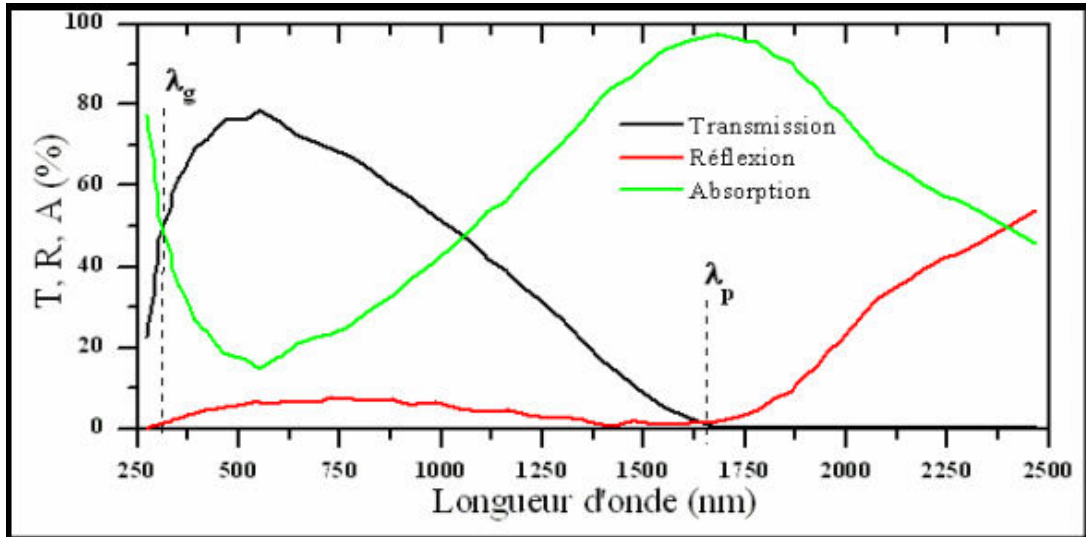


Figure I.1 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur [12-13].

a. Facteur de transmission (T)

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (ϕ_T) et l'intensité de la lumière incidente à la surface (ϕ_0) à travers le matériau considéré.

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{et} \quad T\% = 100 \cdot T \quad (\text{I.1})$$

b. Facteur de réflexion (R)

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchiée au niveau de sa surface (ϕ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0).

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{et} \quad R\% = 100 \cdot R \quad (\text{I.2})$$

c. Facteur d'absorption (A)

L'absorbance optique désigne le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (ϕ_A) et l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0).

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{et} \quad A\% = 100 \cdot A \quad (\text{I.3})$$

La conservation du flux donne les relations :

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \quad (\text{I.4})$$

En divisant la dernière relation par \emptyset_0 , on obtient alors la relation :

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

d. Coefficient d'absorption α

Le coefficient d'absorption ou absorptivité est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion du film TCO, en utilisant la relation de Berr-Lambert suivante [14]:

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

Où :

T : Coefficient de transmission.

R : Coefficient de réflexion.

d : Epaisseur du film considéré.

α : Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde λ .

e. Coefficient d'extinction k

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté k, mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde [14].

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

I.2.3.2. Propriétés électrique

Les études effectuées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et de la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n.

a. Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap (E_g) décrit les propriétés électriques des TCO, plus une conductivité électrique dans la gamme 10^{-4} à 10^5 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Notons que la conductivité électrique σ des TCOs de type n dépend de la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction et de leur mobilité (μ).

b. Résistivité ρ

Dans le commerce, on trouve couramment des TCO ayant une résistivité électrique de l'ordre de quelques 10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$ combinée à une transmission optique de

l'ordre de 90 %. La figure I.2 montre la résistivité des TCO binaires de 1972 jusqu'à 2005 [5]. Les TCO dopés sont préparés sur des substrats en verre par différentes techniques de dépôts et des conditions d'élaboration variables.

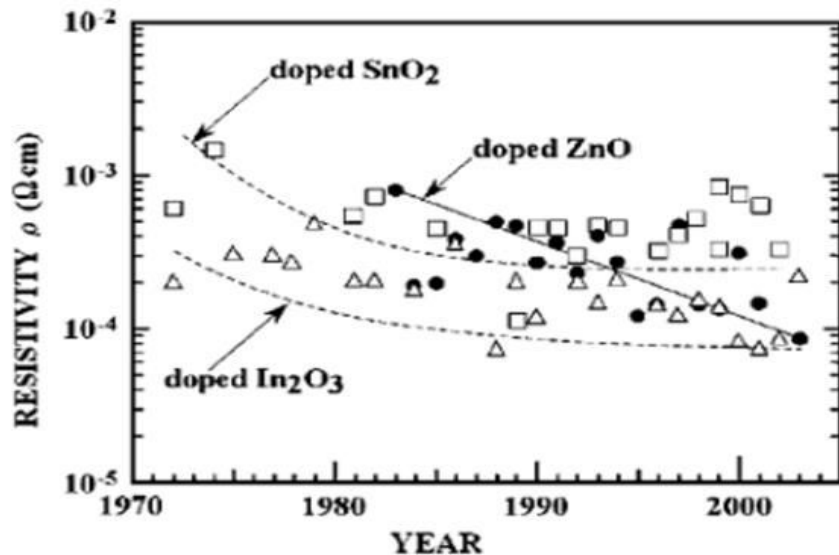


Figure I.2 : Les valeurs minimales de résistivité dopée à base de ZnO (cercle), SnO₂ (carré) et In₂O₃ (triangl) entre 1970 et 2005 [5].

c. Largeur de la bande interdite des TCO (Gap optique)

Le tableau I.2 donne quelques valeurs du gap optique qui varie entre 3.01 et 4.6 eV cités dans la littérature [15]. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode d'élaboration et les conditions d'élaboration.

TCO	Gap optique, (eV)
SnO ₂	(3.6 – 4.2)
ZnO	(3.2 – 3.3)
ITO	4.2
ZTO	>3
TiO ₂	(3 -3.2)

Tableau I.2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO [16].

I.2.4. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

I.2.4.1. Les TCO

Les TCO sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles

créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

I.2.4.2. Le dopage des TCO

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage TCO type n est réalisé en 1947 par J.M. Mochel, qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb) [17]. Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCO dopés P.

a- Dopage type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'Oxyde d'Etain est possible avec les éléments comme : le Fluor (F), l'Antimoine (Sb), le Niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le Cuivre (Cu), le Fer (Fe), le Cobalt (Co) et le Nickel (Ni). Quant à l'Oxyde de Zinc il est dopé généralement par l'Aluminium (Al) mais aussi par du Gallium (Ga) et de l'Indium (In).

b- Dopage type p

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote (Al-N) et par l'azote (N).

La figure I.3 illustre les structures de bandes paraboliques du TCO non dopé et de TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés. Où « E_{g0} » la valeur du gap de matériau intrinsèque et E_g : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [18-19].

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^0} \quad (\text{I.8})$$

$$E_c^0(k) = E_g^0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^0} \quad (\text{I.9})$$

Le changement du gap est dû au dopage : l'augmentation du gap résultant de la concentration en porteur se traduit par l'équation :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \quad (\text{I.10})$$

Avec :

E_{g0} : Le gap original (correspond au matériau non dopé).

ΔE_g : Le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss [18].

La valeur ΔE_g est donnée par la théorie de Burstein-Moss [20] :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (\text{I.11})$$

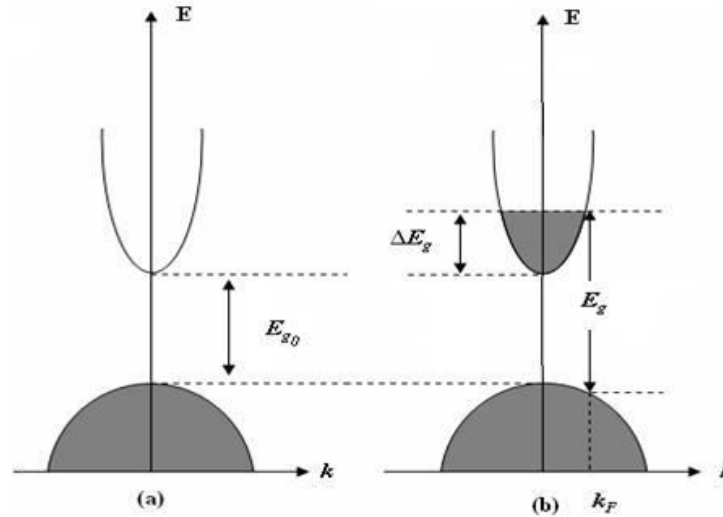


Figure I.3 : Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé [15].

I.2.5. Choix des oxydes transparents et conducteurs

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui montre une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique. Le tableau (I.3) présente quelques propriétés physiques des différents TCO.

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd ₂ SnO ₄
Haute conductivité	In ₂ O ₃ : Sn
Faible fréquence du plasma	SnO ₂ : F ; ZnO : F
Haute fréquence du plasma	In ₂ O ₃ : Sn
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	SnO ₂ : F ; ZnSnO ₃
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bon résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In ₂ O ₃ : Sn ; ZnO :B :AG

Tableau I.3 : Propriétés des oxydes transparents conducteurs [21].

I.2.5.1. Facteur de mérite

De plus, d'après la littérature il y'a d'autre facteurs de choix pour les matériaux TCOs, par exemple on peut citer : la stabilité thermique, la gravure (gravure facile des films minces TCO est favorisée dans certaines applications), la durabilité chimique (la capacité du TCO pour résister à l'environnement chimique corrosif), la dureté mécanique (résistance aux rayures), le coût de production et la toxicité [22].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCOs, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée. Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon [23].

$$\sigma/\alpha = -\left(\frac{1}{R_{sq}\ln(T+R)}\right) \quad (\text{I.12})$$

σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]: Conductivité électrique.

α [cm^{-1}] : Coefficient d'absorption.

R_{sq} [Ωsq]: Résistance carrée.

T [%] : Transmission totale.

R [%] : Réflexion totale.

Le tableau I.4 montre quelques valeurs de facteur de mérite cités dans la littérature [15], pour des TCOs dopés obtenus par la technique CVD (CVD : Chemical Vapor Deposition).

Matériaux	Résistance carrée	Absorbance dans le visible	Facteur de qualité
ZnO :F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.5	0.02	7
ZnO :Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ :Sn	6	0.04	4
SnO ₂ :F	8	0.04	3
ZnO :B	8	0.06	2
ZnO :In ₂	20	0.2	0.2

Tableau I.4 : Facteurs de qualité de quelle que TCO [15].

I.2.6. Applications des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. La figure I.4 représente quelques-unes de ces applications.



Figure 1.4 : Quelques Applications des TCO [24].

a) Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. La figure I.5 représente un capteur de gaz à base de SnO_2 sensible aux du monoxyde de carbone (CO). D'après la littérature, des capteurs à base de ZnO ou SnO_2 sont réalisés pour détecter l'éthanol et l'humidité relative [25-26]. De plus, des couches minces élaborées à partir de ZnO dopé à l'étain sont sensible à NO_2 .

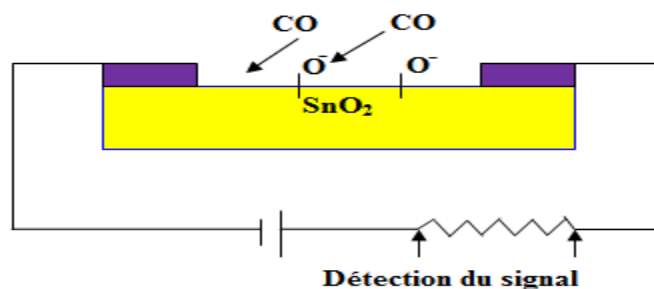


Figure I.5 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

b) Systèmes optoélectroniques

Les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques ou inorganiques, les cellules solaires et les phototransistors utilisent les TCOs pour la double fonctionnalité de l'électrode : elle doit être transparente pour laisser passer la lumière et conductrice pour injecter/collecter les charges. Entre autres, avec des couches de TCO semi- conductrices on peut réaliser des jonctions pn de type n-ZnO/p-Ga:N [18] ou encore p-SrCu₂O₂/n-ZnO [18].

c) Décoration

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts des couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique [27].

I.3. Le Dioxyde d'Étain (SnO₂)

Pendant de ses dernières années, les principales applications de SnO₂ se sont situées dans les domaines de l'industrie. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute conductivité et faible absorption d'eau.

L'oxyde stannique SnO₂ est un semi-conducteur de type n faisant partie de la famille des TCO, non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de fabrication. De plus, c'est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement ; il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [22].

Notre étude porte sur ce matériau dont nous allons passer en revue les principales propriétés. Celles-ci ont été beaucoup étudiées par de nombreux auteurs, tant au niveau structural que des propriétés électriques ou optiques.

I.3.1. Propriétés de l'oxyde d'étain (SnO₂)

Le SnO₂ est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible. Le tableau 1.5 résume quelques propriétés physiques de ce matériau :

Propriété	Valeur
Masse Molaire (g .mol ⁻¹)	150.70
Densité spécifique (g .cm ⁻³)	6.915
Point de fusion °C	1630
Point d'ébullition °C	2330

Tableau I.5 : Quelques propriétés de SnO₂.

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2 eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe. Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

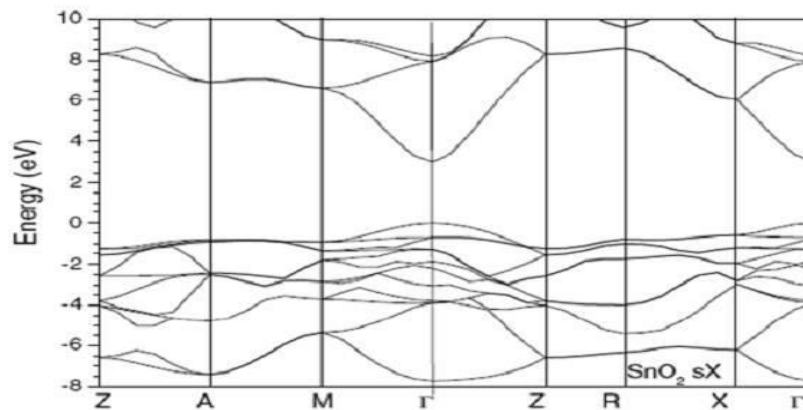


Figure I.6 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [22].

I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est le principal minéral d'étain. A l'état naturel (sous forme cassérite), cristallise dans une structure de type rutile, comme le montre la figure I.7. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants: $a=b= 4.74\text{Å}$ $c= 3.19\text{Å}$ [10].

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène

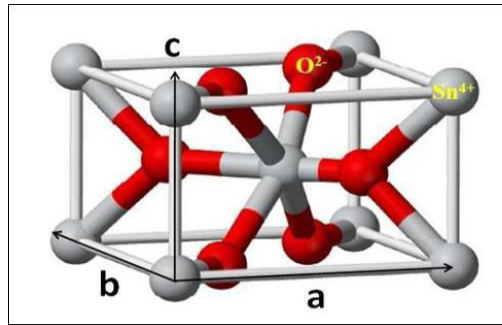


Figure I.7 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain (structure de type Rutile) [28].

I.3.1.2. Propriétés électriques

L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Les propriétés de conduction de l'oxyde d'étain peuvent être améliorées par un dopage qui peut se faire par l'Antimoine (Sb), le Niobium (Nb), l'Indium (In), le Fluor (F) ou le Chlore (Cl) [5].

I.3.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 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 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, 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 800 nm). 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 SnO_2 d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible

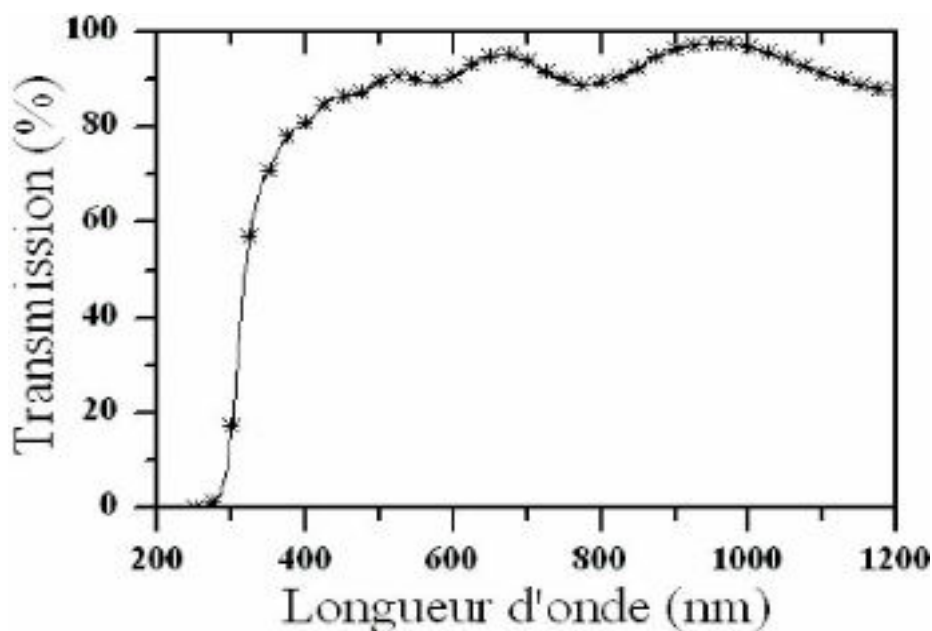


Figure I.8 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO₂ [22].

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film TCO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

I.3.2. Applications des couches minces d'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est l'un des plus intéressants semi-conducteurs qui combine entre une faible résistivité électrique et une haute transmission optique dans la gamme du visible de spectre électromagnétique, réflectivité dans le domaine d'infrarouge, stabilité chimique dans les différents environnements acides ou basiques et un coût relativement faible. Ces excellentes propriétés permet de l'utiliser dans différents domaines d'applications comme l'optoélectronique, les cellules solaires, la catalyse, les capteurs à gaz et matériau d'anode dans les batteries au lithium. Nous reportons ici les applications de couches minces ou de nanostructures de SnO₂ en se référant aux travaux courants de recherche.

a) Capteurs à gaz

Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi Yamazoe et al. résumant, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les différentes propriétés de SnO₂, ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz [29]. Il existe plusieurs familles de capteurs chimiques qui se distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction. Citons par exemple le micro capteurs à base de

SnO₂ développés par la société MiCS. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [10], il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S) [29]. Depuis ce temps, cette société commercialise une génération de détecteur de gaz à base de ce matériau avec une production qui dépasse 5 millions d'unité par an [30].

Pour avoir de bonnes propriétés dans l'application capteur de gaz, le dioxyde d'étain doit posséder des lacunes d'oxygène qui peuvent s'ioniser et donner des électrons libres. Il doit donc être sous stœchiométrique en Oxygène. Son caractère de conduction provient de l'existence de ces défauts qui agissent comme donneurs ou accepteurs (lacunes d'oxygène, impuretés, ...). Il ne pourra être conducteur que si ce n'est pas un cristal parfait [26].

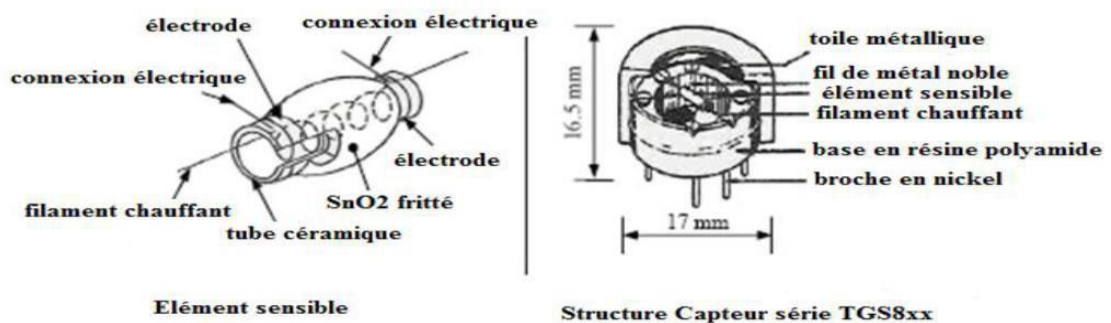


Figure I.9 : Schéma de principe d'un capteur SnO₂ utilisé pour la détection de gaz Combustibles [30].

b) Cellules solaires photovoltaïques

L'oxyde d'étain dans le domaine de photovoltaïque a connu une large utilisation comme électrode transparente dans les différents types de cellules solaires. Les oxydes conducteur transparents (TCO) utilisés dans les cellules solaires comme électrodes transparentes doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo-générées

c) Piles au lithium

Les appareils électroniques utilisés de nos jours tels que nos téléphones et

ordinateurs portables suscitent des sources d'alimentation miniaturisées. Depuis 1983, de nombreux scientifiques travaillent sur cet axe et cherchent à 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) [30].

Pour la fabrication de ces sources d'alimentation miniaturisées qui sont des piles à accumulation au lithium qui est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode, l'anode est composée de carbone graphite, les deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide contenant des ions mobiles lorsque la batterie est en charge, les ions du lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, créant ainsi une différence de potentiel entre les deux électrodes ces électrodes sont constituées par des matériaux qui jouent un rôle primordial pour la performance des batteries. Des recherches sur de nouveaux matériaux sont en cours afin d'augmenter la capacité de stockage d'énergie et d'écourter le temps de charge de la batterie.

Durant les années 1990, un grand intérêt a été donné à SnO_2 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 [10-30]. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et diminuer l'encombrement lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ou bien sous forme de multicouche Sn/LiO_2 .

Cependant, la mise en œuvre pratique de SnO_2 est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge/décharge. Le groupe du chimiste James Tour, a révélé une anode aux propriétés remarquables, présente les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphene nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO_2) [10]. L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode construite à partir de dioxyde d'étain seul. Il a été conclu enfin que le composé SnO_2 /graphène peut être utilisé comme anode pour les batteries du lithium-ion [6].

d) Autres applications

Plusieurs autres applications de couches minces, de nanostructures ou de nano-composites à base de SnO_2 ont été réalisées dans plusieurs travaux de recherche comme

super-condensateur et matériau d'anode dans le domaine de stockage d'énergie [31]. L'activité antibactérienne des couches minces d'oxyde d'étain vis-à-vis des bactéries d'E. Coli et le Bacille a été montré dans la dernière l'étude de Henry et al [32].

I.4. Les couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [27].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif

I.4.1. Mécanisme de croissance des couches minces

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite de phénomènes de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, ensuite une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes trois étapes suivantes peuvent être décrites comme suit : la nucléation, la coalescence et la croissance.

a- Nucléation

Lorsque les atomes arrivent à la surface du substrat, différents processus élémentaires se mettent en place. La figure I.10 montre les différents mécanismes de nucléation. Un flux d'atomes est en contact avec le substrat. Les atomes se déposent sur la surface. Certains sont ré-évaporés, d'autres, ayant perdus suffisamment d'énergie cinétique vont diffuser à la surface pour former des clusters qui, à leur tour, vont s'incorporer à d'autres clusters pour former des îlots. Les îlots vont ensuite croître petit à petit et coalescer jusqu'à couvrir toute la surface [17].

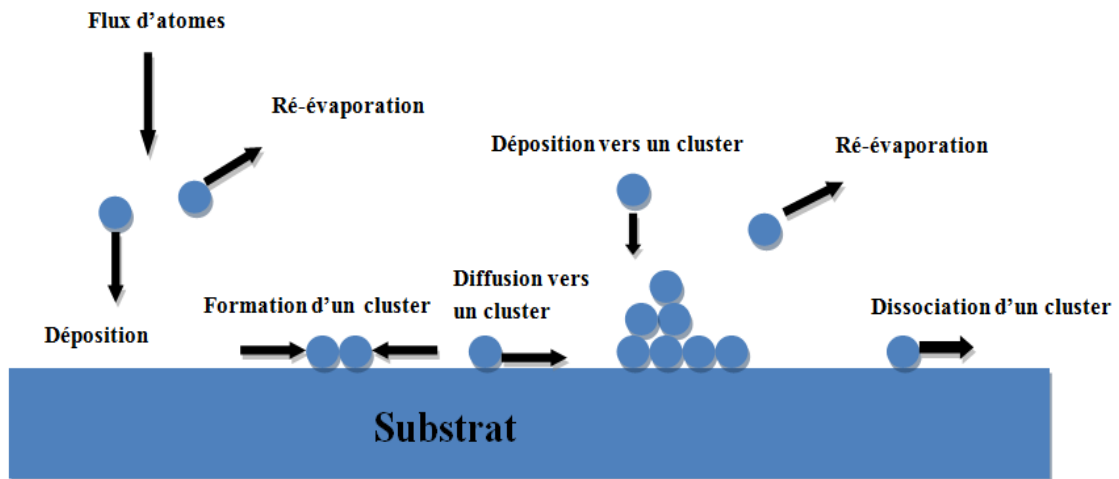


Figure I.10 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.

b- La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [33].

c- La croissance

La croissance de la couche sur le substrat; cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance. La microstructure et composition de la couche peuvent être modifiées par le bombardement de la couche en cours de croissance par des ions de la phase vapeur (ou plasma). Ceci aura pour effet l'éjection et la recondensation d'atomes de la couche, et une mobilité superficielle améliorée pour les atomes superficiels, proches de la surface [34].

I.4.2. Principe de dépôt de couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure I.11.

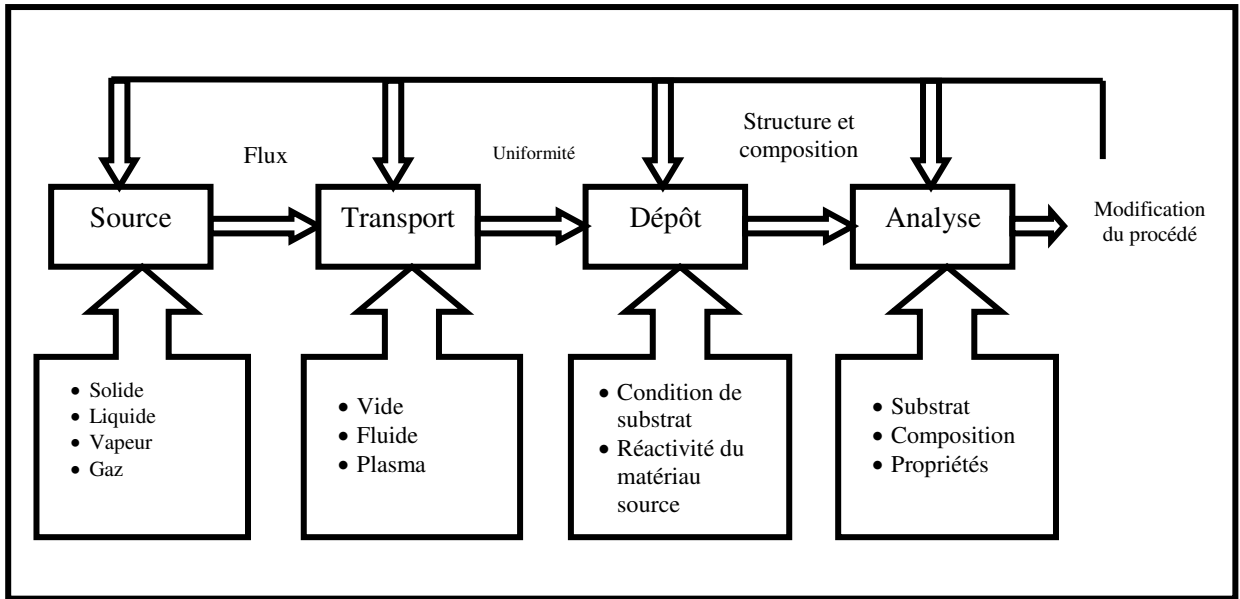


Figure I.11 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

I.4.3. Techniques d'élaboration des couches minces

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la croissance des couches minces. Ces méthodes sont en général classées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (voir la figure I.12). Parmi les méthodes chimiques, nous citerons: le dépôt chimique en phase vapeur CVD, le procédé Sol-Gel et la technique pulvérisation chimique réactive (spray). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition).

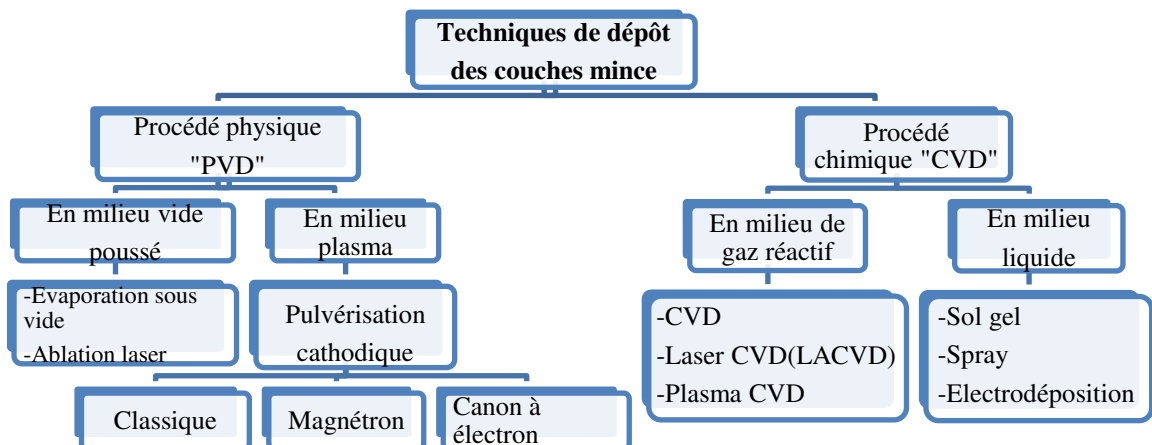


Figure I.12 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

a- Sol gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir

de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [27]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

1. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
2. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

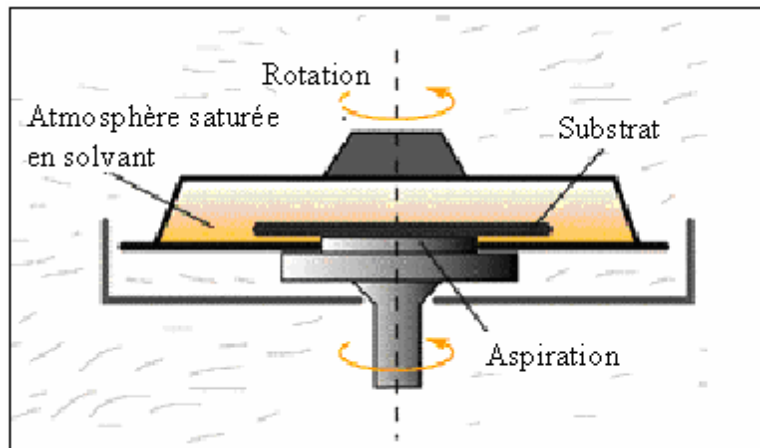


Figure I.13 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées. Nous citons qu'il y a aussi d'autres techniques de déposition utilisées telles que : Dépôt par bain chimique, LPCVD, PECVD, spray pyrolytique ou pneumatique ...etc.

b- Ablation laser

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Figure. I.14) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la

diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [17]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique

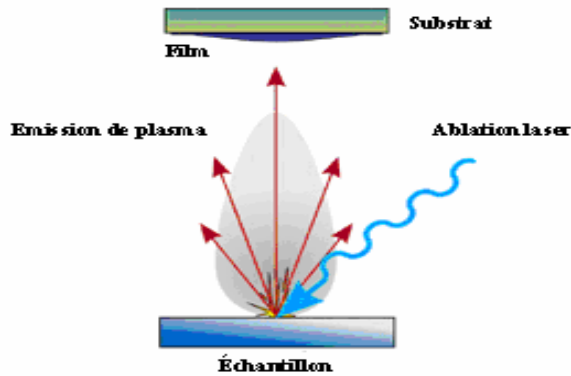


Figure I.14 : Schéma de principe d'ablation laser.

c- Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [35-36]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [6].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

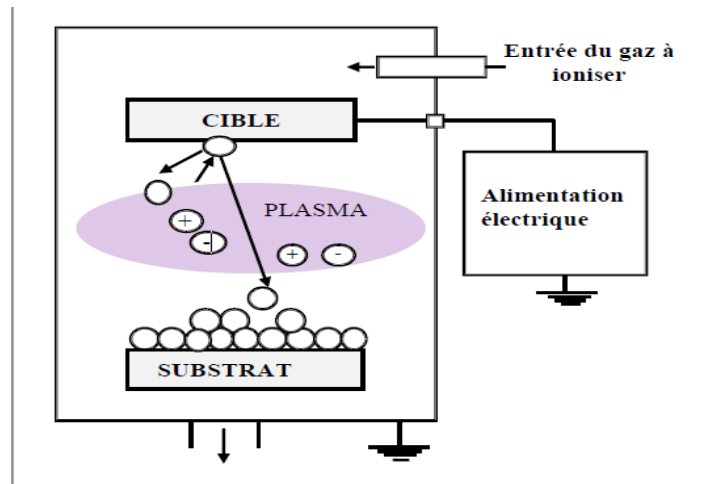


Figure I.15 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [37]

d- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser des dépôts à partir des précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les précurseurs utilisés sont des organométalliques tels que des acétylacétonates ou dipivaloylméthanate. Ces derniers sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide (Figure I.16).

Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être acheminé hors réacteur. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en accord avec le matériau déposé [38].

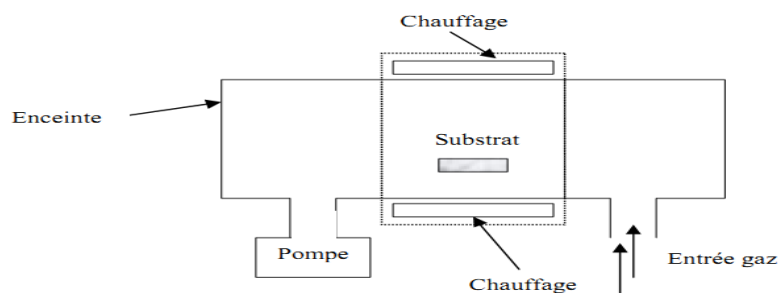


Figure I.16 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

e- Pyrolyse par Spray

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les

coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air) ,
- ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine)
- électrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé)

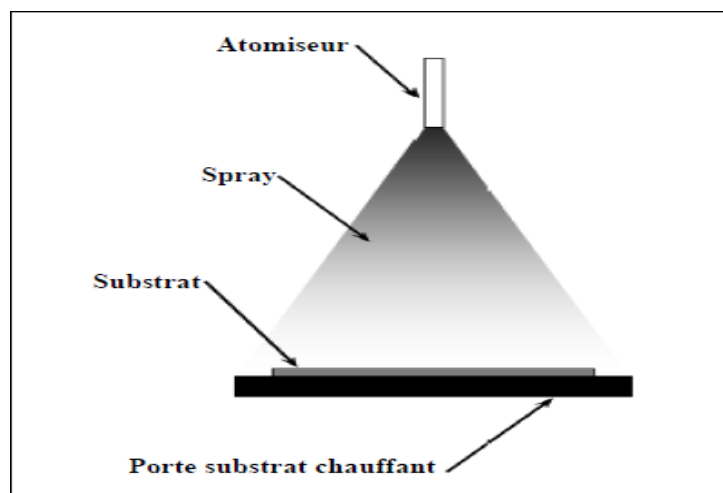


Figure I.17 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fourni des généralisations sur les couches minces TCO avec leurs propriétés telles que: propriétés structurelles cristalline, électriques et optiques, notamment l'Oxyde d'Etain (SnO_2). Nous avons également abordé diverses applications en couches minces pour SnO_2 (cellules photovoltaïques, capteurs de gaz, etc...) et nous avons révélé les différentes méthodes de développement et les techniques physiques et chimiques de dépôt pour élaborer des films à base de SnO_2 , notamment le procédé de spray pyrolyse qui est l'objectif de notre travail.

**Chapitre II. Techniques
Expérimentales : Elaboration et
Caractérisation**

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopés Nickel pour différentes pourcentages (2%, 4%, 6%, 8% et 10) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. La deuxième partie nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différentes méthodes de caractérisation mis en œuvre, à savoir, le spectres de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, UV visible, l'effet Hall et l'angle de contact, ces derniers pour connaître les propriétés générales de nos films élaborés tel que les propriétés cristallographiques, optiques et électriques .

II.2. Préparation des solutions

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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). En plus de la couche mince de SnO_2 dopées Nickel, nous avons préparé cinq solutions toujours avec un volume de 20 ml. Pour la source de Nickel (Ni) nous avons utilisé $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. L'objectif de notre travail est d'étudier les effets de dopage Nickel pour différentes concentration entre 0% et 10% avec un pas de 2% sur les diverses propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 . Les conditions expérimentales utilisés dans notre étude pour élaborer ces couches minces de SnO_2 pur et dopé Ni sont présentées sur le tableau (II.1) :

Solutions le chlorure d'étain dihydraté (SnCl ₂ ·2 H ₂ O) (0.1M)	Dopage, (%)	Temps de dépôt, (min)	Distance bec-substrat, (cm)	Température de substrat, (°C)
Source du dopant (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	0	7	16	400
	2	7	16	400
	4	7	16	400
	6	7	16	400
	8	7	16	400
	10	7	16	400

Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO₂ non dopé et dopés Ni (0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%).

Dans ce travail nous avons choisi comme source d'étain le chlorure d'étain dihydraté (SnCl₂·2 H₂O), qui présente les propriétés physiques et chimiques suivantes :

Nom: chlorure d'Etain Hydrate, appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain.

Apparence: solide cristallin blanc ; inodore.

La formule moléculaire: SnCl₂·2 H₂O

Etat physique: solide

Masse moléculaire: 225.63 (g/mole)

Densité: 2.71g/ml

Point de fusion: 38 °C

Solubilité: 1187 g/l dans l'eau à 20°C.

II.3. Préparation des échantillons

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer

toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de SnO₂ pur et dopées Ni propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurales, 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 fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.

II.4. Technique de spray pyrolyse

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

- ✚ "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 indique 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.

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages:

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.
- Le faible coût de la technique.

Le dispositif expérimental utilisé, pour l'élaboration des couches minces de SnO₂ pur et dopées Ni est de type Holmarc.

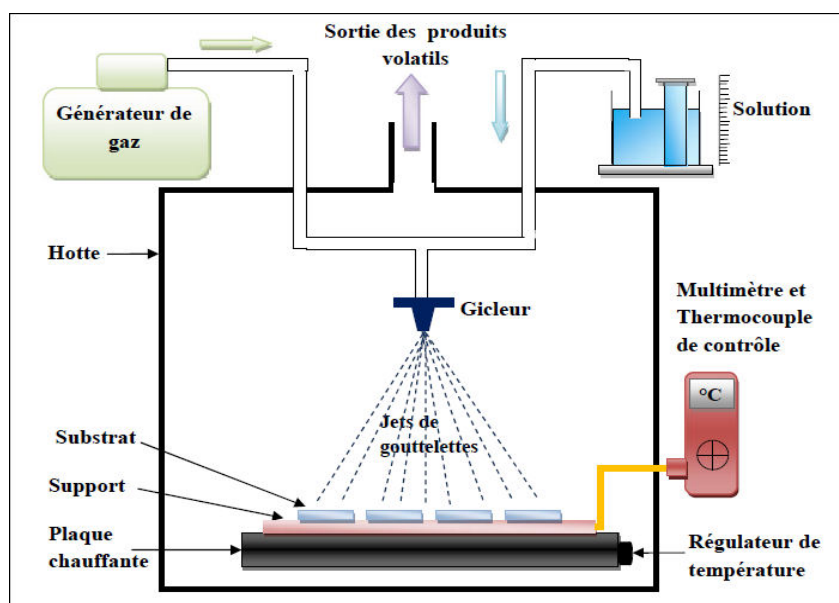


Figure II.1 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Les principaux éléments du montage 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**.

La figure II.2 montre une image d'un thermocouple et régulateur de température avec une résistance chauffante réalisé et calibrer au niveau de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila.



Figure II.2 : Image d'un thermocouple et régulateur de température.

Logiciel que nous avons utilisées pour piloter le boîité spray est schématisé dans la figure suivante :

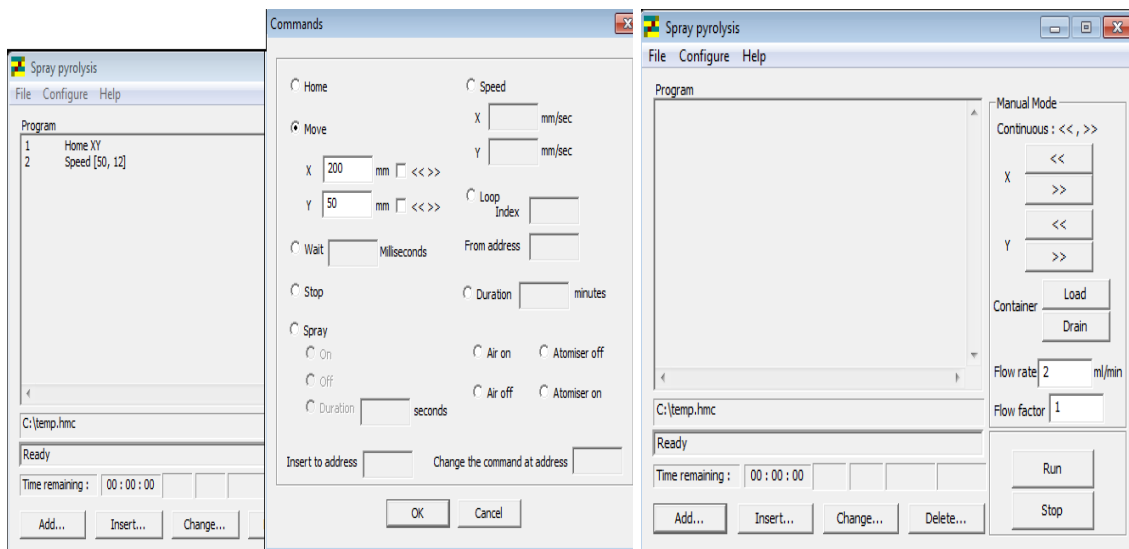


Figure II.3 : Interface de logiciel de commande le boîité spray.

II.4.1. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [39]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs (figure II.1).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [40] :

- (a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de nos films.

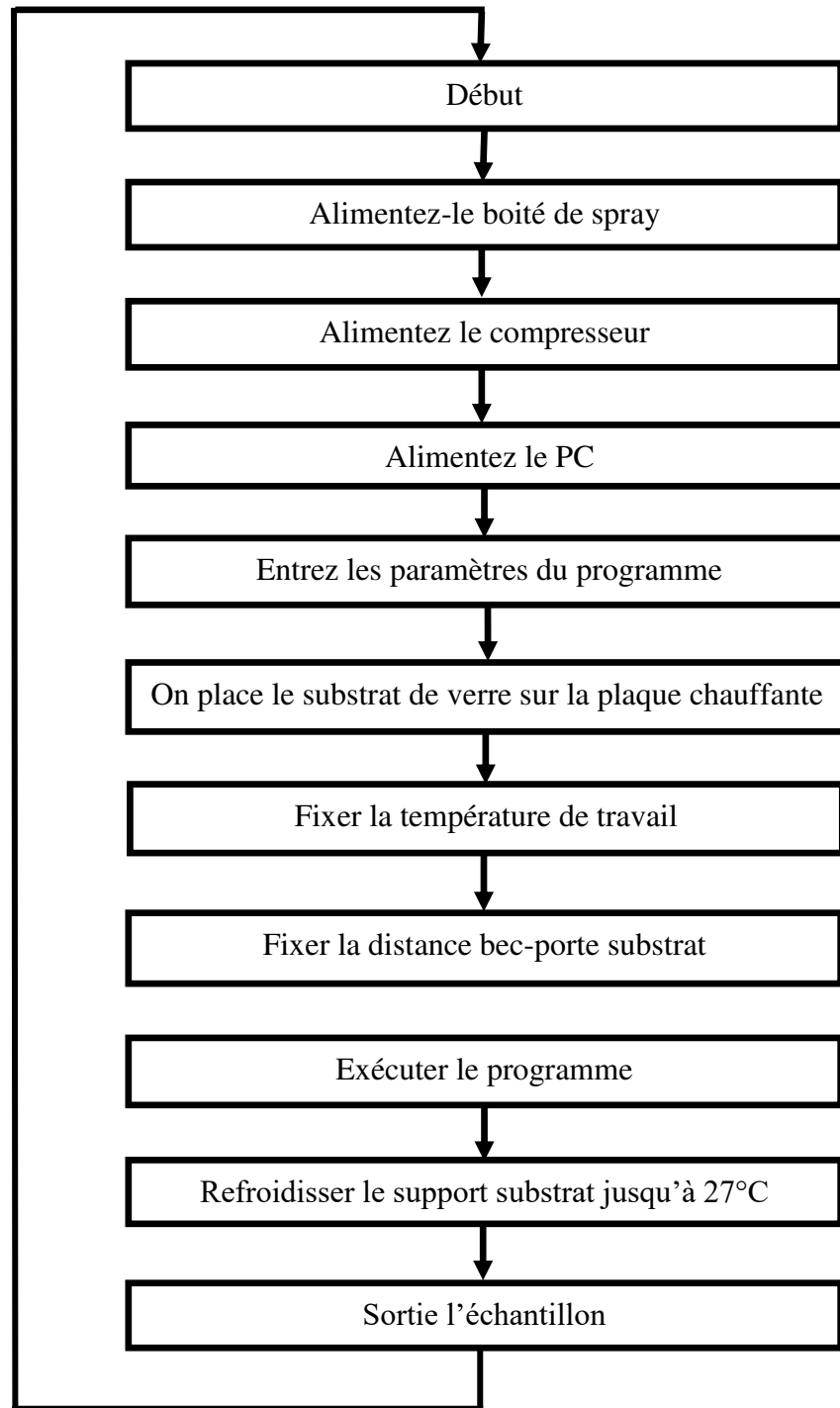


Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés

II.5.1. Caractérisation structural

II.5.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (θ , 2θ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. La figure II.5 montre le schéma du principe de cet appareil.

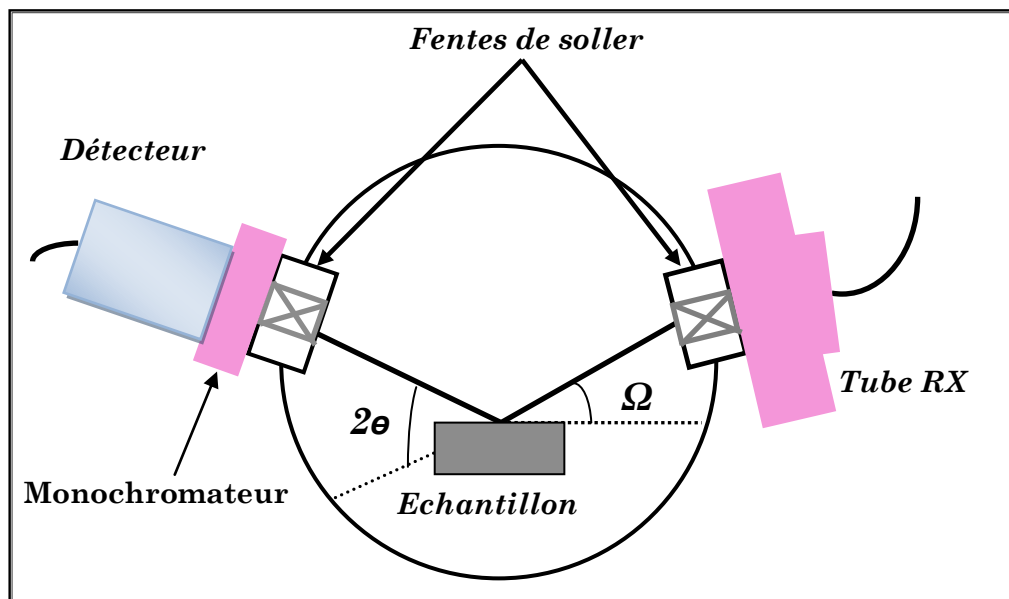


Figure II.5 : Géométrie de détection du diffractomètre.

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg [41]:

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

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 raie $K\alpha$ du cuivre).

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

θ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour la quelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Philips X'Pert. Les rayon-X ont été produit à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.5418 \AA , avec une tension d'accélération de 20 KV et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 60 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS (50-1429) [42]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de SnO_2 est présenté sur la figure II.6.

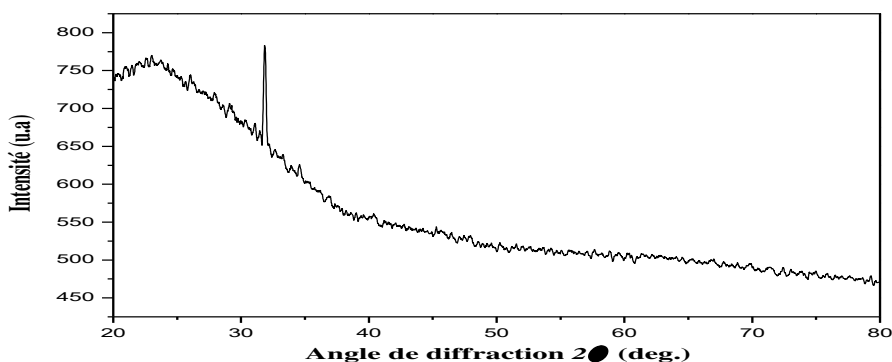


Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO_2 pur élaboré à 400 °C pendant 9 min.

a. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [43]:

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

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 [Å] et les angles en radian.

II.5.1.2. Spectroscopie Raman

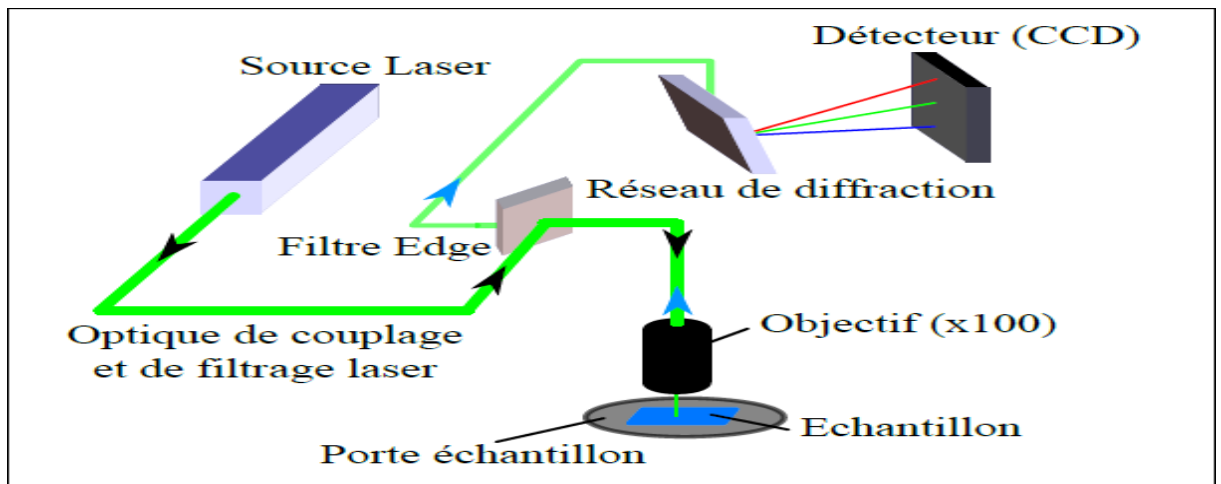


Figure II.7 : Schéma de principe de la spectroscopie Raman (LabRAM HR Jobin Yvon) [44].

En 1986, un interféromètre commercial infrarouge / transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman (figure II.7). Ceci a donné beaucoup de points positifs [45]:

- L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition.

- La possibilité d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et la capacité de collecter un grand nombre de spectre avec une haute résolution en une seule mesure ont rendu la technique Raman accessible à un nombre beaucoup plus grand de scientifiques

L'effet RAMAN est un phénomène physique de diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules mono ou poly-atomiques entraînant l'apparition de radiations de très faible intensité dont la fréquence est différente de celle de la radiation incidente. La différence de fréquence entre le photon exciteur et le photon diffusé correspondant à une transition vibrationnelle, et est caractéristique de la nature chimique de la molécule excitée et par extension du matériau analysé [35] :

Sous l'effet de l'excitation des photons, la molécule diffuse la lumière qui est composée de deux types de rayonnement (figure II.8) :

- **un rayonnement diffusé élastique** : la diffusion Rayleigh. Les photons incidents et diffusés ont la même énergie.

- **un rayonnement diffusé inélastique** : ce dernier se compose de deux types de contributions constituant l'effet Raman : la fréquence des photons diffusés est décalée vers les basses fréquences par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de $(-\nu_v)$ pour la diffusion Raman Stokes et vers les hautes fréquences $(\nu \pm \nu)$ pour la diffusion Raman Anti-Stokes.

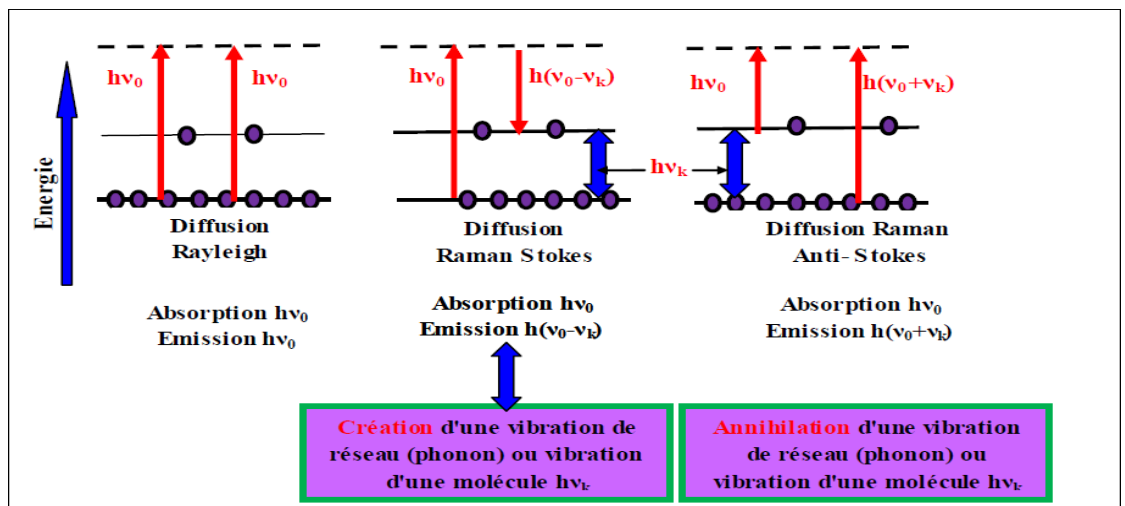


Figure II.8 : Représentation énergétique de la diffusion élastique (Rayleigh) et non-élastique (au centre : Stokes, et à droite: anti-Stokes) impliquant un seul mode de vibration [46] .

Lorsqu'il y a diffusion Raman, une partie ΔV de l'énergie $h\nu$ du photon incident est utilisée pour exciter un mode de vibration de la molécule tandis que l'autre partie est transportée par le photon diffusé. L'énergie de ce dernier est donc :

$$h\nu = h\nu' - \Delta V \quad (\text{II. 3})$$

Les spectres Raman représentent le nombre de photons comptés à une énergie en $h\nu'$ fonction de l'écart $h\nu - h\nu' = \Delta V$. La valeur $h\nu$ des photons issus de la diffusion Rayleigh est prise comme origine. Il y aura des bandes de part et d'autre de cette valeur correspondant aux diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. La valeur de ΔV comptée positivement lorsque la molécule gagne de l'énergie est indépendante de l'énergie des photons incidents et donc du laser utilisé. Cependant, les intensités de bandes et les autres paramètres dépendant de la longueur d'onde varieront avec le laser utilisé. Le spectre Raman est donc une représentation de bandes correspondant aux modes de vibration ou à des combinaisons de modes des molécules étudiées. Ces modes de vibration sont caractérisés par l'énergie entre deux niveaux d'énergie. Cependant, les valeurs des énergies en J ou eV sont converties en unités liées aux propriétés de la lumière comme les nombres d'onde (cm^{-1}) pour repérer les bandes sur l'axe des abscisses. L'intensité des bandes correspond à un nombre de photon à une énergie donnée. Comme la diffusion Raman Stokes est plus probable que la diffusion Raman anti-Stokes, les intensités des bandes ne seront pas les mêmes de part et d'autre de la bande correspondant à la diffusion Rayleigh [47] (figure II.9).

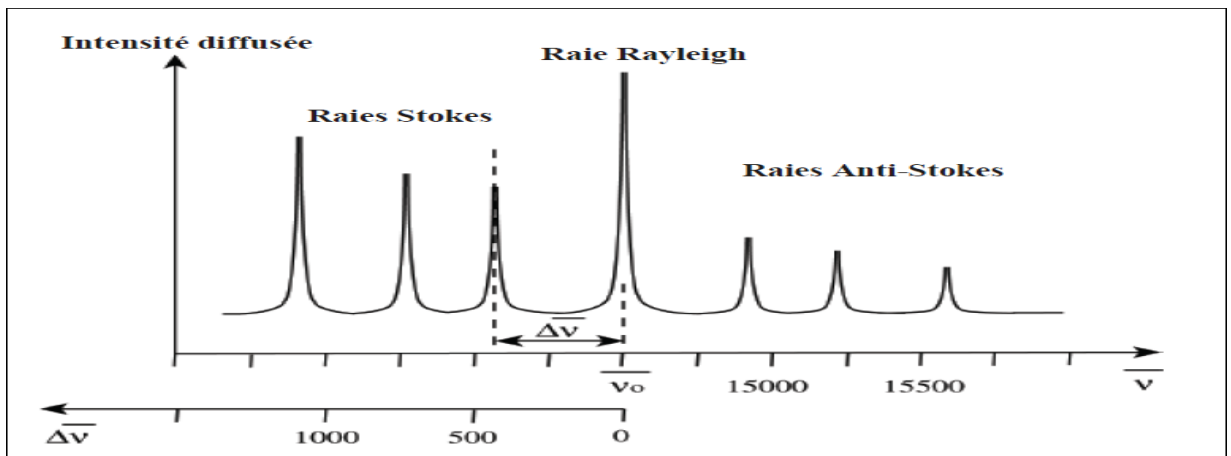


Figure II.9: Schéma d'un spectre Raman [47].

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé: si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (figure II.10).

Le nombre d'onde est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{II.4})$$

Avec : $\bar{\nu}$: nombre d'onde (cm^{-1})

λ : longueur d'onde de la radiation (cm)

ν : fréquence de la radiation (Hz)

c : vitesse de la lumière dans le vide

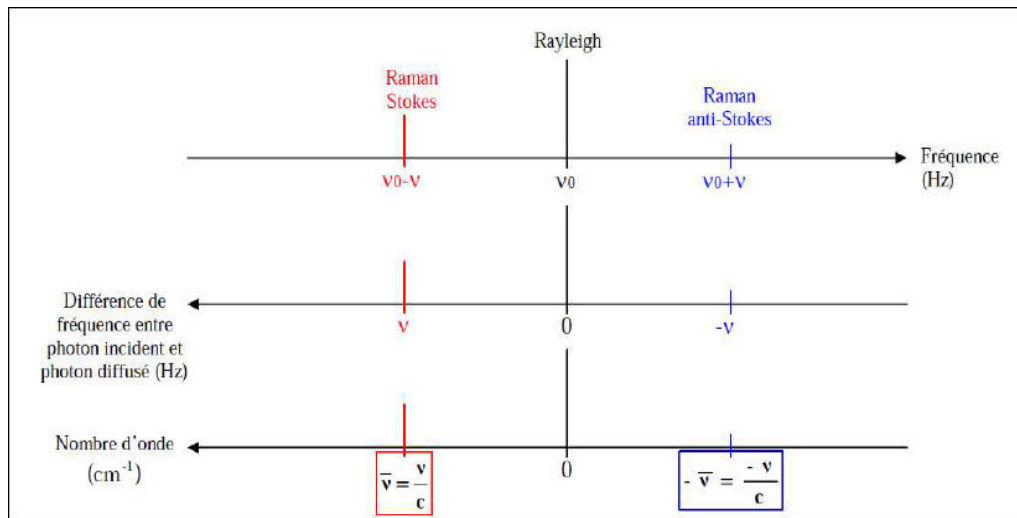


Figure II.10 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde [48].

II.5.2. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques:

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction ;
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photo-luminescence.

II.5.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.11, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, 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 [37].

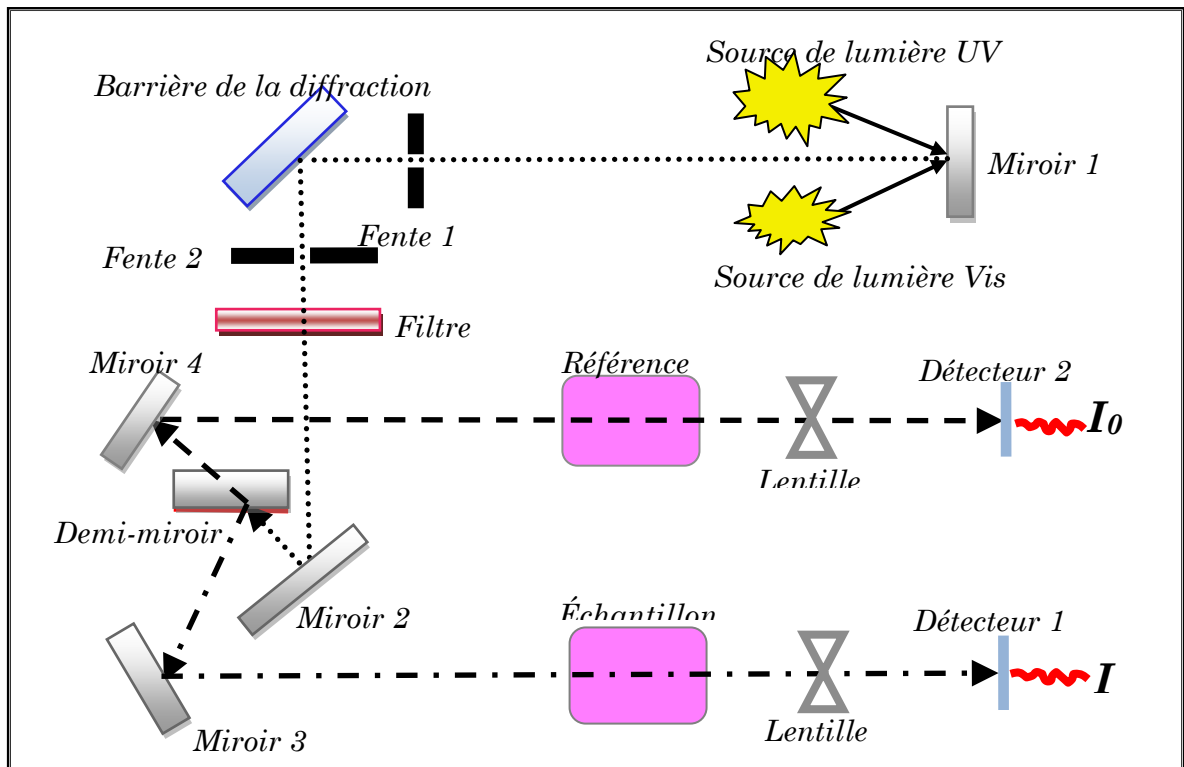


Figure II.11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [37].

II.5.2.2. Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmittance, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [22].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de SnO_2 , ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

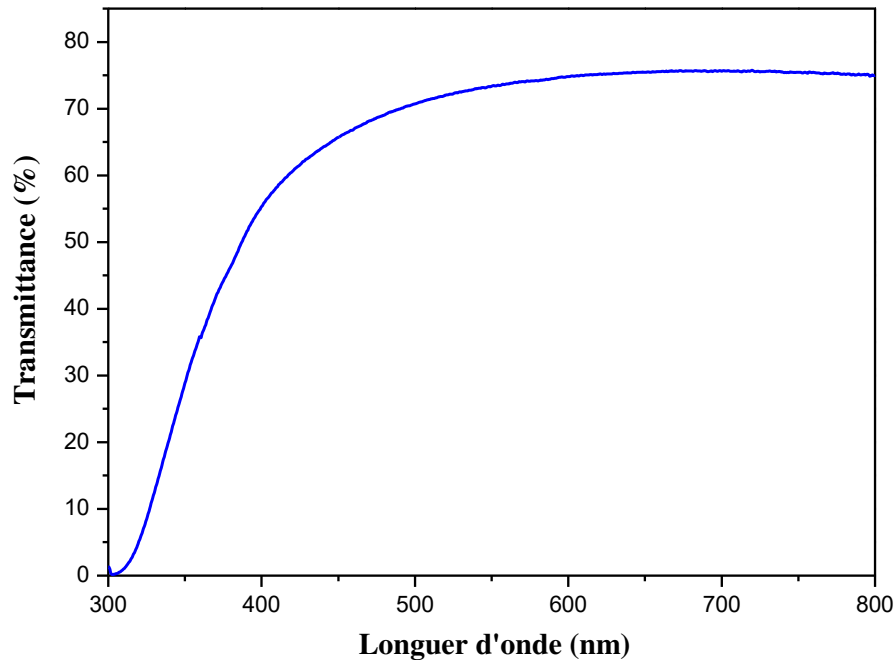


Figure II.12 : Le spectre de transmission d'une couche mince du SnO_2 dopé 10% Nickel.

a. Le coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [49]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.5})$$

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 [37].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.6})$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

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

Pour un gap direct tel que celui de dioxyde d'étain (SnO_2), α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [50] :

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

K : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient alors la valeur de E_g (figure II.13).

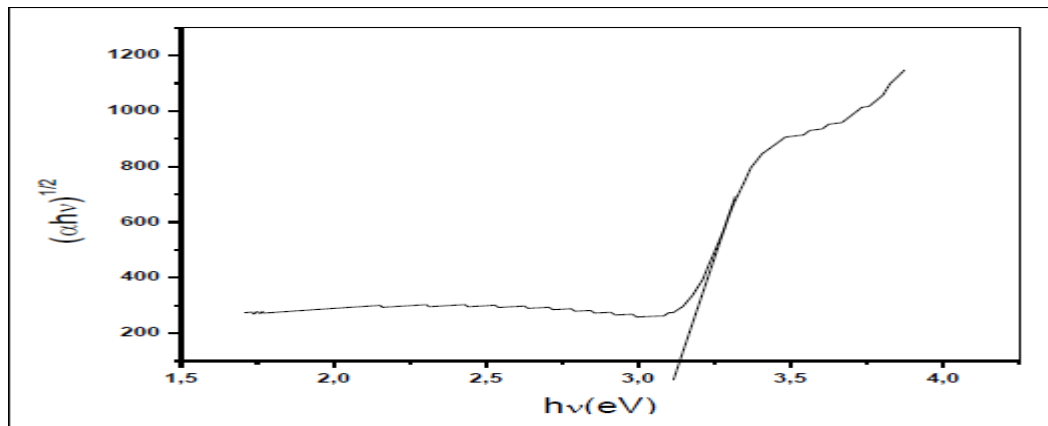


Figure II.13 : Méthode de détermination du gap optique [51].

c. Energie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.14). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

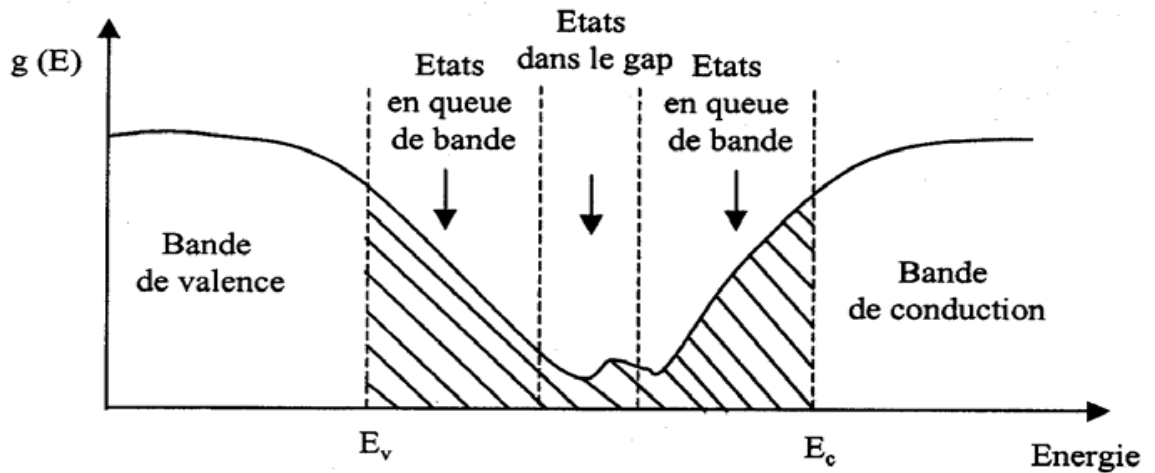


Figure II.14 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [41].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [52]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \tag{II.8}$$

Pour déterminer la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.15).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \tag{II.9}$$

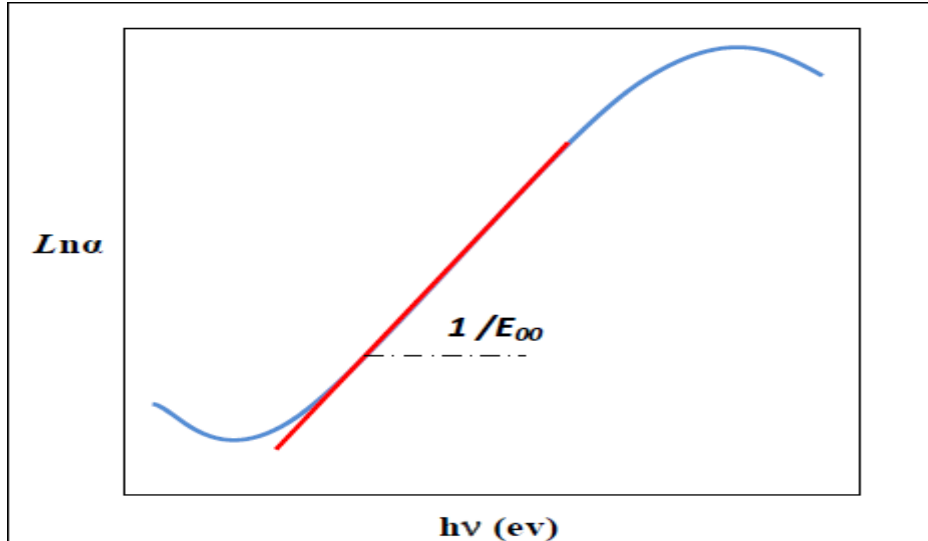


Figure II.15 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ [50].

II.5.3. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de SnO_2 pur et dopées Nickel sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés la conductivité électrique et l'énergie d'activation.

II.5.3.1. Technique de l'effet Hall

L'effet hall est une technique de caractérisation électrique. Les mesures électriques de l'effet hall permettent de la résistivité, coefficient de hall, concentration de porteur et la mobilité.

Le principe de l'effet Hall repose sur deux forces. Force magnétique de Lorentz et force électrique de Hall dans un semi-conducteur parcouru par un courant et soumis à un champ magnétique [53].

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [Putley 1960] est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustre à la figure. II.16.

Un courant I circule le long de l'axe X , en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction Z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant selon la direction Y .

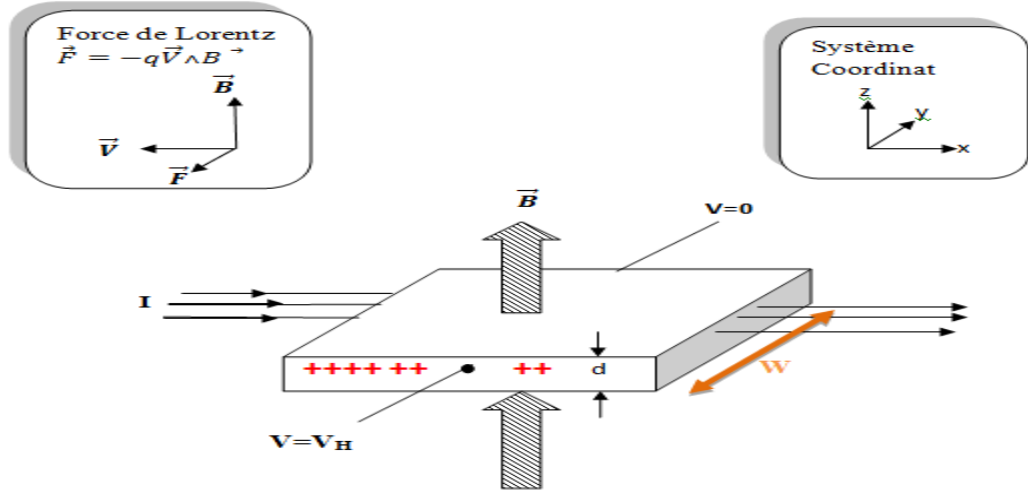


Figure.II.16 : Principe de l'effet Hall.

Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée tension de Hall (V_H) :

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \quad (\text{II.10})$$

e : charge de l'électron.

N_H : la concentration des porteurs de charge.

La mesure de l'effet hall réalisé sur un système Ecopia HMS-3000 dans l'université de Constantine 1. Ce dispositif est équipée d'un aimant produisant un champ de **0.55 T**.

L'appareil, utilisant un support pour échantillon de quatre pointes disposées en carré et reliées à un générateur pour réaliser les mesures électriques, est un système complet de mesure de la résistivité, du coefficient de Hall, de la concentration de porteurs et de leur mobilité.

II.5.4. Dispositif de mesure de l'angle de contact

La figure II.17 présente le schéma du dispositif que nous avons réalisé et utilisé pour la mesure de l'angle de contact.

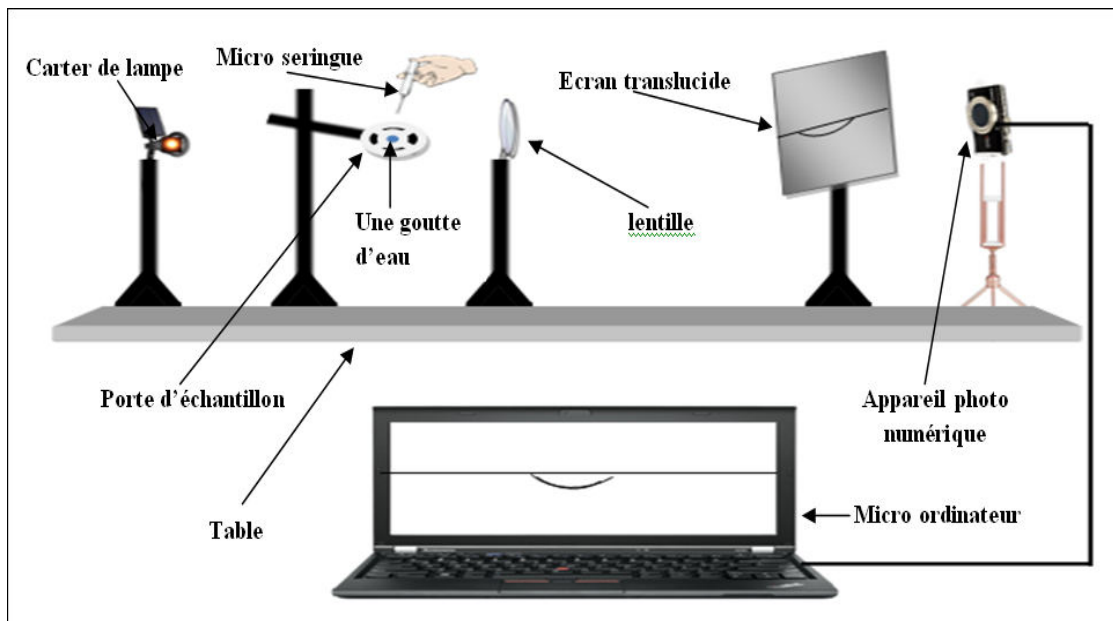


Figure II.17 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.

Nous avons mesuré les angles statiques de contact grâce à ce système optique composé d'une lampe délivrant une lumière blanche pour l'éclairage et la projection de l'image de la goutte déposée sur l'échantillon (source lumineuse (6 V, 30 W)) et d'une lentille de projection permettant l'agrandissement de l'image de la goutte projetée sur un écran translucide de dimension (25x25 cm²). Nous avons déposé une goutte de faible volume (5 µl) de l'eau distillée (H₂O), sur la surface de nos films élaborés en utilisant une microseringue. Nous avons fixé le volume du liquide à 5 µl afin d'éviter l'effet de la gravitation sur la valeur de l'angle de contact. Nous avons utilisé une caméra numérique pour l'acquisition de la photo de la goutte et son transfert à un PC.

Signalons que la mesure de l'angle de contact a été réalisée de manière statique sous atmosphère ambiante. Chaque valeur retenue est la moyenne de dix mesures.

II.6. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces à base de SnO₂ non dopé et dopé Ni (2%, 4%, 6%, 8% et 10%), ainsi que les étapes de nettoyage des

substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.

Chapiter III . Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'Etain (SnO_2) non dopée et dopées en Nickel. Le Nickel dans notre cas d'études est obtenu à partir du sel métallique ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Nous avons enquêté sur l'effet de la concentration du dopant sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de SnO_2 élaborés par la technique spray pyrolyse déposés sur des substrats en verre ordinaire portés à une température de l'ordre de 400 °C.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage Nickel (2%, 4%, 6%, 8% et 10%) sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques.

III.2. Vitesse de croissance

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de SnO_2 non dopé et dopées Nickel en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.1. On observe d'après le tableau III.1, une augmentation de 753 nm jusqu'à 905 nm pour les films SnO_2 pur et $\text{SnO}_2/2\%$ Ni, respectivement. On remarque également, au-delà de dopage de 2% jusqu'à 10% Ni une décroissance dans les valeurs d'épaisseur de films déposés avec la croissance de dopage

Echantillon	Epaisseur, (nm)
SnO_2 pur	753
$\text{SnO}_2/2\% \text{Ni}$	905
$\text{SnO}_2/4\% \text{Ni}$	698
$\text{SnO}_2/6\% \text{Ni}$	410
$\text{SnO}_2/8\% \text{Ni}$	300
$\text{SnO}_2/10\% \text{Ni}$	201

Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs des couches $\text{SnO}_2/\% \text{Ni}$.

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

$$V_d = \frac{d}{t} \quad \text{(III.1)}$$

Où d: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

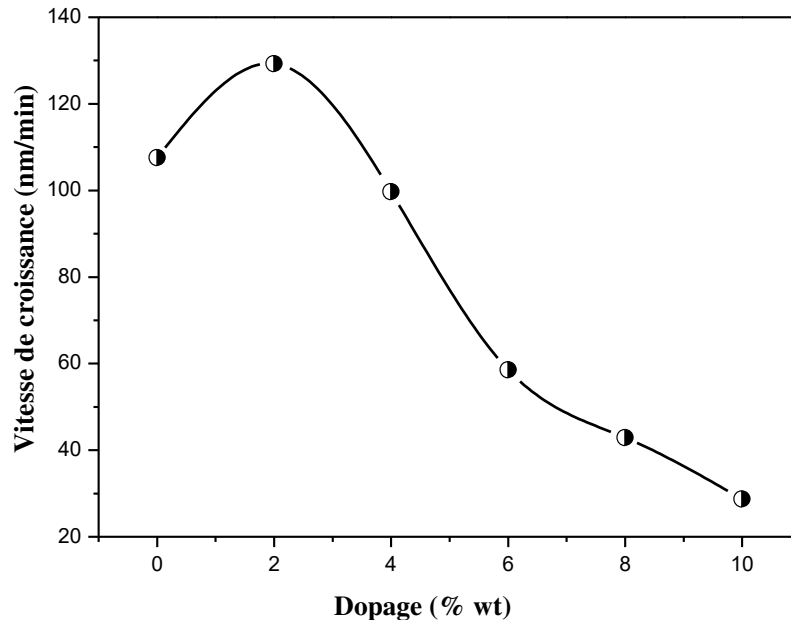


Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO₂ non dopé et dopés Ni pour différents pourcentages (0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%).

La figure III.1 représente la variation de la vitesse de croissance des couches minces de SnO₂ pur et dopées Nickel (0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%). On observe d'après la figure III.1 une augmentation de la vitesse de croissance jusqu'à 2% Ni. Au-delà de 2% Ni on constate une diminution de V_d dans la gamme de 2%-10% Ni. Le même résultat a été observé par Ziad Y. Banyamin et al [54] en étudiant des films de SnO₂ non dopé et dopés Fluor déposés par technique Magnetron sputtering pour des taux de dopage varié entre 0% - 7.4%.

III.3. Caractérisation structurale

III. 3.1. Spectres de diffraction des rayons X

Pour déterminer la cristallinité et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction aux rayons X d'un diffractomètre de l'Université d'Oum el Boaghi. Les mesures ont été faites sur une couche de SnO₂ non dopée élaborée à 400°C et sur des couches de SnO₂ dopées à différente concentration en Ni élaborées

sous les mêmes conditions. A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de SnO₂ déposées, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, si elles sont cristallines, poly cristallines ou bien amorphes.

La figure III.2 montre les spectres de diffraction des rayons X de deux couches minces de SnO₂ dont une est non dopée et l'autre dopée 8% Ni.

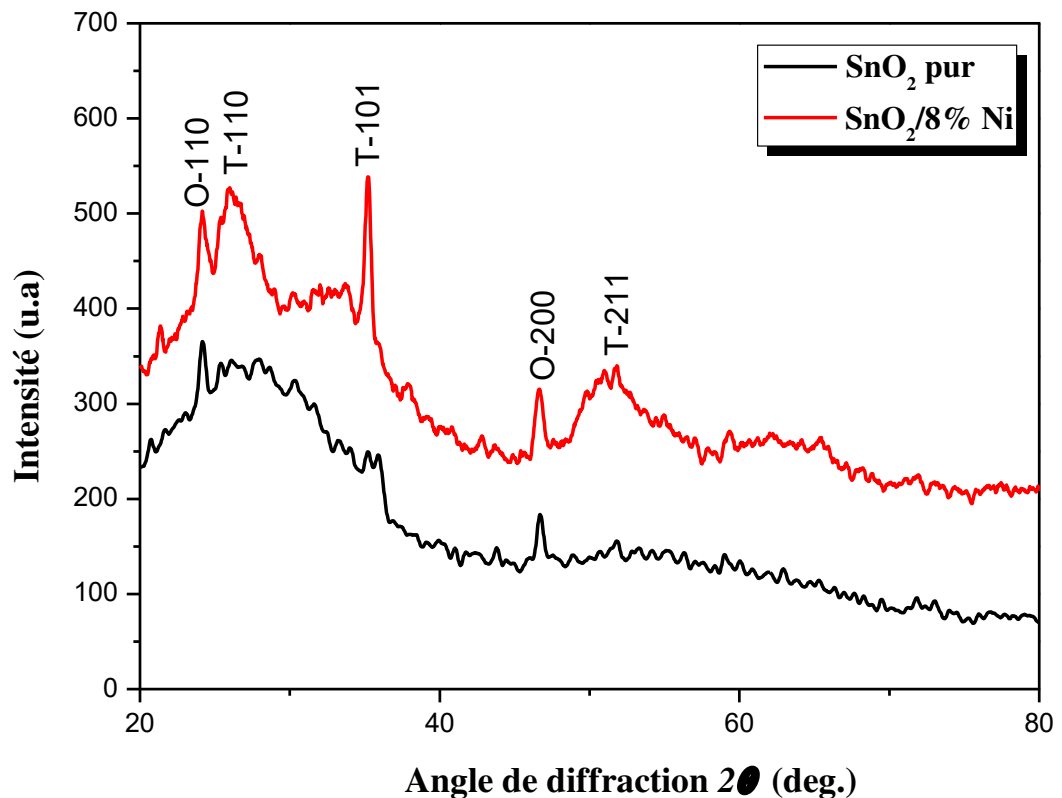


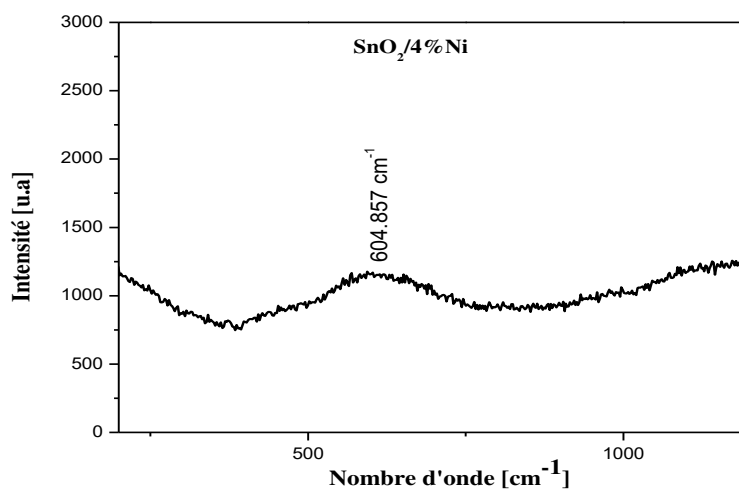
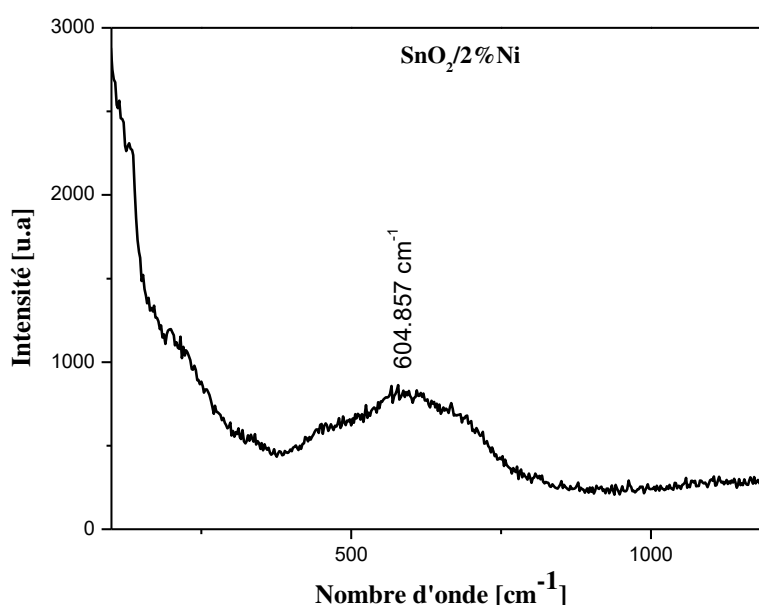
Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des films SnO₂ pur et SnO₂/8% Ni.

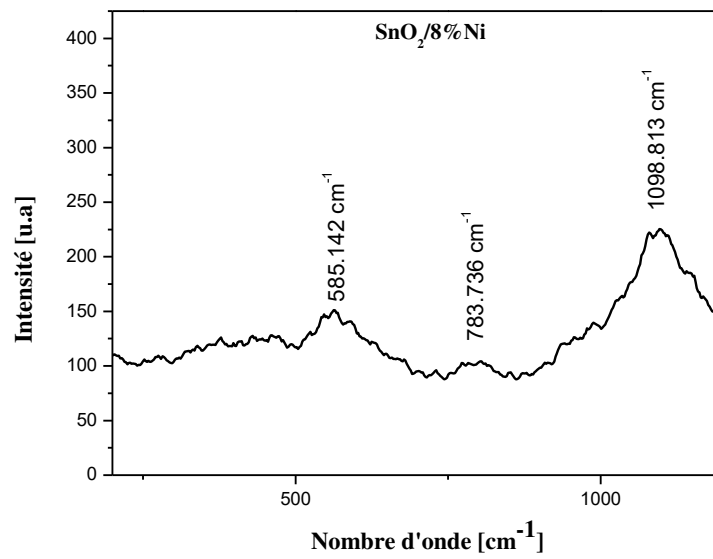
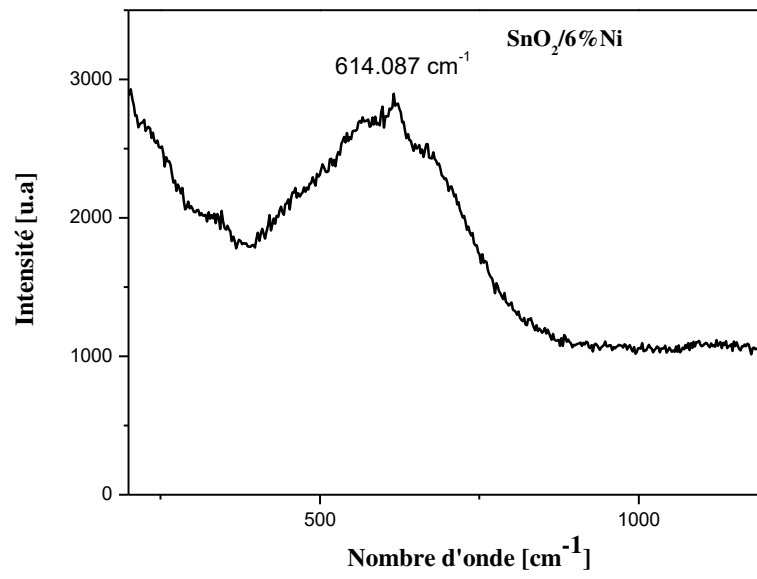
La figure III.2 montre que le film obtenu à partir de SnO₂ pur a une structure cristalline par la présence des pics avec les directions (110) et (200) situés dans les angles 25.04° et 46.17°, respectivement. Le même comportement a été observé par les travaux de F. de Moure-Flores et al. [60]. Suivant la figure précédente on remarque aussi pour le film de SnO₂ pur le pic le plus intense (110) correspond à la structure orthorhombique [60]. Toujours sur la même figure on constate aussi pour le film SnO₂ dopé 8%Ni le changement de la structure et poly-cristalline suivant les plans (110), (101), (200) et (211). De plus, on observe aussi un pic plus intense (101) situé autour de l'angle 36.05° correspondant à la structure tetragonale. Ce résultat est en bon accord

avec ceux publiés par plusieurs auteurs [60-61]. Donc on peut conclure que le dopage avec le Nickel change la structure des films élaborés.

III.4. Caractérisation vibrationnelle (Raman)

Afin de réaliser une étude plus complète de l'oxydation de SnO₂ dopé Ni, une caractérisation vibrationnelle par spectroscopies Raman a été réalisée sur les films élaborés à 400°C. L'intérêt des spectroscopies vibrationnelles est d'apporter des indices supplémentaires de l'existence des phases SnO₂ et SnO. Ainsi, on peut obtenir des informations sur la qualité de l'échantillon.





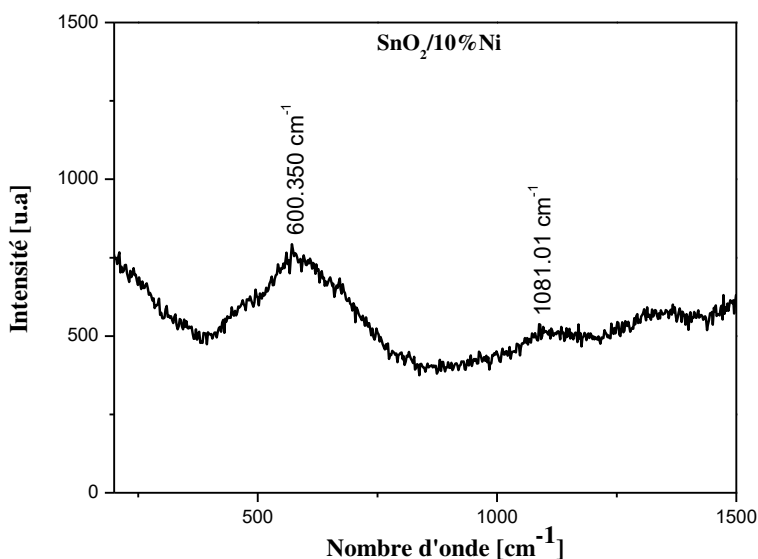


Figure III. 3 : Spectres Raman des films minces SnO₂ préparés à différents % de dopage Nickel.

On constate que les films élaborés de SnO₂ en fonction de différents taux de dopage Ni (figure III.3) la présence des pics situés à 604.857 cm⁻¹, 604.857 cm⁻¹ et 614.08 cm⁻¹ pour les films déposés de SnO₂ dopés 2% Ni, 4% Ni et 6% Ni, respectivement. On constate aussi l'apparition des nouveaux pics 585.141 cm⁻¹ correspond au mode A_{1g} et 783.736 cm⁻¹ correspond au mode B_{2g} pour le film dopé 8%Ni. De plus, pour le film dopé 10% Ni, on remarque l'apparition de deux pics situés à 575.824 cm⁻¹ et 1081.01 cm⁻¹. On observe aussi, la présence de pic plus intense pour les films 2%, 4%, 6% et 10% Ni situés à 604.857 cm⁻¹. Ce pic est attribué au mode principal A_{1g} de la phase rutile de SnO₂ qui correspond aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Sn-O [55]. Ces résultats sont rapprochés de ceux cités dans la littérature, l'écart trouvé peut être affecté la technique de préparation des couches minces de SnO₂ non dopée et dopées Ni.

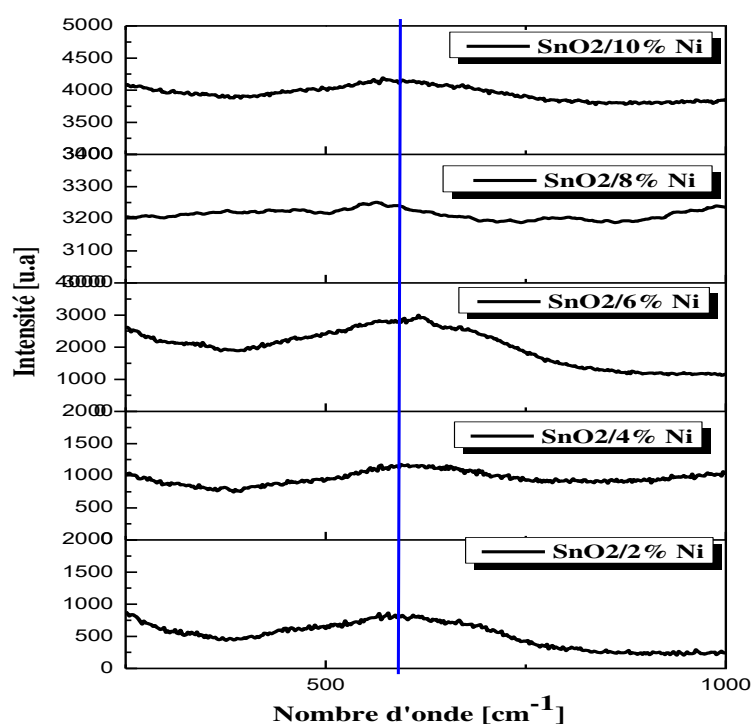


Figure III.4 : Evolution de déplacement du pic le plus intense de mode A1g situé à 604 cm^{-1} de la phase rutile de SnO_2 avec le taux de dopage Ni.

La figure III.4, représente l'évolution de déplacement du pic le plus intense de mode A1g situé à 604 cm^{-1} de la phase rutile de SnO_2 avec le taux de dopage Ni. D'après la figure III.5, on remarque il y'a un déplacement légèrement par fois vers les grandes nombre d'onde et par fois vers les petits nombre d'onde. On peut dire que le dopage par fois conduit à un léger déplacement de mode vers le bleu (grande nombre d'onde) et par fois vers le rouge (petit nombre d'onde) est dû à l'apparition des nouveaux pics (783.736 cm^{-1} , 198.813 cm^{-1} et 1081.01 cm^{-1}).

III.5. Caractérisation optiques

III.5.1. Comportement dans l'ultra-violet et visible

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance T, des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes T (λ) obtenues sont appelées spectres de transmission.

La figure III.5 représente les différents spectres de transmission des échantillons déposés en fonction du pourcentage d’Nickel en masse dans la solution, dans la gamme des longueurs d’onde se trouvant entre 300 à 800 nm.

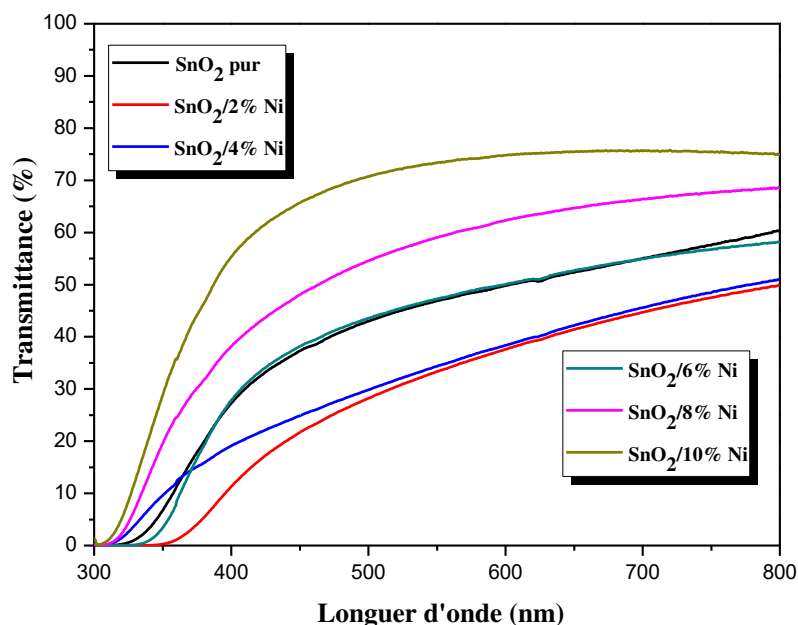


Figure III.5 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d’onde des films élaborés à base de SnO₂ pour différents taux de dopage de Nickel.

On remarque une amélioration de la transmittance dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm) en fonction du pourcentage de Ni avec une forte valeur de transmittance obtenu (T_{moy} autour de 74%) pour le film de SnO₂/10%Ni. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par plusieurs auteurs [56] conférant aux couches minces de SnO₂ dopées élaborées par d’autres méthodes. Autrement dit, on observe aussi une transmittance inférieure pour le film de SnO₂/2%Ni à celle de l’échantillon non dopé ce qui est interprété par l’augmentation de l’épaisseur des films (tableau III.1). Le bord d’absorption se déplace vers les hautes longueurs d’onde avec le dopage. Cette absorption est due au décalage des courbes d’absorption inter-bandes (bande de valence-bande de conduction) vers les grandes énergies, d’une part. D’autre part, on remarque qu’il y’a une augmentation de la transmittance pour les films dopé Ni (2%, 4%, 6%, 8% et 10%). Cette amélioration est due à la diminution de l’épaisseur de couche.

III.5.2. Détermination d'énergie de Gap optique E_g

A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV- visible, on peut déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du SnO_2 , α s'exprime en fonction du gap (E_g)

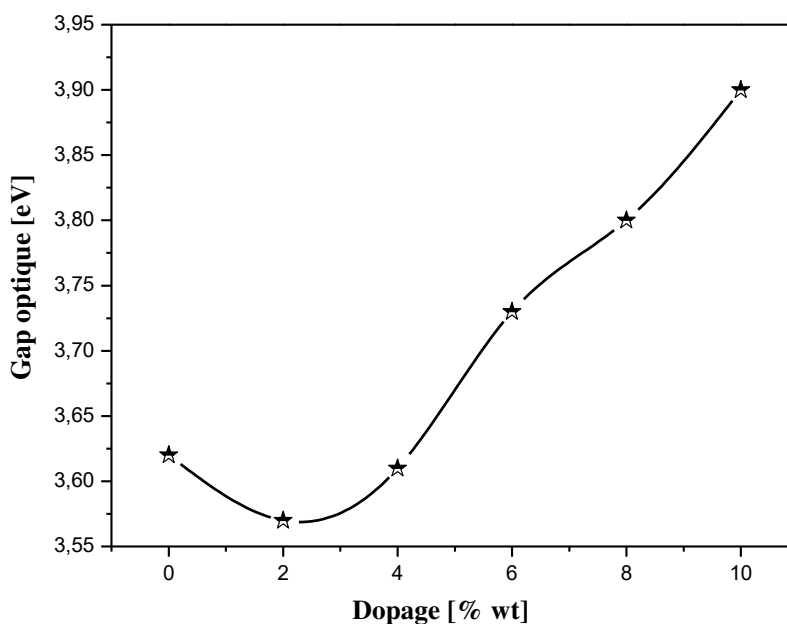


Figure III.6 : Variation du gap optique des films de SnO_2 préparés avec différents pourcentages de dopage Nickel.

Sur la figure III.6, nous avons rapporté la variation du gap optique des films SnO_2 non dopé et dopés Nickel pour différents pourcentages de dopage en fonction d'énergie. On observe une diminution du gap optique jusqu'à 2%Ni. Après cette valeur du dopage, le gap optique augmente avec le pourcentage de dopage du Nickel.

L'augmentation du gap dans l'intervalle 2% - 10% est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage). Cette augmentation du gap avec le dopage probablement est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films SnO_2 . Ce phénomène est connu sous le nom d'effet BURSTEIN-MOSS (BM) [1]. Donc on peut dire, que la présence de Nickel dans la couche jouant bien le rôle de dopant. L'augmentation du Nickel dans la couche c.-à-

d. dans la solution mère, les porteurs de charge introduits en plus dans les couches de SnO₂ remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau.

III.5.3. Energie d'Urbach (déordre)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [4]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{III.2})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{III.3})$$

Nous avons calculé la largeur de queue E_{00} dans les films dopés. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.7.

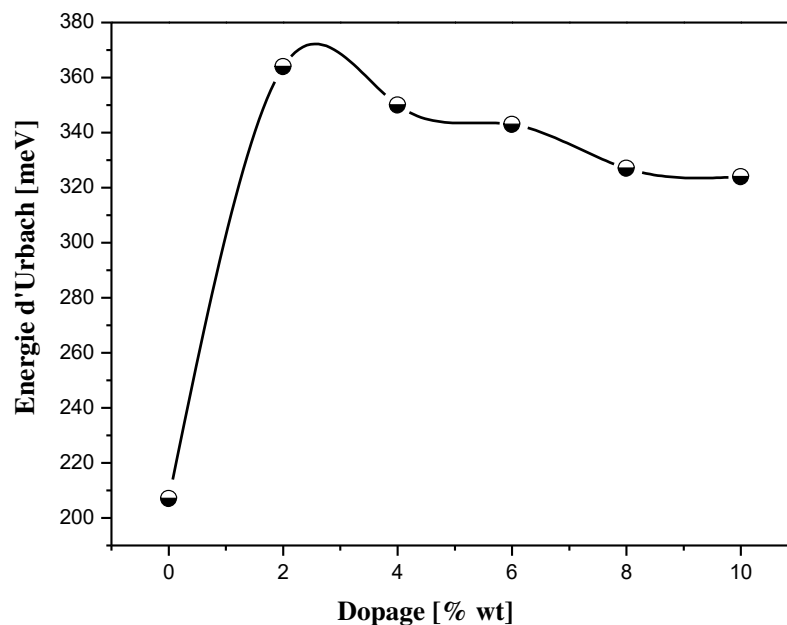


Figure III.7 : Variation de désordre E_{00} (énergie d’Urbach) des films de SnO_2 en fonction de différents pourcentages de dopage Nickel.

D’après la figure III.6, on remarque une augmentation du désordre apparaît avec l’introduction du dopant de 2% Nickel dans le réseau du SnO_2 , cette augmentation est fort possible cause par l’augmentation avec l’épaisseur du nombre d’atomes de l’étain ou de Nickel on position interstitiel [57]. Il faut rappeler qu’à forte vitesse de croissance les atomes n’ont pas suffisamment le temps de se réorganiser et d’occuper des sites stables et favorables ce qui a pour conséquence l’apparition d’une large densité de défauts de structure caractérisée par un fort désordre dans le réseau du film. Par conséquent l’augmentation de l’épaisseur conduit à un film fortement désordonné. Avec l’augmentation de dopage entre 4% jusqu’à 10% on observe une diminution de l’énergie d’Urbach. Cette diminution est du probablement par la diminution de désordre structurelles et que la stœchiométrie s’améliore. On peut dire que cette variation pour les états localisés provenant des nouveaux donneur des atomes interstitielles de l’oxygène ou les lacune de Sn des couches minces de SnO_2 non dopé et l’effet de dopage Ni ($\text{SnO}_2:\text{Ni}$) [41]. 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.8). Cette résultat est en bon accord avec Qui et al. [58].

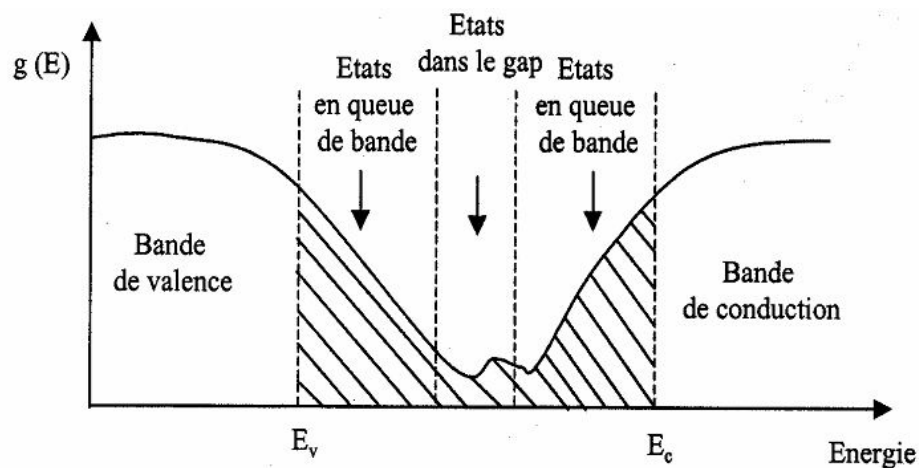


Figure III.8 : fonction de distribution des états d’énergie dans les bandes [37].

III.5.4. Détermination de l’indice de réfraction et la porosité

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 obtenu pour les couches SnO₂ non dopée et dopés Ni, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [59] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad \text{(III.4)}$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13,6 eV et 3,4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.2.

Echantillon	Indice de réfraction
SnO ₂ pur	2.18
SnO ₂ /2% Ni	2.192
SnO ₂ /4% Ni	2.182
SnO ₂ /6% Ni	2.153
SnO ₂ /8% Ni	2.137
SnO ₂ /10% Ni	2.114

Tableau III.2 : Les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO₂ non dopé et dopé Nickel pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.2 on constate que les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.114 et 2.192, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite, on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction. De plus, les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO₂ diminuent avec le dopage de Ni. Cette variation de l'indice de réfraction des films SnO₂ en fonction de dopage de Ni est comparable à celle trouvé par d'autre auteur [56]. Ce comportement est du probablement à les homogénéités et transparentes des films élaborés.

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 [59] :

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2-1}{N^2-1} * \frac{N^2+2}{n^2+2}\right) * 100 \quad \text{(III.5)}$$

Où N = 2 [59], les valeurs de porosité calculées des films minces en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.3.

Echantillon	Porosité, (%)	Désordre, (meV)
SnO ₂ pur	11.14	207
SnO ₂ /2% Ni	11.85	364
SnO ₂ /4% Ni	11.29	350
SnO ₂ /6% Ni	9.57	343
SnO ₂ /8% Ni	8.63	327
SnO ₂ /10% Ni	7.24	324

Tableau III.3 : Les valeurs de la porosité et le désordre des couches minces SnO₂ non dopée et dopées Nickel pour différents pourcentages.

D’après le tableau III.3, on remarque que la variation de la porosité est similaire à l’évolution de désordre en fonction de taux de dopage Nickel. Ce comportement est dû une meilleure organisation du réseau de film et une réduction de la densité des films élaborés (diminution de l’indice de réfraction en fonction de dopage).

III.6. Angle de contact

La figure III.9 montre la différence qui apparaît entre une photo d’une goutte d’eau sur un film de SnO₂ pur et d’autre film de SnO₂ dopé 10%Ni. Afin d’éviter tout effet de l’évaporation du liquide d’eau, toutes les mesures de l’angle de contact sont effectuées pendant 5 secondes après le dépôt d’une goutte d’eau sur nos films.



(a) SnO₂ pur, $\theta = 77.04^\circ$



(b) SnO₂ dopé 10%Ni, $\theta = 82.96^\circ$

Figure III.9 : Photo d’une goutte d’eau sur un film de SnO₂

(a) SnO₂ non dopé, (b) SnO₂ dopé 10%Ni.

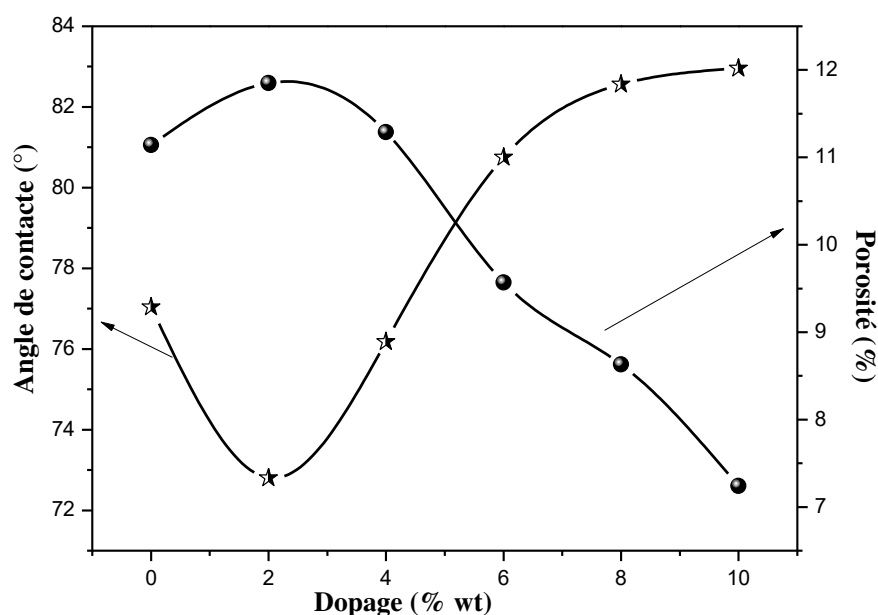


Figure III.10 : Variation de l'angle de contact et la porosité pour les films SnO₂ en fonction de pourcentage de dopage Ni (0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%).

Nous avons rapporté sur la figure III.10 la variation de la porosité et de l'angle de contact du goutte d'eau sur des films de SnO₂ non dopé et dopés Ni (2%, 4%, 6%, 8% et 10%). Nous remarquons que l'angle de contact décroît pour le film dopé 2%Ni, d'une part. D'autre part, on observe aussi une augmentation de l'angle de contact entre 72° jusqu'à 82.96° pour les films dopé de 2%Ni et 10%Ni, respectivement. De plus, on remarque aussi l'évolution de l'angle de contact est inversement par rapport à la variation de la porosité de nos films élaborés. Donc on peut conclure que l'angle de contact est lié fortement à la porosité. Autrement dit, ce comportement est du probablement à la nature des espèces réagissent avec la surface de nos films de type hydrophile qui sont responsables du caractère mouillant.

III.7. Caractérisation électrique (Effet HALL)

Sur le tableau III.4, nous avons portés l'évolution de la résistivité et la concentration en fonction de différents pourcentages de dopage Nickel.

Echantillon	Résistivité, ($\Omega.cm$)	Concentration, (cm^{-3})
SnO ₂ pur	$0.6485 \cdot 10^2$	$3.45 \cdot 10^{14}$
SnO ₂ /2% Ni	$1.485 \cdot 10^2$	$1.323 \cdot 10^{14}$
SnO ₂ /4% Ni	$2.501 \cdot 10^2$	$1.093 \cdot 10^{14}$
SnO ₂ /6% Ni	$2.953 \cdot 10^2$	$5.035 \cdot 10^{13}$
SnO ₂ /8% Ni	$1.602 \cdot 10^3$	$2.070 \cdot 10^{13}$
SnO ₂ /10% Ni	$2.10 \cdot 10^3$	$1.338 \cdot 10^{13}$

Tableau III.4 : Les valeurs de la résistivité et la concentration des films élaborés à partir de SnO₂ pur et dopés Ni pour différents taux de dopage (2%, 4%, 6%, 8% et 10).

Le tableau III.4, présente la variation de la résistivité des couches mince de SnO₂ en fonction de pourcentage de dopage Nickel. On remarque que la résistivité augmente avec l'augmentation de dopage. La variation de la résistivité est attribuée à la variation de la concentration des porteurs et/ou la mobilité. Ces paramètres sont directement liés à la structure du film. Les valeurs de résistivité trouvée sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs [56].

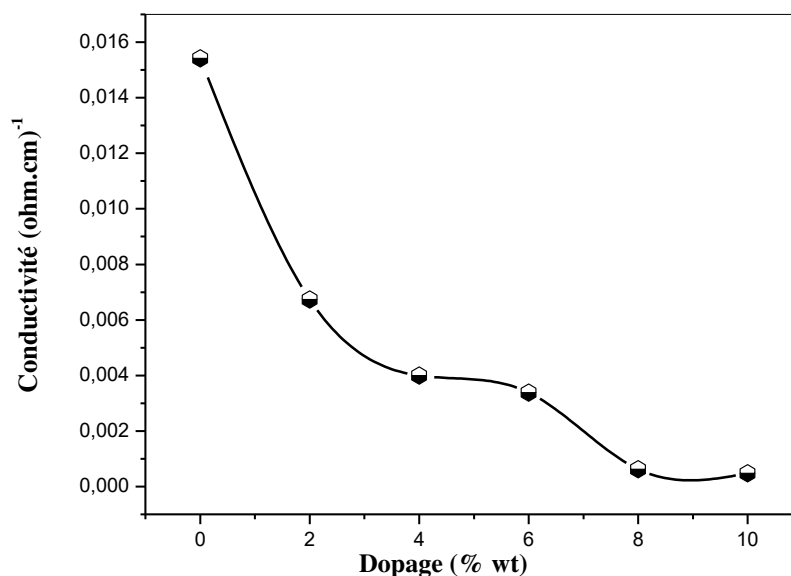


Figure III.11 : Variation de la conductivité des films de SnO₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Nickel.

La figure III.11, représente la variation de la conductivité des films de SnO₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Nickel. D'après la figure précédente, on remarque une diminution de la conductivité du couche SnO₂ en fonction du pourcentage 0% à 10% (c'est-à dire la conductivité pour la couche SnO₂ non dopé égal $1.5420 \cdot 10^{-2}$ diminue à $6.2422 \cdot 10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$), on peut expliquer cette diminution de la conductivité probablement par la diminution dans la mobilité des porteurs en fonction du dopage, d'une part. D'autre part, cette diminution est due probablement à la diminution de la concentration (voir tableau III.4). De plus, ce comportement est dû à la modification de la structure interne des couches de SnO₂ par l'effet d'augmentation de pourcentage du dopant par la diminution de la taille de cristallite, qui provoque aussi l'augmentation de la diffusion des porteurs de charge par les joints des grains [59].

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, Raman, UV-Visible, l'angle de contact et l'effet Hall) pour nos films élaborés à partir de SnO₂ pur et dopés Ni (2%, 4%, 6%, 8% et 10%) par Spray pyrolyse. Les résultats de la caractérisation obtenu de DRX montre qu'il y a un changement dans la structure cristalline de type orthorhombique vers une structure de type tetragonale pour les films de SnO₂ pur et SnO₂/10% Ni, respectivement. De plus, la caractérisation vibrationnelle Raman montre une phase Rutile pour les films dopés Ni 4%, 6% et 10%. Autrement dit, on obtient une augmentation de la transmittance en fonction de dopage avec une forte valeur moyenne autour de 74% pour le film de SnO₂/10%Ni. L'angle de contact montre un caractère hydrophile avec des valeurs inférieures à 90° pour tous les films élaborés. L'analyse électrique montre une diminution de la conductivité en fonction de dopage du Nickel.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'effet de dopage Nickel sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films.

Dans cette étude, on a préparées nos films à base de SnO_2 pur 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 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, une température du substrat égale à 400°C , une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 16 cm et une molarité de la solution = 0.1 mol/litre, un temps de dépôt égal à 7 min. Les taux de dopage varié entre 2% et 10% avec un pas de 2%.

Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de SnO_2 en fonction de dopage Ni avec les différentes caractérisations sont :

- ✚ Les résultats de la caractérisation de DRX montre que le film élaboré à partir de SnO_2 pur montre une structure cristalline de type orthorhombique par la présence des pics suivants les directions (110) et (200) sont situés dans les angles 25.04° et 46.17° , respectivement. Pour le film SnO_2 dopé 8%Ni on a un changement de la structure de type tetragonale suivant les plans (110), (101), (200) et (211).
- ✚ La caractérisation vibrationnelle Raman montre la présence des pics situés à 604.857 cm^{-1} , 604.857 cm^{-1} et 614.08 cm^{-1} pour les films déposés de SnO_2 dopés 2% Ni, 4% Ni et 6% Ni, respectivement. De plus, l'apparition des nouveaux pics correspondent à 565 cm^{-1} et 709.042 cm^{-1} pour le film dopé 8%Ni, d'une part. D'autre part, pour le film dopé 10% Ni l'apparition de deux pics situé à 575.824 cm^{-1} et 1081.01 cm^{-1} . Autrement dit, la présence de pic plus intense pour les films 2%,4%, 6% et 10% Ni situé à 604.857 cm^{-1} . Ce pic est attribué au mode principal A_{1g} de la phase rutile de SnO_2 qui correspond aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Sn-O.
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons élaborés ont présenté une augmentation de la

transmittance pour les films dopé Ni (2%, 4%, 6%, 8% et 10%). De plus, une forte valeur de transmittance obtenu (T_{moy} autour de 74%) pour le film de SnO₂/10%Ni. De plus, une croissance du gap optique et une décroissance de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de pourcentage de dopage du Nickel dans le film. Autrement dit, une diminution de l'indice de réfraction et celle de la porosité toujours en fonction de de dopage du Nickel.

- ✚ Les résultats de l'angle de contact montre une augmentation de l'angle de contact entre 72° jusqu'à 82.96° pour les films dopé de 2%Ni et 10%Ni, respectivement. Donc on peut conclure que les films déposés sont de caractères hydrophiles.
- ✚ L'analyse électrique montre que la résistivité augmente et la diminution de la concentration en fonction de dopage du Nickel.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour une meilleur transmittance pour les films dopés Nickel, d'une part. D'autre part, la conductivité élevée est trouvé pour le film non dopé. Donc, le dopage avec le Nickel améliore la transmittance et diminue la conductivité. Comme perspective, pour améliorer la conductivité des films dopés Ni on propose un co-dopage Fluor et Nickel pour différents concentrations et/ ou de déposer des films épais

Références bibliographiques

- [1] Warda DARANFED, 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, pp. 01-04, 2019.
- [2] N. Zebbar, M.S. Aida, A.Hafdallah, W. Daranfede, H. Lekiket and M. Kechouane, “Properties of ZnO thin films grown on Si substrates by ultrasonic spray and ZnO/Si heterojunctions”, Materials Science Forum Vol. 609, pp 133-137, 2009.
- [3] V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, S. Kose, F. Atay, “Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films”, Applied Surface Science, Vol. 256, pp. 6586–6591, 2010.
- [4] W. Daranfede, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, “Cu₂ZnSnS₄ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 542, pp. 22–27, 2012.
- [5] MEDJNOUN kahina, “Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERI TiziOuzou, 2009.
- [6] HAFDALLAH Abdelkader, “Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique”, mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2007.
- [7] Soumaia ABBAS, “Détermination Spectroscopique des Grandeurs photoélectroniques du SnO₂ Dopé Elaboré par Spray Ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [8] Iyad Saadeddin, “Préparation et caractérisation des nouvelles électrodes transparentes à base de SnO₂ (indice) et In₂(indice)O₃(indice) : sous forme de céramiques et couches minces”, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2007.
- [9] HAFDALLAH Abdelkader, “Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2016.
- [10] SEFARDJELLA Hocine , “Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain”, Thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [11] DAHOU Fatima Zohra, “Elaboration des Couches Minces Originales pour Réalisation de Cellules Solaires”, Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2011.
- [12] E. Elangovan and K. Ramamurthi, Applied Surface Science, vol. 249, p. 183, 2005.

- [13] Fatima Mahcène, “Contribution à l’étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d’oxyde de Zinc ZnO ”, mémoire de magister, université MENTOURI-CONSTANTINE, 2012.
- [14] S. Boulmelh, "Élaboration et caractérisation d’un dépôt de couches minces d’oxyde de zinc par spray pyrolyse", mémoire de magister, univ. Frères Mentouri Constantine ,2015.
- [15] BOUBRIK 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 MAMMARI TiziOuzou, 2013.
- [16] BOUSSOUM Ouiza, “Etude de l’effet d’une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d’une cellule solaire au Silicium”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMARI TiziOuzou, 2011.
- [17] OUAGUEF Mohamed Abdelkrim, “Elaboration et Caractérisation Structurale de Couches Minces du Trioxyde de Tungstène WO₃”, mémoire de Magister, ENP - ORAN, 2014.
- [18] Jérôme Garnier , “Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, Université d’Angers, 2009.
- [19] KHENATCHA Fatima , “Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique”, mémoire de Magister, ENSET - ORAN, 2011.
- [20] Achour RAHAL, “Optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO₂ élaborées par ultra son”, Thèse de Doctorat, université Mohamed Khider - Biskra, 2017.
- [21] Roy G. Gordon, “Criteria for Choosing Transparent Conductors,” MRS BULLETIN/AUGUST 2000 .
- [22] MESROUK Mehdi, “Etude d’une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/ TCO pour une cellule solaire organique”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMARI TiziOuzou, 2013.
- [23] Sylvie FAÏ, “L’oxyde de Zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires”, Thèse de Doctorat, EPF DE LAUSANNE, 2003.
- [24] F. Ynineb, “Contribution à l’élaboration des couches minces d’oxydes transparents conducteurs(TCO) ”, mémoire de magister, université de Constantine, 2010.
- [25] Salah GHANEM, “Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d’oxydes de zinc pour applications capteurs”, Thèse de Doctorat, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2016.
- [26] Cyril TROPIS, “Analyse et Optimisation des performances d’un capteur de gaz à

base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂”, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.

[27] BENZAROUK Hayet, “Etude des propriétés physico-chimiques des oxydes transparents conducteurs (OTC) en couches minces. Application à l’énergie solaire”, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhar Annaba, 2013.

[28] Mohamad Hijazi , “Capteur de gaz SnO₂ fonctionnalisé fonctionnant à température ambiante, sensible et sélectif pour la détection d’ammoniac”, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2017.

[29] HOURI Nadia, “Mise en œuvre d’une cellule solaire de type Grätzel à partir de l’optimisation des couches minces:TiO₂, SnO₂, ZnO et du colorant”, mémoire de Magister, Université d’Oran des sciences et de la technologie (USTO), 2014.

[30] Chourouk NASSIRI , “Contribution à l’étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d’étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor)”, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat , 2017.

[31] S. Ebrahimi-Koodehi , F. E. Ghodsi and J. Mazloom, “Optical, electrical, and electrochemical behavior of p-type nanostructured SnO₂:Ni (NTO) thin films,”, 2018.

[32] J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar and S. Umamaheswari, Spectrochim. Acta. A: Mol.Biomol. Spectrosc., 143 (2015)172.

[33] H, Hidalgo, “Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d’alumine dans une post-décharge micro-onde”, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003.

[34] Lazhar BEN MABROUK, “Etude des spectres d’émission d’ions de déposition sur couches”, mémoire de Magister, Université de Ouargla, 2003.

[35] Lionel SEJOURNE , “Mise au point d’un système d’analyse par spectroscopie Raman en cellule blindée application au graphite nucléaire”, mémoire grade ingénieur, CNAM - Paris, 2012.

[36] Salah YAHIAOUI , “L’effet de la molarité des différentes sources d’étain sur les propriétés des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique ”, mémoire de magister, université Mohamed Khider - Biskra, 2014.

[37] W. Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de Cu₂ZnSnS₄”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.

[38] Baghriche Lilie, “Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique”, mémoire de magister,

université MENTOURI-CONSTANTINE, 2006.

[39] Amel DJADAI, “L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique ”, mémoire de magister, université Mohamed Khider - Biskra, 2012.

[40] MAACHE MOSTEFA , “Dépôt et caractérisation de couches minces de ZnO par spray pyrolyse”, mémoire de magister, université Mohamed Khider - Biskra, 2005.

[41] BARIR Rafia, “Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray”, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.

[42] E. F. Keskenler, G. Turgut, S. Aydin, S. Dogan and B. Duzgun, “The effect of fluorine and tungsten co-doping on optical, electrical and structural properties of tin (IV) oxide thin films prepared by sol–gel spin coating method,” Opt. App., vol. 33, pp. 663-678, 2013.

[43] Meriem MESSAOUDI, “Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2016.

[44] Florent HILD, “Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)”, Thèse de Doctorat, Université DE LORRAINE, 2016.

[45] Amira BOUHALI, “Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de plomb, de strontium et de lanthane”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2014.

[46] MEDJNOUN Kahina, “Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, Université MOULOUD MAMMERI Tizi-Ouzou, 2015.

[47] Melle Flavie BONDU, “Etude de la conformation d'adsorption de l'acide isonicotinique sur Au<111> par spectroscopie d'impédance-Raman et modulation de capacité”, Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE CURIE, 2013.

[48] <https://docplayer.fr/7065816-Spectroscopie-raman-i-applications.html> ,consulté le 14/06/2019

[49] Daideche Khadidja , “Elaboration électrochimique des films minces de SnO2 : effets des conditions d'électrodéposition”, Thèse de Doctorat, Université FERHAT ABBAS SETIF-1, 2018.

- [50] Lilia Baghriche, “Elaboration et caractérisation des couches minces d’Oxyde de Zinc et Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2015.
- [51] KHARROUBI Bachir, “Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université d’Oran (USTO-MB), 2014.
- [52] FASSI Ramzi, “Élaboration et caractérisation de couche absorbante des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, mémoire de magister, université MENTOURI-CONSTANTINE, 2012.
- [53] TAABOUCHE Adel, “Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique”, Thèse de Doctorat, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2015.
- [54] Ziad Y. Banyamin, Peter J. Kelly, Glen West and Jeffery Boardman, “Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering”, *Journal of coatings*, Vol. 4, pp. 732-746, 2014.
- [55] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vila and J. R. Morante, “The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, pp. 1550-1557, 2001.
- [56] Rechem Djamil, Khial Aicha, Kaour Salma, Sara Benzitouni, “Structural, morphological and optical properties of Nickel-doped SnO_2 nanostructure materials prepared by the sol–gel method under different heat treatments”, 978-1-5090-1207-7/16/\$31.00©2016 IEEE, pp. 169-172, 2016.
- [57] S. Rahmane, “Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron”, Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, 2008.
- [58] 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*, vol. 134, pp. 166–170, 2008.
- [59] Allag Abdelkrim, Saad Rahmane, Ouahab Abdelouahab, Attouche Hafida and Kouidri Nabila, “Optoelectronics properties of SnO_2 thin films sprayed at different deposition times”, *Chin. Phys. B*, Vol. 25, pp. 01-07, 2016.
- [60] F. de Moure-Flores, A. Guillen-Cervantes, K.E. Nieto-Zepeda, J.G. Quinones-Galvan, A. Hernandez-Hernandez, M. de la L. Olvera, and M. Melendez-Lira, “ SnO_2 :F

thin films deposited by RF magnetron sputtering: effect of the SnF₂ amount in the target on the physical properties”, *Revista Mexicana de Fisica*, Vol. 59, pp. 335–338, 2013.

[61] EYÜP FAHRI KESKENLER, GÜVEN TURGUT, SERDAR AYDIN, SEYDI DOGAN, BAHATTIN DUZGUN, “The effect of fluorine and tungsten co-doping on optical, electrical and structural properties of tin (IV) oxide thin films prepared by sol–gel spin coating method”, *Optica Applicata*, Vol. XLIII, No. 4, pp. 663-667, 2013.

Résumé :

Ce présent travail a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) pur et dopées Nickel (2%, 4%, 6%, 8% et 10%) par la technique Spray pyrolyse, afin d'étudier de l'influence de Ni sur les propriétés des films élaborés. La motivation pour l'emploi de cette technique est sa simplicité et le faible coût. Les résultats de la caractérisation obtenu de DRX montre que le film élaboré à partir de SnO_2 pur montre une structure cristalline de type orthorhombique par la présence des pics suivants les directions (110) et (200) sont situés dans les angles 25.04° et 46.17° , respectivement. Pour le film SnO_2 dopé 8%Ni on a un changement de la structure de type tetragonale suivant les plans (110), (101), (200) et (211). La caractérisation vibrationnelle Raman montre une phase Rutile pour les films dopés Ni 4%, 6% et 10%. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible présente une augmentation de la transmittance pour les films en fonction de dopage avec une forte valeur moyenne autour de 74% pour le film de $\text{SnO}_2/10\%Ni$. De plus, une croissance du gap optique et une décroissance de l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et la porosité avec l'augmentation de pourcentage de dopage du Nickel dans le film. L'angle de contact montre un caractère hydrophile avec des valeurs inférieures à 90° pour tous les films élaborés. L'analyse électrique montre une diminution de la conductivité et la concentration en fonction de dopage du Nickel.

Mots-clés : Couches minces, SnO_2 , Nickel, DRX, Raman, Angle de contact, Transmittance, Spray pyrolyse.

Abstract :

This work aims at the elaboration and the characterization of thin films of tin oxide (SnO_2) pure and doped with nickel (2%, 4%, 6%, 8% and 10%) by the technique Spray pyrolysis, to study the influence of Ni on the properties of the films produced. The motivation for the use of this technique is its simplicity and the low cost. The results of the characterization obtained from DRX shows that the film produced from pure SnO_2 shows a crystalline structure of the orthorhombic type by the presence of the following peaks the directions (110) and (200) are located in the angles 25.04° and 46.17° , respectively. For the SnO_2 film doped with 8% Ni we have a change of the tetragonal type structure according to the (110), (101), (200) and (211) planes. Raman vibrational

characterization shows a Rutile phase for the Ni-doped films 4%, 6% and 10%. Analysis by the UV-Visible spectrophotometer shows an increase in the transmittance for the films as a function of doping with a high average value around 74% for the SnO₂/10% Ni film. In addition, a growth in the optical gap and a decrease in Urbach's energy, the refractive index and the porosity with the increase in percentage of nickel doping in the film. The contact angle shows a hydrophilic character with values less than 90 ° for all the films produced. The electrical analysis shows a decrease in the conductivity and the concentration as a function of doping nickel.

Keywords: Thin layers, SnO₂, Nickel, DRX, Raman, Contact angle, Transmittance, Pyrolysis Spray.

ملخص:

يهدف هذا العمل الى اعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO₂ النقي والمطعم بالنيكل بواسطة تقنية رش الانحلال الحراري لدراسة تأثير النيكيل (2% 4% 6% 8% 10%) على خصائص الأفلام المنتجة ان الدافع وراء استخدام هذه التقنية هو بساطته وتكلفته المنخفضة وتبين نتائج التوصيف التي تم الحصول عليها من DRX أن الفيلم المنتج من SnO₂ النقي يظهر بنية بلورية من نوع تقويم العظام من خلال وجود القمم التالية في الاتجاهات (110) (200)

تقع في الزاويتين 25.04 درجة و46.17 درجة على التوالي بالنسبة لفيلم SnO₂ المطعم بالنيكل 8% لدينا تغير في هيكل النوع رباعي النوى وفقا للاتجاهات (110) (101) (200) (211) ويظهر التوصيف الاهتزازي لرامان مرحلة الريبيل للعينات الستة يظهر التحليل بواسطة مقياس الطيف الضوئي المرئي زيادة في النفاذية للأفلام كدالة منشطات بقيمة متوسطة عالية تبلغ حوالي 74% بالنسبة ل 10% بالإضافة الى ذلك هناك نمو في الفجوة البصرية وانخفاض في طاقة الايرباش ومؤشر الانكسار والمسامية مع زيادة نسبة مطعم النيكل في الفيلم تظهر زاوية التلامس شخصية محببة مع قيم أقل من 90 درجة لجميع الأفلام المنتجة يظهر التحليل الكهربائي انخفاضاً في الموصلية والتركيز كدالة لتطعيم النيكل

الكلمات الرئيسية: طبقات رقيقة، أكسيد القصدير، النيكل، DRX، رمان، زاوية التلامس، النفاذية، رذاذ الانحلال الحراري