

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : 03/ INST/2020



DOMAINE : SCIENCES TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION

Mémoire présenté pour l 'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

CHAABI Hamadane ET AMROUNE Ramzi

Intitulé

**Étude les propriétés structurales, optiques
et électriques des couches minces de SnO₂
dopées Zinc élaborées par spray pyrolyse**

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. M. BEN TOUMI	Université Mohamed Boudiaf- M 'sila	Président
Dr. N. GUERMAT	Université Mohamed Boudiaf- M 'sila	Rapporteur
Dr. H. BAKHTI	Université Mohamed Boudiaf- M 'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

*Nous remercions **ALLAH** le tout puissant de nous donner*

La volonté et le courage pour réaliser ce modeste travail.

*Nous remercions notre encadreur Dr. **Noubeil GUERMAT**,
enseignant à l'université de Mohamed BOUBIAF- M'sila, pour nos
avoir encadre, pour nos avoir guide et encouragé dans ce travail,
pour tous les connaissances scientifiques et les conseils qu'il nous
a apport. Nous exprimons toute notre gratitude à nos parents pour
leur encouragement, la confiance et le soutien morale dont ils ont
fait preuve tout ou long de ces années de études.*

*Nous sommes très reconnaissantes aux membres du jury, qui
ont bien l'honneur d'examiner ce modeste travail.*

*Enfin, nous remercions s'adresser à tous ceux qui ont participé
de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail :

A nos très chers parents.

A nos très chers frères et sœurs.

A toute nos familles.

A tous les amis

HAMADANE + RAMZI

Introduction générale	1
Chapitre I. Généralité sur les oxydes transparents et conducteurs (TCO)	
I.1. Introduction	3
I.2. Les oxydes transparents conducteurs	3
I.2.1. Définition	4
I.2.2. Théorie de bandes	4
I.2.3. Propriétés générales	5
I.2.3.1. Les propriétés optiques	6
a. <i>Facteur de transmission (T)</i>	7
b. <i>Facteur de réflexion (R)</i>	7
c. <i>Facteur d'absorption (A)</i>	7
d. <i>Coefficient d'absorption α</i>	7
e. <i>Coefficient d'extinction k</i>	7
I.2.3.2. Propriétés électrique	8
a. <i>Conductivité</i>	8
b. <i>Résistivité ρ</i>	8
c. <i>Largeur de la bande interdite des TCO (Gap optique)</i>	8
I.2.4. Applications des oxydes transparents conducteurs	9
a. <i>Électrodes transparentes conductrices</i>	10
b. <i>Capteurs à gaz</i>	10
I.3. Le Dioxyde d'Étain (SnO_2)	10
I.3.1. Propriétés de l'oxyde d'étain (SnO_2)	10
I.3.1.1. Propriétés structurales	10
I.3.1.2. Propriétés électriques	12
I.3.1.3. Propriétés optiques	13
I.3.2. Applications des couches minces d'oxyde d'étain	13
a. <i>Les cellules solaires</i>	13
b. <i>Application photo-catalytique</i>	14
I.4. Les couche mince	15
I.4.1. Définition d'une couche mince	15
I.4.2. Mécanisme de croissance des couches minces	16
a. <i>Nucléation</i>	16
b. <i>La coalescence</i>	17
c. <i>La croissance</i>	18
I.4.3. Principe de dépôt de couches minces	19

I.4.4. Intérêt et caractéristiques des couches minces	19
I.4.5. Applications des couches minces	19
I.4.6. Techniques de dépôts des couches minces	20
I.4.6.1. Méthodes physiques	21
I.4.6.2. Méthodes chimiques	23
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	31
II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	32
II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés	33
II.5.1. Caractérisation structural	33
II.5.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)	33
II.5.2. Caractérisation optique	36
II.5.2.1. Spectroscopie UV-Visible	36
II.5.2.2. Les spectres de transmittance	36
a. Le coefficient d'absorption	37
b. Le gap optique	38
c. Energie d'Urbach	39
II.5.3. Caractérisation électriques	40
II.5.3.1. La méthode des 4 pointes	40
II.6. Conclusion	41
III.1. Introduction	43
III.2. Vitesse de croissance	43
III.3. Caractérisation structurelle	44
III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X	44
III.4. Caractérisation optiques	48
III.4.1. Comportement dans l'ultra-violet et visible	48
III.4.2. Détermination d'énergie de Gap optique E_g	49
III.4.3. Energie d'Urbach (déordre)	50
III.4.4. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité	52
III.5. Caractérisation électrique (La méthode des 4 pointes)	54
III.6. Conclusion	55

Table des matières

<i>Conclusion générale</i>	57
<i>Références bibliographiques</i>	60

Liste des figures

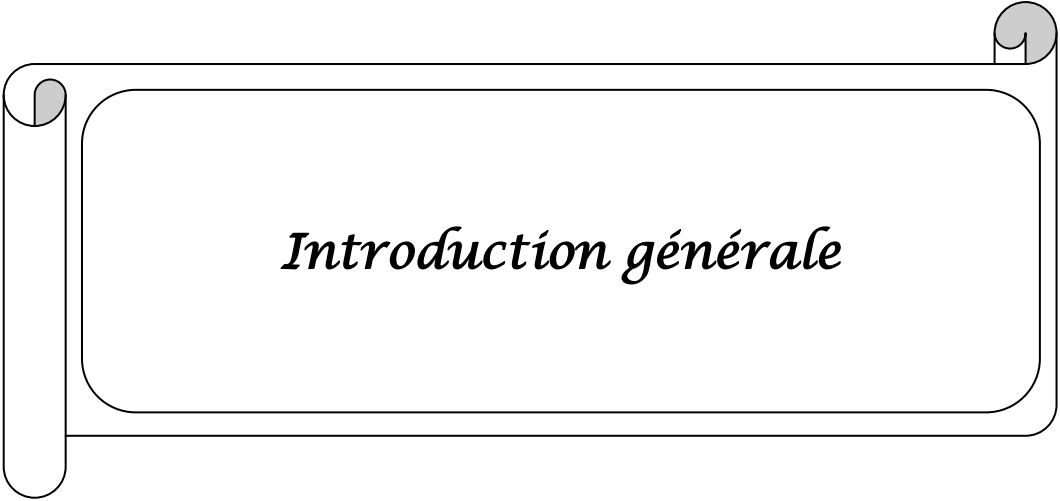
Figure I.1 : Structures des TCO.....	3
Figures I.2 : Nombre de publications des films à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) et d'Oxyde d'Etain (SnO ₂) depuis 2000 à 2015.....	4
Figure I.3 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1.14 µm d'épaisseur	6
Figure I.4 : Les valeurs minimales de résistivité dopée à base de ZnO (cercle), SnO ₂ (carré) et In ₂ O ₃ (triangl) entre 1970 et 2005.....	8
Figure I.5 : Illustration de quelques applications des TCO	9
Figure I.6 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	10
Figure I.7 : Maille élémentaire du SnO ₂ (structure rutile).....	11
Figure I.8 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO ₂	13
Figure I.9 : Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches	14
Figure I.10 : Représentation schématique du processus de formation de la couche désirée	15
Figure I.11 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant a la surface d'un substrat.....	16
Figure I.12 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat.....	17
Figure I.13: Les étapes ultérieures de la croissance.....	17
Figure I.14 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince.....	18
Figure I.15 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.....	19
Figure I.16 : Organigramme pour les techniques de dépôt.....	21
Figure I.17 : Schéma du principe de la pulvérisation.....	22
Figure I.18 : Schéma de principe d'ablation laser.....	23
Figure I.19 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spincoating	24
Figure I.20 : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse.....	25
Figure II.1: (a) : Stylo diamanté, substrat de verre et pincette, (b) : bain de méthanol, (c) : bain de l'eau distillée.....	29
Figure II.2 : Montage expérimental utilisé du system spray pyrolyse	30
Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	32

Liste des figures

Figure II.4: (a) Substrat sans dépôt, (b) substrat + couche.....	33
Figure II.5 : Géométrie de détection du diffractomètre.....	34
Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince 0de SnO ₂ pur élaboré à 400 °C pendant 7 min.....	35
Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	36
Figure II.8 : Spectre de transmittance d'un film de SnO ₂ dopé 5%Zn en fonction de la longueur d'onde.....	37
Figure II 9 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée	38
Figure II.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	39
Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$	40
Figure II.12 : Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	41
Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO ₂ non dopé et dopés Zn pour différents pourcentages (0%, 3%, 5%, 7% et 9%).....	44
Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des films SnO ₂ pur et dopées Zinc (3%, 5%, 7% et 9%).....	45
Figure III.3 : Position de pic (110) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films SnO ₂ pur, SnO ₂ /3% Zn, SnO ₂ /5% Zn, SnO ₂ /7% Zn et SnO ₂ /9% Zn.....	46
Figure III.4 : Variation de la taille des cristallites et FWHM des films SnO ₂ /%Zn (0%, 3%, 5%, 7% et 9%).....	47
Figure III.5 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO ₂ pour différents taux de dopage de Zinc.....	48
Figure III.6 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à SnO ₂ préparés avec différents pourcentages de dopage Zinc.....	50
Figure III.7 : Variation du désordre (E_{00}) des films SnO ₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Zinc.....	51
Figure III.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	52
Figure III.9 : Variation de la conductivité des films de SnO ₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Zinc.....	54

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux semi-conducteurs utilisés dans la fabrication des cellules solaires.....	5
Tableau I.2 : Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes.....	6
Tableau I.3 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.....	11
Tableau I.4 : Les différentes structures de l'oxyde d'étain.....	12
Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO ₂ non dopée et dopées Zn (0%, 3%, 5%, 7% et 9%).....	27
Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des films SnO ₂ non dopé et dopés Zinc pour différents concentrations 3%, 5% 7% et 9%	43
Tableau III.2 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de SnO ₂ non dopé et dopées Zn (0%, 3%, 5%, 7% et 9%).....	49
Tableau III.3 : Valeurs du gap optique des Films SnO ₂ dopées Zinc.....	49
Tableau III.4 : Valeurs d'énergie d'Urbach des Films SnO ₂ dopées Zinc	51
Tableau III.5 : Les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO ₂ non dopé et dopés Zinc pour différents pourcentages	53
Tableau III.6 : Les valeurs de la porosité des films SnO ₂ non dopé et dopé Zinc pour différents pourcentages.....	54

A decorative frame resembling a scroll. It has a vertical bar on the left and a horizontal bar on the top, both with rounded ends. The top-right corner features a small, grey, circular scroll-like detail.

Introduction générale

Introduction générale

Le dioxyde d'étain (SnO_2) non dopé est un matériau semi-conducteur appartenant à la classe des oxydes transparents et conducteurs (TCO) qui combinent la conductivité électrique avec la transparence optique. Le dioxyde d'étain dopé Zinc appartient aussi à la famille des matériaux transparents et conducteurs. Il montre une forte stabilité thermique et chimique, une bonne résistance à l'humidité, une durabilité mécanique et produit à faible coût [1-2]. SnO_2 ou dopé Zinc sous forme de couches minces, de poudre ou nanostructure sont utilisés dans les cellules photovoltaïques [3], les phototransistors, l'affichage à cristaux liquides, les capteurs optiques, les capteurs de gaz [4-5], les électrodes transparentes, les réflecteurs infrarouges et autres dispositifs optoélectroniques. Il existe une très grande variété de procédés chimique et physique d'élaboration de couches minces du SnO_2 et dopé Zn sous forme monocristallin, polycristalline et nano cristaux. Nous citons la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur, la méthode Sol gel et la pyrolyse par pulvérisation. Cette dernière a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces d'étain non dopé et dopés Zinc. Outre leurs propriétés électriques et optiques intéressantes, c'est cette capacité de pouvoir manipuler leur forme et leur taille qui les rendent très attractifs dans divers domaine de la nanotechnologie. Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration de couche minces d'oxyde d'étain (non dopée, dopées Zinc) à l'aide de méthode spray pyrolyse puis nous avons passé à la caractérisation de nos couches afin d'étudier les propriétés structurales, optiques, et électriques de nos couches.

Le manuscrit comprend trois chapitres, en plus une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre sera consacré à une généralité sur les OTC et en particulier le SnO_2 et ses applications.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les différentes étapes d'élaboration des couches minces SnO_2 et dopées Zinc par la méthode spray pyrolyse, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Et dans le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'effet de dopage par Zinc sur les propriétés structural, optique et électrique des couches minces de SnO_2 préparées par spray pyrolyse.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical bar on the left and a horizontal bar at the top, both featuring rounded ends and a slight shadow effect.

*Chapitre. Généralité sur les
oxydes transparents et conducteurs
(TCO)*

I.2. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés structurales et électriques des Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO : Transparent Conductivity Oxyde), notamment l'Oxyde d'Etain (SnO_2) qui est l'objectif de notre étude. Ainsi que les différentes techniques de dépôt physique et chimique utilisées pour élaborer les TCO et ces applications.

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs

I.2.1. Définition

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux électriquement conducteurs avec une faible absorption des ondes électromagnétiques dans la région visible du spectre. Les TCO sont des matériaux prometteurs, depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [6]. La remonte de l'utilisation des TCO au début du vingtième siècle, quand Bädeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes [6]. Cette première observation a donné naissance à un axe de recherche nouveau qui demeure, après un siècle, un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus, ensuite citons en particulier : SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 . Pour améliorer les propriétés électriques de ces oxydes transparents les chercheurs ont eu recours au dopage le SnO_2 est dopé l'Sb au F ou l'In [6] etc.....

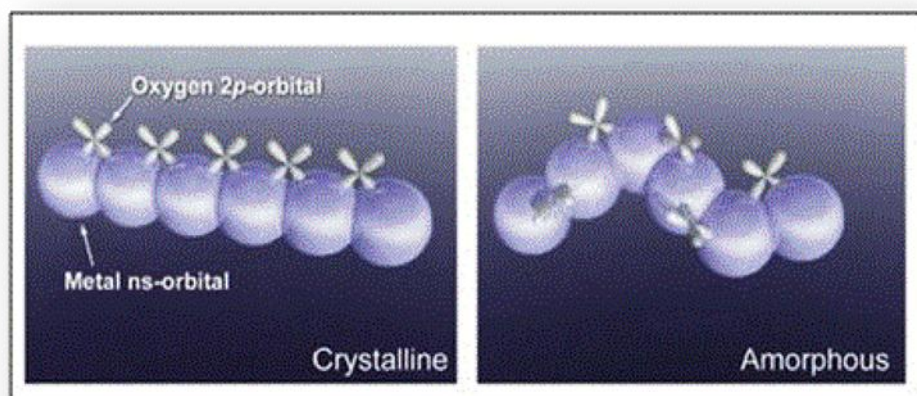
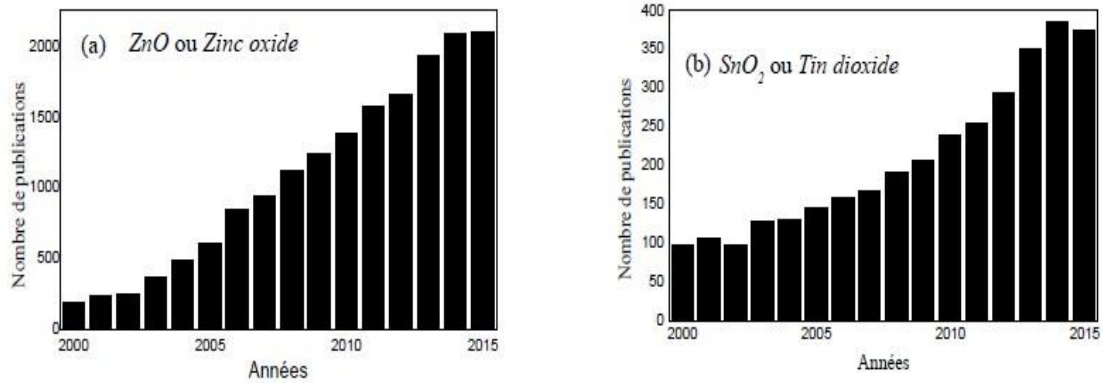


Figure I.1 : Structures des TCO [6].



Figures I.2 : Nombre de publications des films à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) et d'Oxyde d'Etain (SnO₂) depuis 2000 à 2015 [6].

D'après la littérature [1], l'évolution des publications depuis les années 2000 jusqu'en 2015 concernant l'Oxyde de Zinc (ZnO) et l'Oxyde d'Etain (SnO₂) (voir la figure I.2). Ces deux oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés structurales, optiques et électriques par rapport aux autres matériaux des oxydes métalliques. Parmi les oxydes métalliques on s'intéresse dans ce travail à l'oxyde d'étain (SnO₂).

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 occupée, 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 suivante :

$$E_g = E_c - E_v \quad (\text{I.1})$$

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 la fabrication des cellules solaires [7].

I.2.3. Propriétés générales

Les TCOs sont des oxydes semi-conducteurs à large gap (E_g), et généralement sont caractérisés par leur conductivité et leur transmission (%T). Il est convenu qu'un TCO pouvant être utilisé dans des dispositifs électroniques doit présenter une résistivité électrique supérieure à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et une transmission optique moyenne dépassant 80% dans le domaine du visible [8]. Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO selon ces deux principales propriétés, un autre paramètre rentre en considération c'est le facteur de mérite (FTC). Ainsi, si l'absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, le facteur de mérite va avoir une forte valeur, or plus ce facteur de mérite est grande, meilleur est le TCO.

Le tableau I.2 résume les principaux matériaux TCOs avec leurs propriétés électriques et optiques.

TCO	Méthode du dépôt	ρ , ($\Omega \cdot \text{cm}$)	μ , ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	T, (%)	FTC, ($10^{-3}\Omega^{-1}$)
ITO	Sputtering	$2.4 \cdot 10^{-4}$	12	95	40.4
	Spray	$8.0 \cdot 10^{-4}$	12.4	85	2.15
	Sol gel	$5.0 \cdot 10^{-3}$	12		
SnO_2	Spray	$4.3 \cdot 10^{-3}$	-	97	1.45
	Sputtering	$6.1 \cdot 10^{-3}$	7.7	95	56.4
$\text{ZnO}:\text{Al}$	Spray	$8.0 \cdot 10^{-2}$	-	< 80	-
	PLD	$1.1 \cdot 10^{-4}$	14	93	-
	Sputtering	$7.2 \cdot 10^{-4}$	18.1	85	-

Tableau I.2 : Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes techniques du dépôt [8].

I.2.3.1. Les propriétés optiques

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.3).

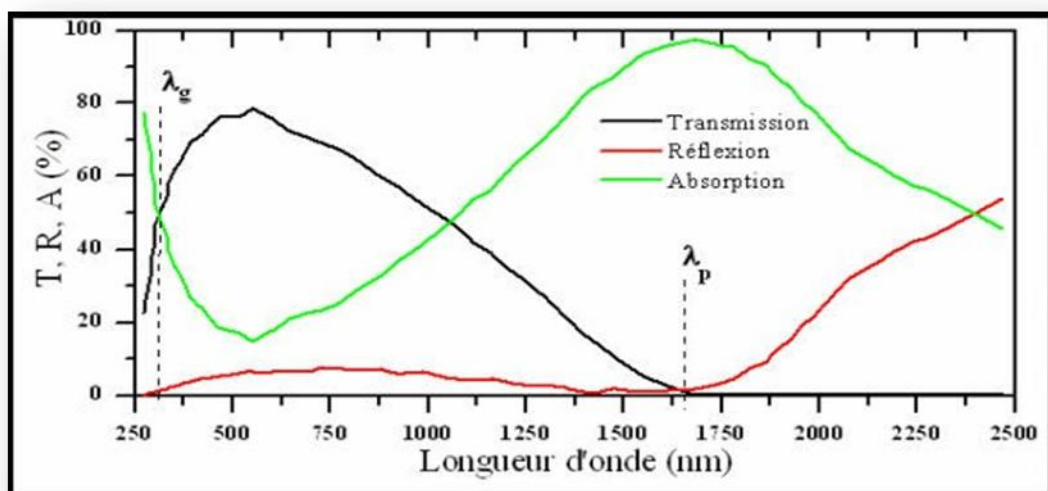


Figure I.3 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur [7]

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.

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{et} \quad T\% = 100. T \quad (\text{I.2})$$

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).

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{et} \quad R\% = 100. R \quad (\text{I.3})$$

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).

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{et} \quad A\% = 100. A \quad (\text{I.4})$$

La conservation du flux donne les relations :

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \quad (\text{I.5})$$

En divisant la dernière relation par ϕ_0 , on obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \quad (\text{I.6})$$

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 [7]:

$$T = (1 - R). e^{-\alpha d} \quad (\text{I.7})$$

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 [7].

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{I.8})$$

I.2.3.2. Propriétés électriques

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 (σ)

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.4 illustre la résistivité des TCO dopés depuis 1972 jusqu'à 2005 [9].

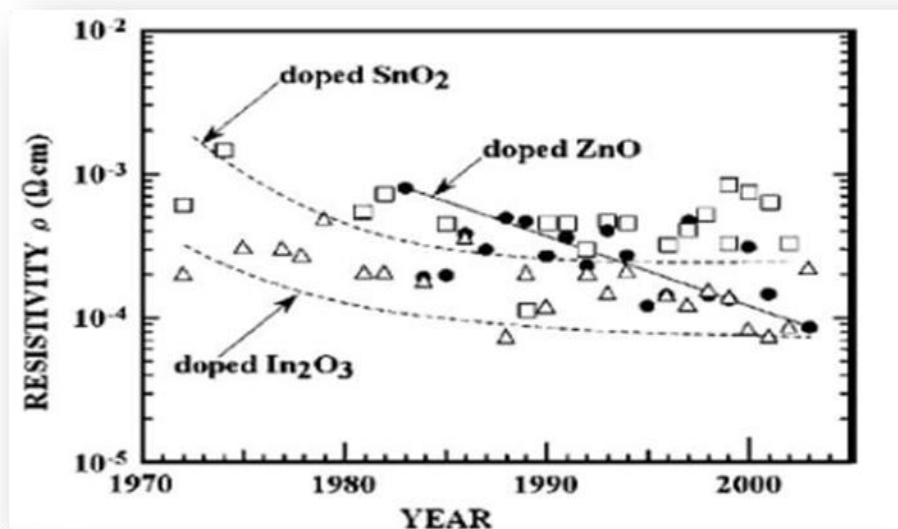


Figure I.4 : Les valeurs minimales de résistivité dopée à base de ZnO (cercle), SnO_2 (carré) et In_2O_3 (triangl) entre 1970 et 2005 [9].

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

Le tableau I.3 donne quelques valeurs du gap optique qui varie entre 3.01 et 4.6 eV cités dans la littérature [10]. 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.3 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO [11].

I.2.4. Applications des oxydes transparents conducteurs

Les TCO de type n sont d' déjà utilisé dans une large variété d'applications, telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes, la production de couches chauffante de protection de pare-brise du véhicule contre le gel et le brouillard [6], les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques (voir la figure I.5).

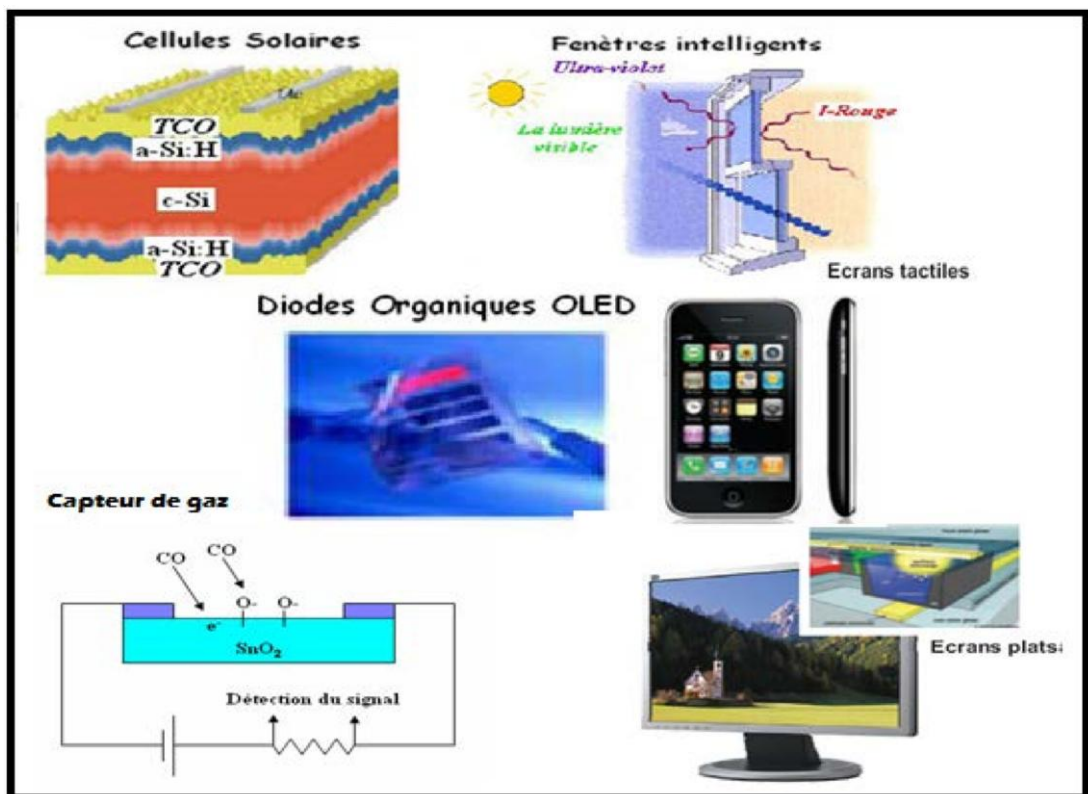


Figure I.5 : Illustration de quelques applications des TCO [6].

a. Électrodes transparentes conductrices

SnO_2 en couches minces est largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages intelligents ou toutes autres applications optoélectroniques [12].

b. Capteurs de 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.6 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 [7]. De plus, des couches minces élaborées à partir de ZnO dopé à l'étain sont sensible à NO_2 .

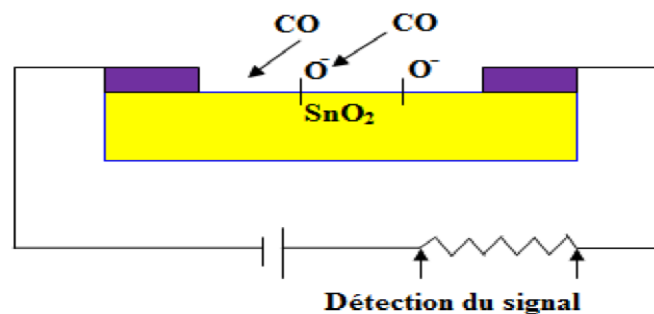


Figure I.6 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

I.3. Le Dioxyde d'Etain (SnO_2)

I.3.1 Propriétés de l'oxyde d'étain SnO_2

I.3.1.1 Propriétés structurales

La structure du dioxyde d'étain est de type rutil, son groupe d'espace est **$P4/mnm$** . La maille élémentaire est généralement (tétragonal) quadratique ($a = b = 0.475$ nm et $c = 0.318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis

que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0.071 et 0.14 nm [12]. Les positions des ions d'oxygène sont données par $(1 - u; 1 - u; 0)$, $(1/2 + u; 1/2 - u; 1/2)$ et $(1/2 - u; 1/2 + u; 1/2)$ avec $u = 0.31$. L'étain occupe les positions $(0; 0; 0)$ et $(1/2; 1/2; 1/2)$ [23]. Une représentation schématisée d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée dans la figure I.7.

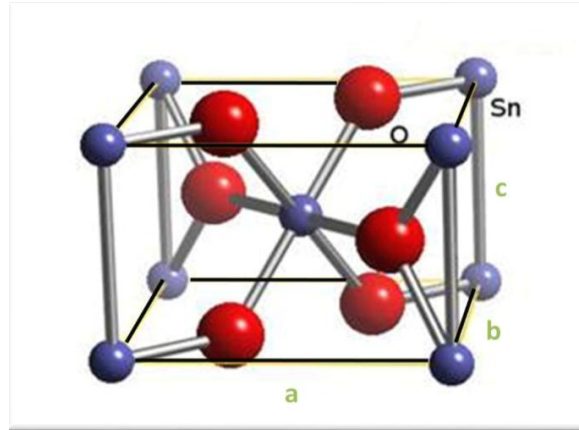


Figure I.7 : Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile) [12].

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain la plupart des auteurs signale une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation [12] et (101) mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration et autres paramètres tels que les méthodes d'élaboration et le taux de dopage [12].

Toutefois, il a été observé que sous des pressions assez élevées, l'oxyde d'étain peut se cristalliser dans différentes structures (voir le tableau I.4), ces structures sont stables qu'à des pressions bien précises.

Pression (GPas)	Structure
Atmosphérique	Rutile
11.2	CaCl ₂
12	alpha-PbO ₂
> 21	Cubique Fluorine

Tableau I.4: Les différentes structures de l'oxyde d'étain [12].

I.3.1.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques du SnO₂ caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées :

- Méthode des quatre pointes.
- Méthode de deux pointes.
- Effet hall.

L'oxyde d'étain SnO₂ pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.8 eV [13]. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO₂ stœchiométrique) mais une fois il est loin de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique) ce cas est appelé dopage intrinsèque c'est les vacances d'oxygène qui génèrent des électrons dans la bande de conduction. Aussi le dopage est réalisé en introduisant des atomes des colonnes différentes de II-VI et qui ont environ les mêmes rayons ioniques que les ions d'étain Sn⁺⁴ (0.071nm) ou l'ion oxygène (0.14 nm). L'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau de SnO₂ se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que soient les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence différente a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome de dopant. La résistivité de ce semi-conducteur de type *n*, ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmentent suite aux dopages. Aussi l'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que les atomes O laissant la structure pratiquement identique en participant à une augmentation des électrons libres comme le cas du Fluore. Il est très intéressant de dire que les propriétés électriques de l'oxyde

d'étain à l'état monocristallin et poly-cristallin sont différentes. Les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO₂ déposées ont une structure poly-cristalline ont un mécanisme de conduction plus complexe.

I.3.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, 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 (300 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 [7]. Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

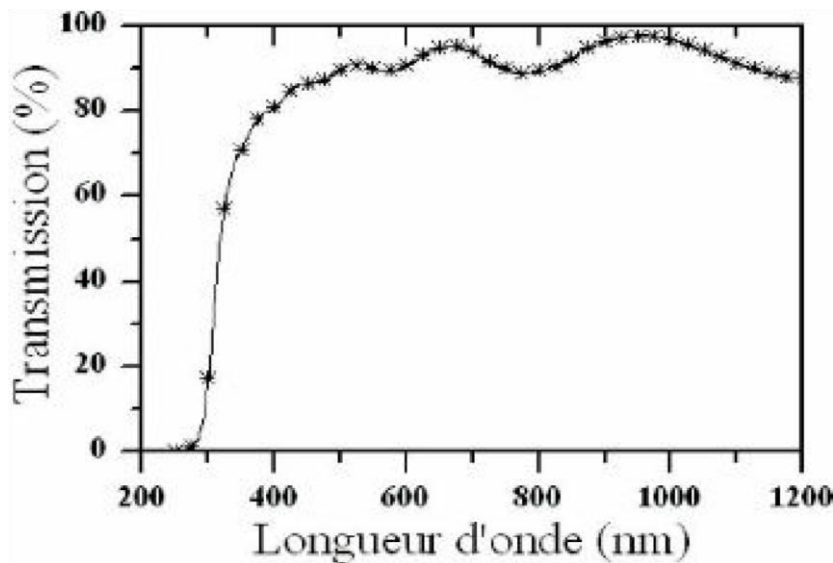


Figure I.8 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO₂ [14].

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

a. Les cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils 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 photogénèses. Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que aSi:H, poly-Si:H, CIGS, polymères,... etc [6].

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une Électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO₃ [6]. Un exemple de cellule est donné dans la figure I.9.

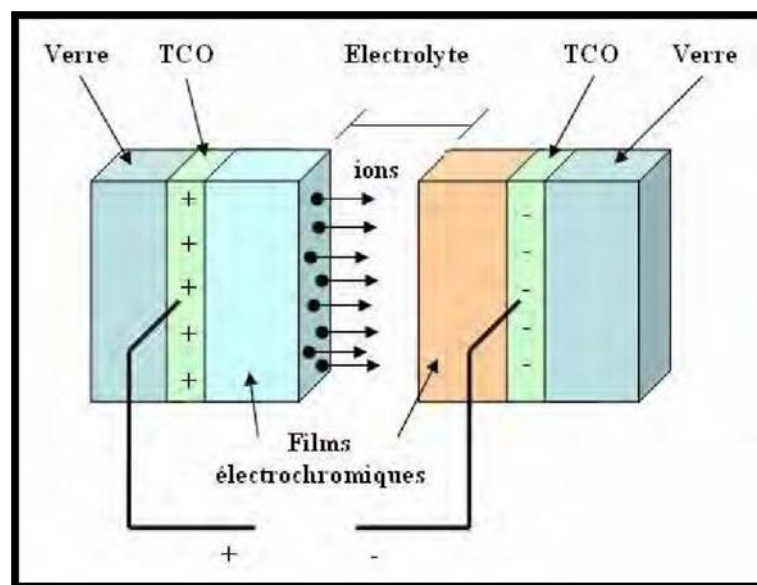


Figure I.9 : Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches [6].

b. Application photo-catalytique

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides [15]. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C . Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NOX (De NOX). Teraoka et collrapportés par Boufaa Nassima [15], ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium déposé sur SnO_2 est actif dans des réactions de NOx par CO en présence d' O_2 à 180°C [15].

I.4. Les couche mince

I.4.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné, est par définition un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions (voir la figure I.10), à savoir l'épaisseur, est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres [36].

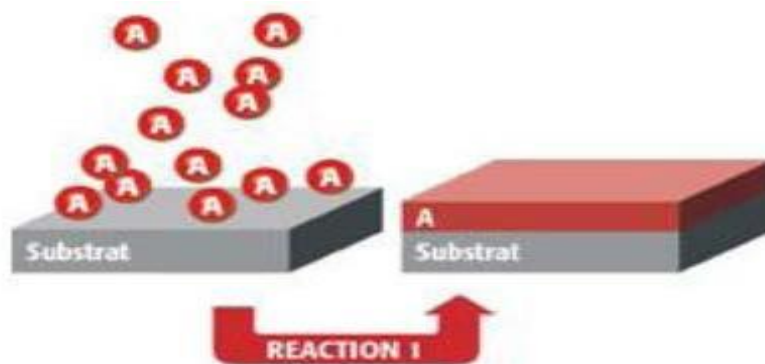


Figure I.10 : Représentation schématique du processus de formation de la couche désirée [6].

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 évident que plus l'épaisseur sera faible 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 [6].

I.4.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance.

a. Nucléation

Lorsque les atomes arrivent à la surface du substrat, différents processus élémentaires se mettent en place. La figure I.11 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 [16].

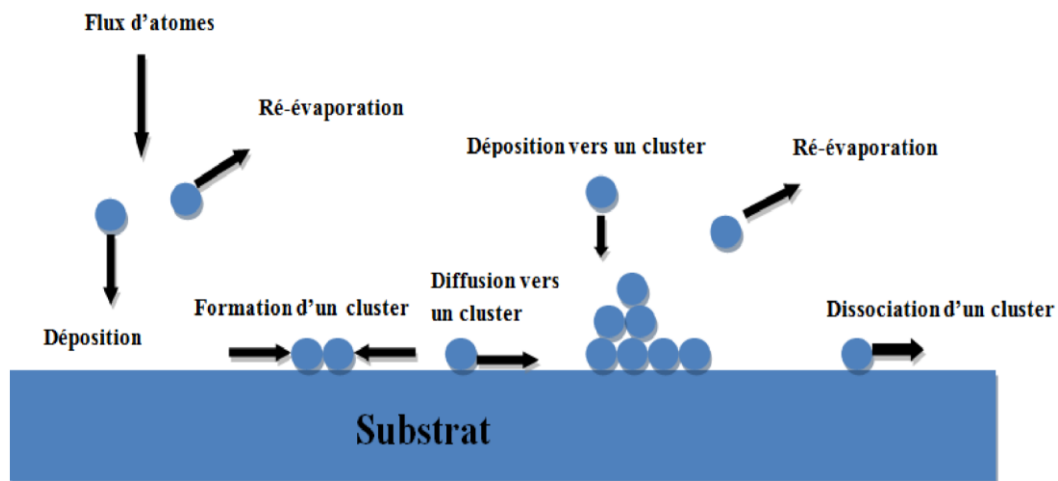


Figure I.11 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.

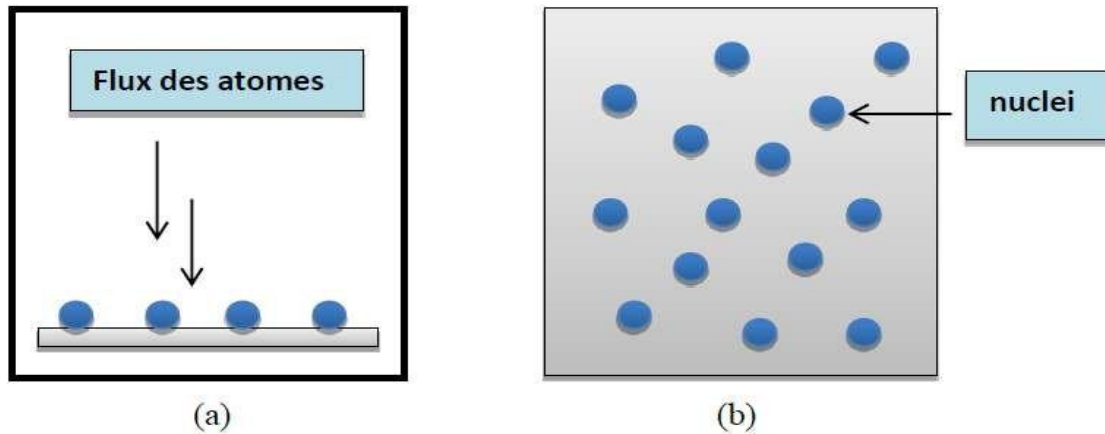


Figure I.12 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat

b. La coalescence

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure I.12. Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [17].

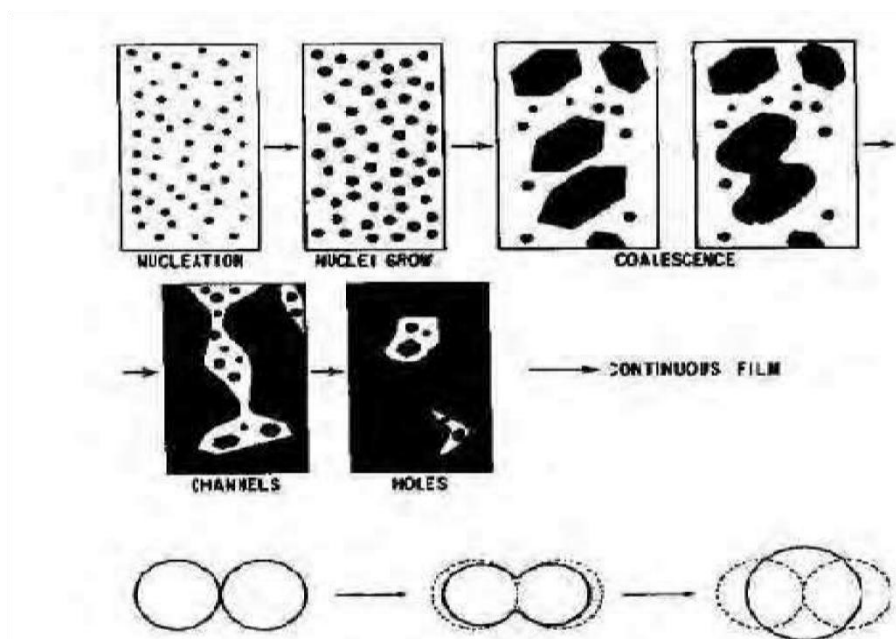


Figure I.13: Les étapes ultérieures de la croissance [17].

c. Croissance

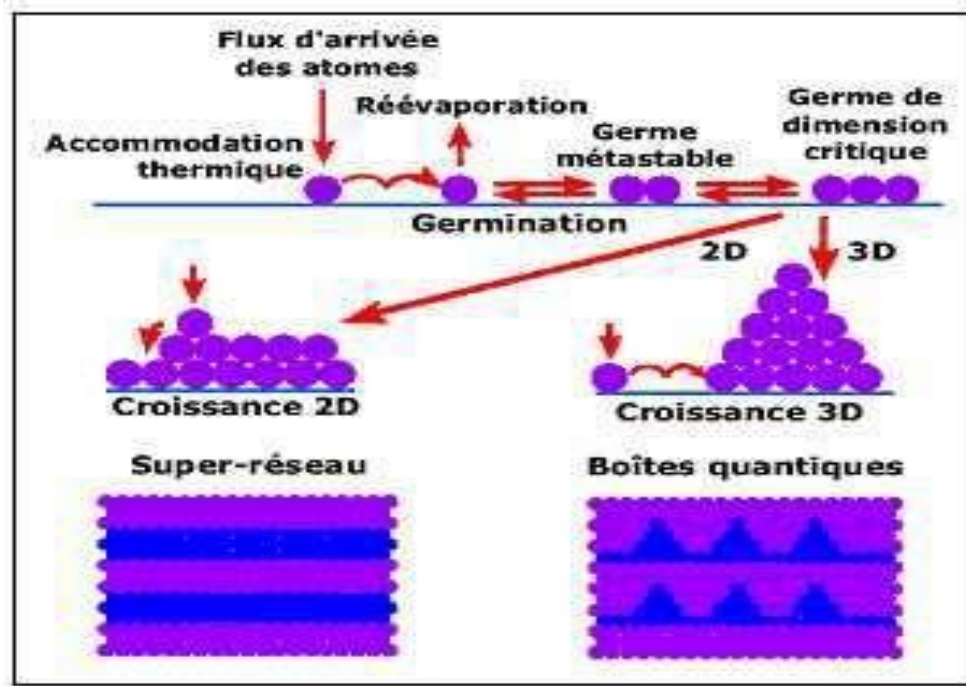


Figure I.14 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [8].

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats. En réduisant la surface du substrat, en d'autres termes les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles (voir la figure I.14) [18].

I.4.3. 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.15.

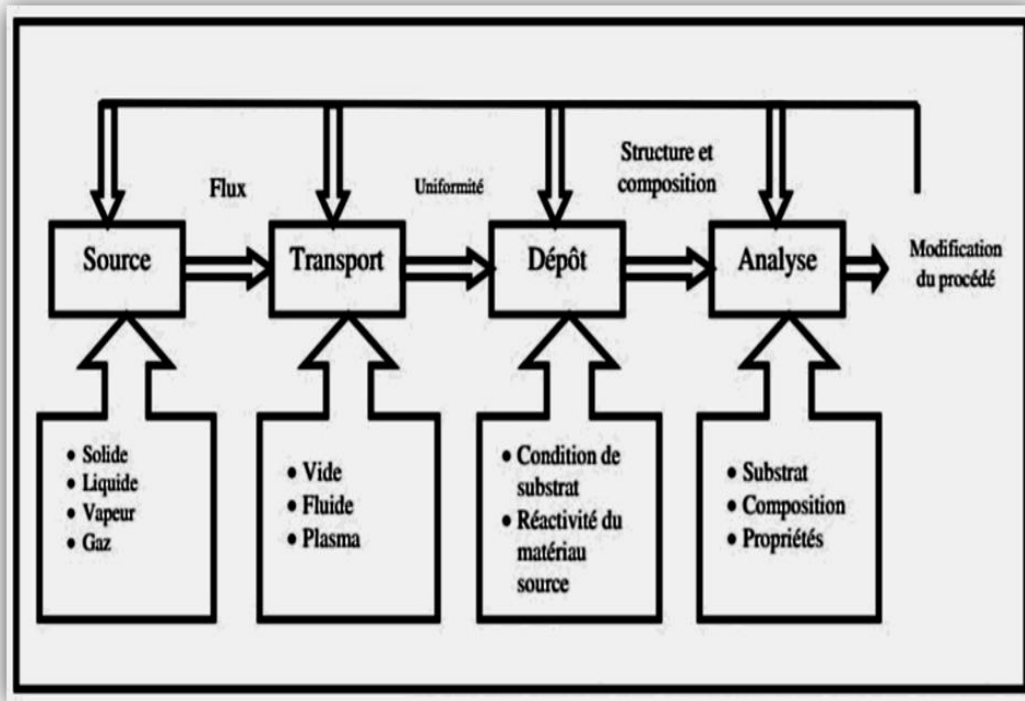


Figure I.15 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

I.4.4. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces, on peut citer : les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [6].

I.4.5. Applications des couches minces

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citons, sans être exhaustif, le domaine de la mécanique, des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines [19] :

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les

trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.

- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...
- **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.4.6 Techniques de dépôt des couches minces

Il existe une grande variété de techniques de synthèse des matériaux en couches minces, cela est dû principalement à la diversité des applications de ces matériaux. Ils peuvent être obtenus en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques (voir l'organigramme présenté dans la figure I.16).

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs : l'application envisagée, les propriétés désirées, le coût de la technique, la vitesse de dépôt exigée, les limites imposées par le substrat, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le future.

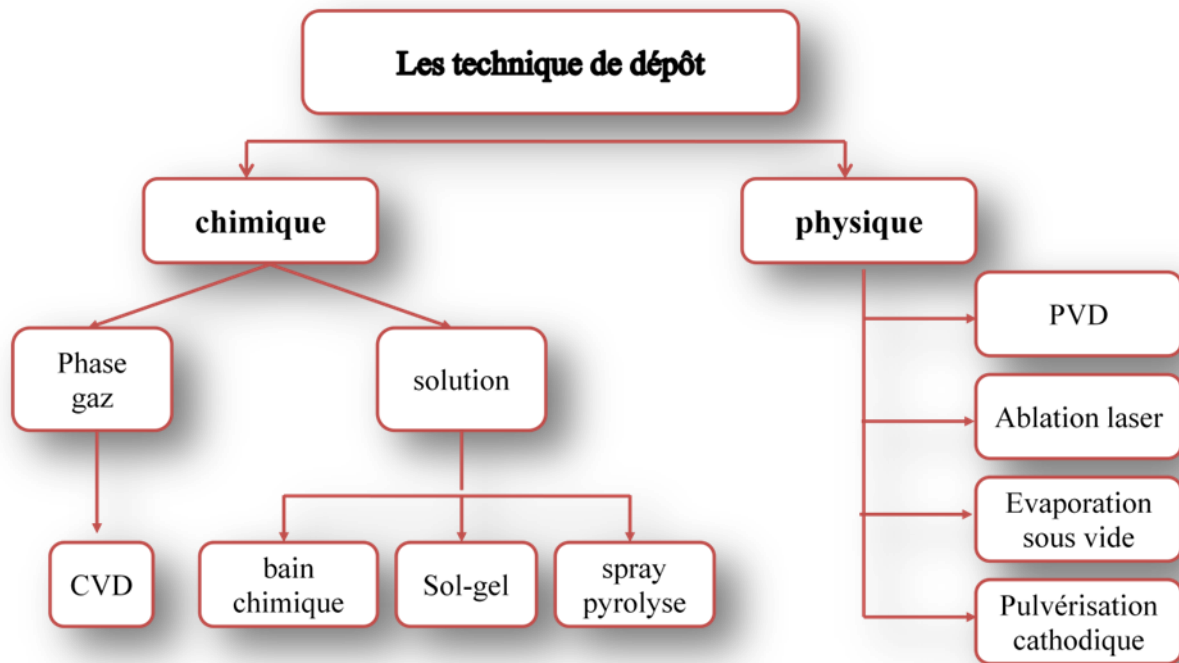


Figure I.16 : Organigramme pour les techniques de dépôt.

I.4.6.1 Méthodes physiques

Les dépôts par les méthodes physiques sont des techniques qui permettent le transfert des atomes d'une source sur un substrat. Le dépôt est effectué dans une chambre sous vide secondaire. Il ya deux procédés principaux:

a. Pulvérisation cathodique

Le principe de cette technique consiste à arracher des atomes d'une cible du matériau à déposer par l'intermédiaire d'un plasma, obtenu grâce à une décharge électrique dans le gaz d'argon à une faible pression. Ce plasma est visible par l'émission des photons dûs à la désexcitation des ions Ar^+ ayant récupéré un électron. Ces ions Ar^+ , accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent des atomes et des ions dans toutes les directions de l'enceinte et une partie sera déposé sur un substrat placé au dessous de la cible et forme ainsi la couche (voir la figure I.17) [20].

La pulvérisation est une technique très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour le dépôt des couches minces utilisées dans les processus des circuits intégrés.

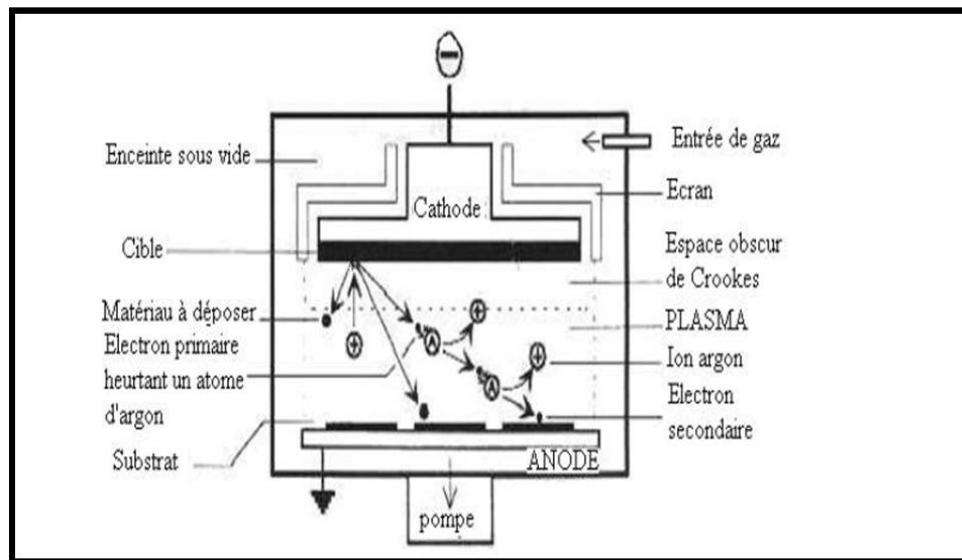


Figure I.17 : Schéma du principe de la pulvérisation [21].

b. Ablation laser

Le principe de l'ablation laser (PLD ou Pulsed Laser Deposition), consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive, dans une enceinte à vide où le faisceau est partiellement absorbé à partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse dont la forme d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible où les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à la surface. L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages comme la simplicité de mise en œuvre, le contrôle de la vitesse de croissance des films, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas des matériaux complexes tel que les oxydes. Les principaux inconvénients de cette technique sont [22] :

- ✓ L'éjection de gouttelette macroscopique depuis la cible se retrouvant à la surface du film en croissance nuisant à son état de surface.
- ✓ Des problèmes d'uniformité en épaisseur.

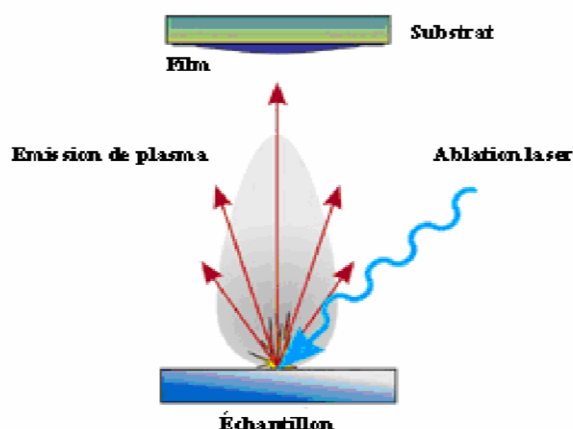


Figure I.18 : Schéma de principe d'ablation laser.

I.4.6.2 Méthodes chimiques

Le dépôt chimique des films est basé sur des réactions chimiques entre des précurseurs, liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. La température du substrat est un paramètre très important dont ce type de dépôt qui assure l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. Les procédés chimiques sont les plus utilisés industriellement pour l'élaboration des couches minces en raison de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. On peut distinguer deux procédés: les dépôts en solution (Spray, sol gel, l'électrochimie et le bain chimique) et les dépôts en phase vapeur (CVD)

a. Méthode 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) [12]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- ✓ **Le spin-coating** ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

- ✓ **Le dip-coating** ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux [12]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [12].

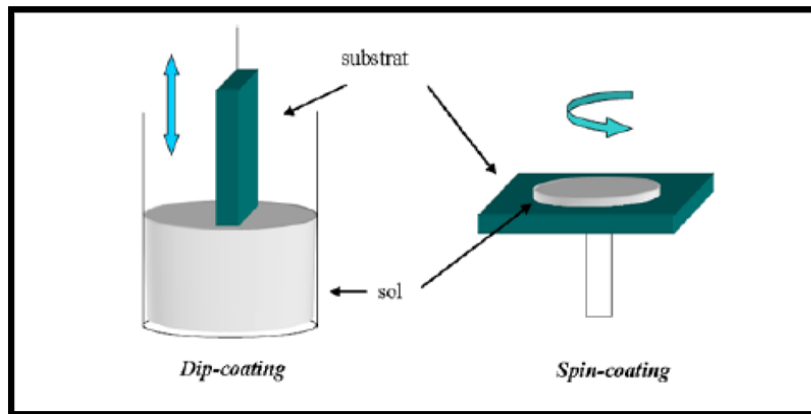


Figure I.19 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spincoating[19]

Aussi 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.

b. Méthode Pyrolyse Spray

Cette technique consiste à projeter à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé une solution contenant les éléments que l'on veut déposer. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les deux composés. L'expérience peut être réalisée à l'air.

L'intérêt de la méthode spray est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt.

La figure I.22 propose un schéma expérimental du procédé. Les films d'oxyde d'étain sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de chlorure d'étain pulvérisée sur un substrat à une température comprise entre (375°C-500°C) $\text{SnCl}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ à 400°C [12].

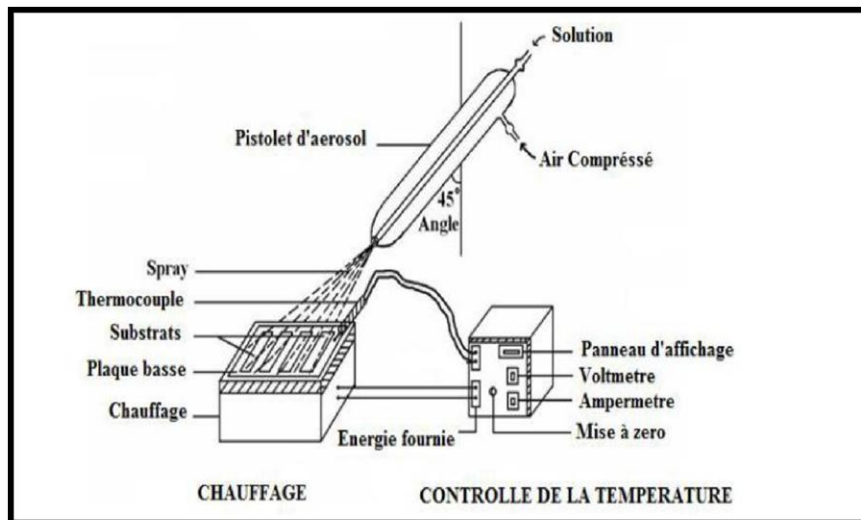


Figure I.20 : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [20]

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) dont l'Oxyde d'Etain (SnO_2) fait partie, ainsi que suivie par des notions générales sur les couches minces. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces à base de SnO_2 sont aussi présentées dans ce chapitre.

*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 cette étude. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain non dopée et dopées Zinc pour différentes pourcentages (3%, 5%, 7%, et 9%) élaborée par la méthode de spray pyrolyse. Dans la deuxième partie, nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents méthodes de caractérisation mis en œuvre, à savoir, le spectres de diffraction des rayons X (DRX), UV-visible et la méthode des quatre pointes, ces derniers pour connue les propriétés générales de nos films élaborés tel que les propriétés structurales, 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 est fixé à 20 ml pour tous les dépôts) avec une concentration de 0.1 mol/litre. En plus, les couches minces de SnO_2 dopées en Nickel de 3% jusqu'à 9% avec un pas de 2%, en utilise comme source de Zinc $\text{Zn} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'objectif de notre étude est d'étudier l'effet de dopage par Zinc sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces à base de SnO_2 . Les conditions expérimentales utilisées dans notre étude sont présentées sur le tableau (II.1) :

Solution le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (0.1 mol/litre)	Dopage, (%)	Temps de dépôt, (min)	Distance bec- substrat,(cm)	Température de substrat, (°C)
Source du dopant ($\text{Zn} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0	7	12	400
	3	7	12	400
	5	7	12	400
	7	7	12	400
	9	7	12	400

Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO_2 non dopée et dopées Zn (0%, 3%, 5%, 7% et 9%).

Parmi les propriétés physiques et chimiques de chlorure d'étain dihydraté, on a :

- ✚ **Nom:** chlorure d'Etain Hydrate, appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain.
- ✚ **Apparence:** solide cristallin blanc ; inodore.
- ✚ **La formule moléculaire:** $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- ✚ **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 pour réaliser nos films; 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 la plaque chauffante pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.



Figure II.1: (a) : Stylo diamanté, substrat de verre et pincette, (b) : bain de méthanol, (c) : bain de l'eau distillée.

II.4. Technique de spray

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

- ❖ "**Spray**" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ❖ "**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est 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.

Le dispositif expérimental utilisé pour élaborer nos films est schématisé dans la figure

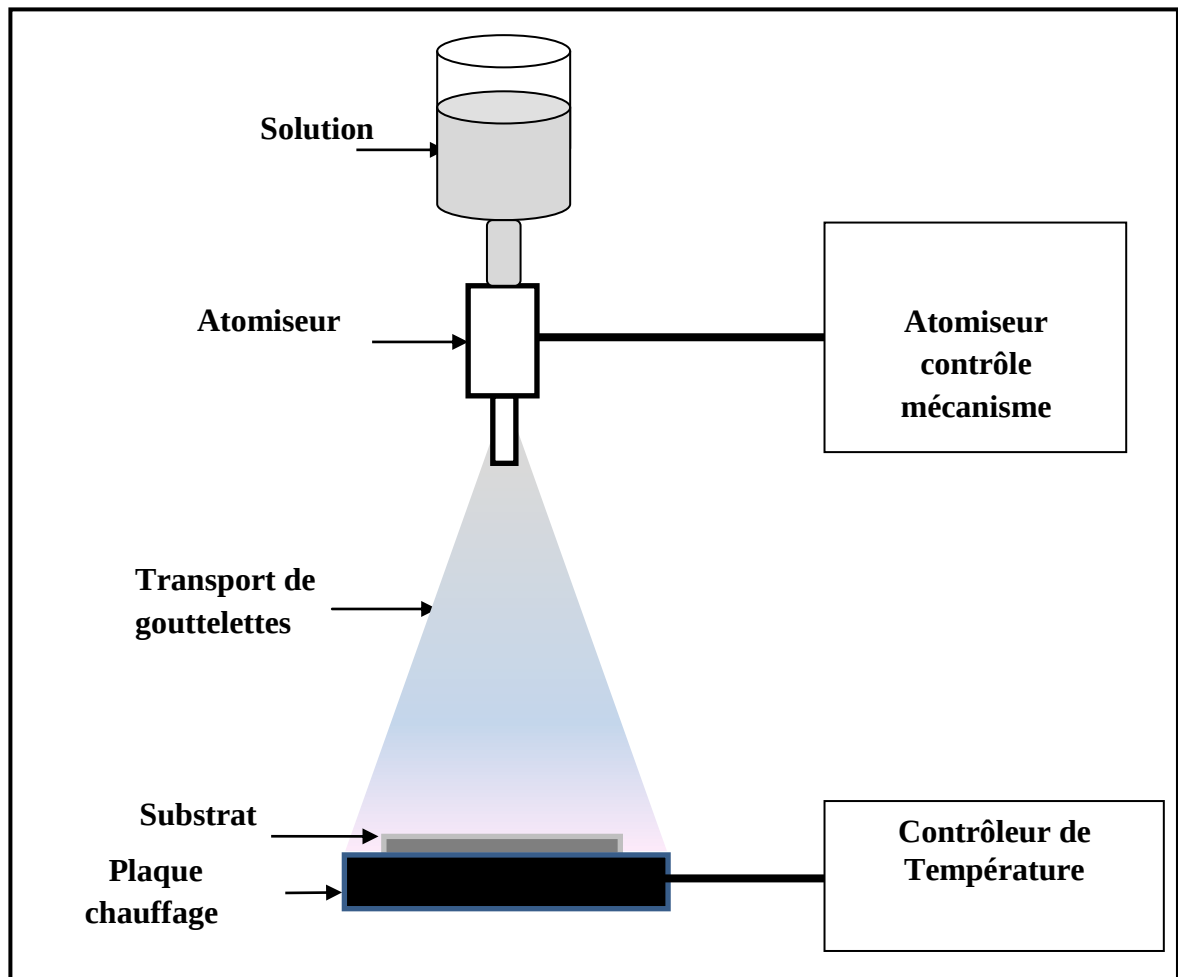


Figure II.2 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

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**.

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 [1]. 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.2).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [1] :

- 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

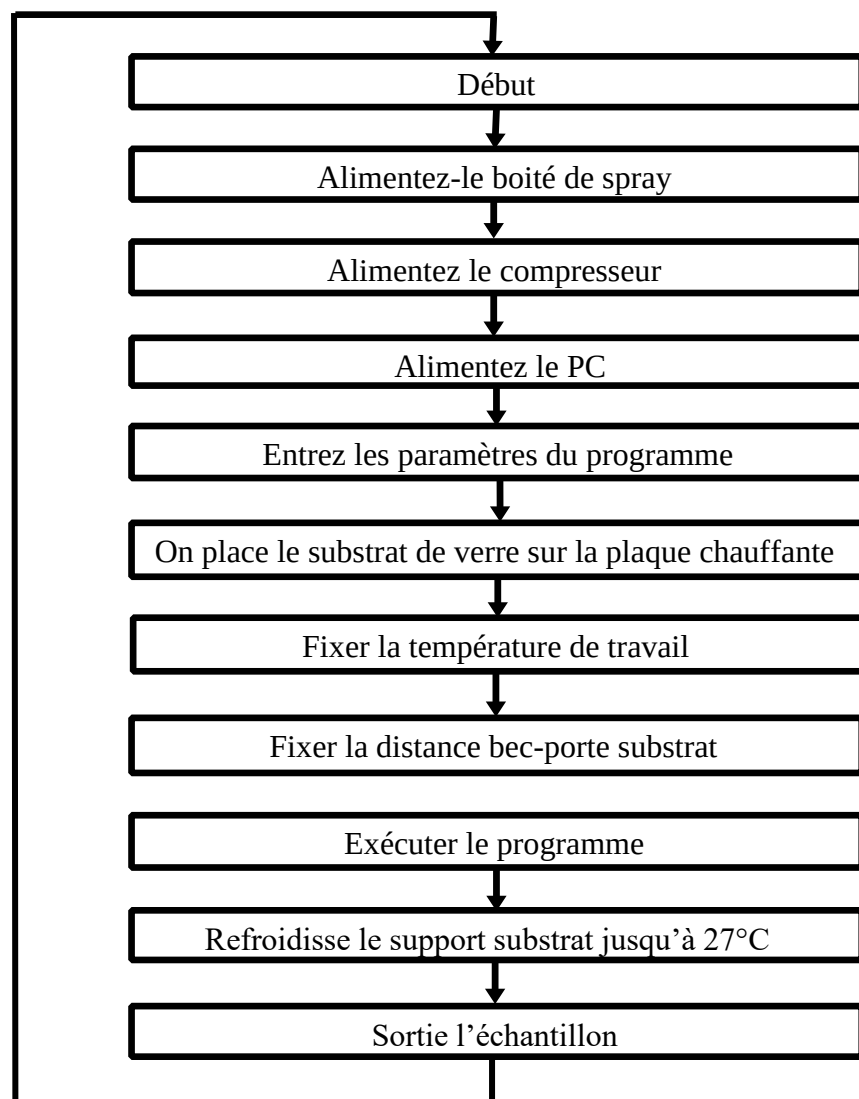


Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

La procédure de manipulation pour réaliser un dépôt de film est donnée par l'organigramme précédent :

La figure suivante représente un substrat de verre sans dépôt et l'autre avec couche :

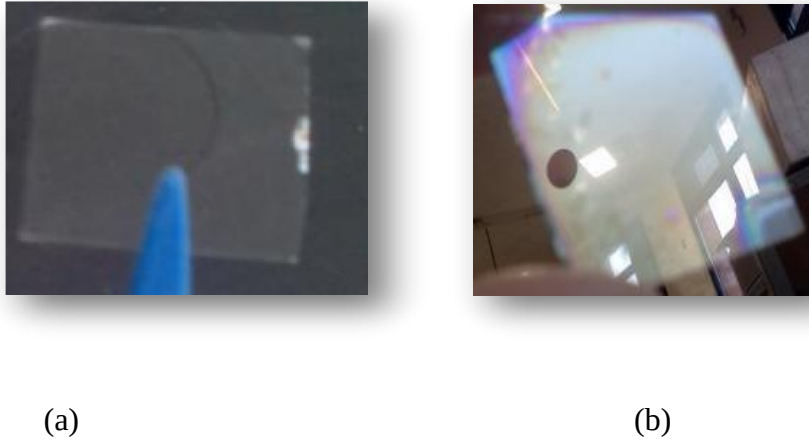


Figure II.4: (a) Substrat sans dépôt, (b) substrat + couche.

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.

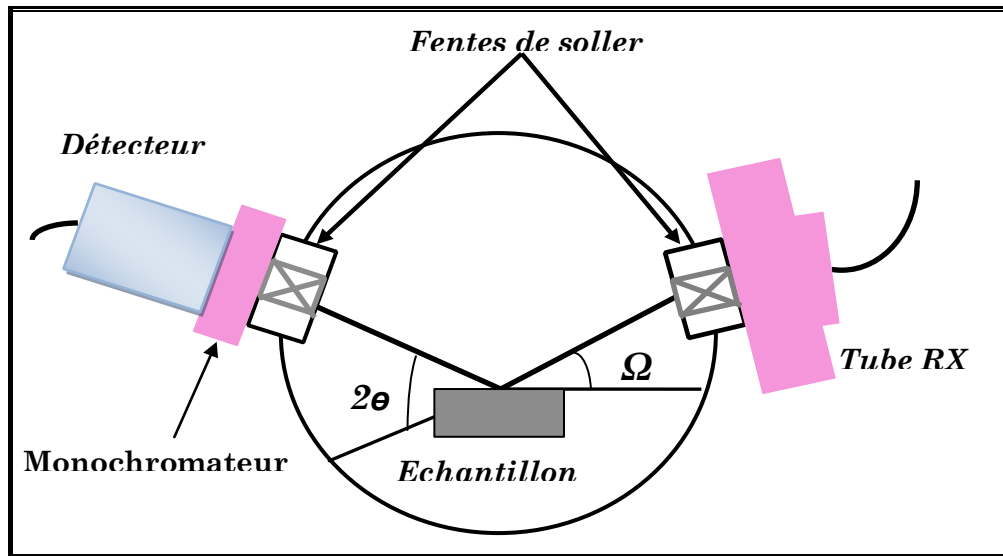


Figure II.5 : Géométrie de détection du diffractomètre.

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 [3]:

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

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 laquelle un plan (hkl) vérifie la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les envoyer 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 rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de $1.5418 \text{ \AA}$, 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 (N° 41-1445) [3]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de SnO_2 non dopée est présenté sur la figure II.6.

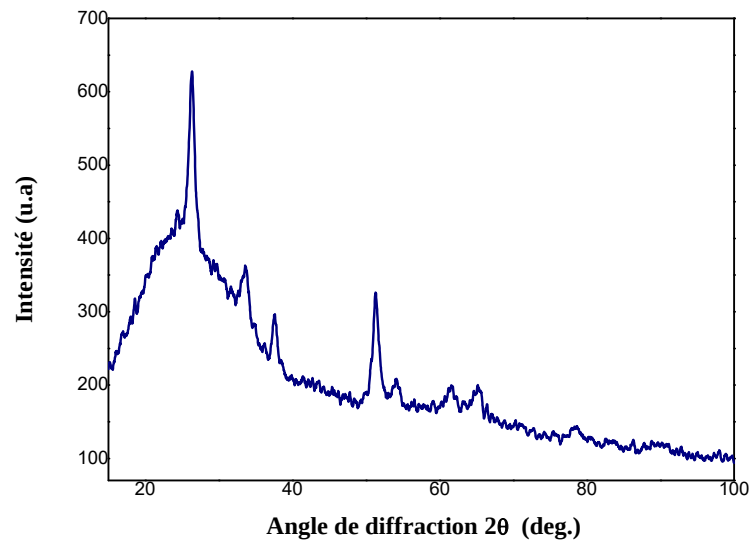


Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO_2 pur élaboré à 400°C pendant 7 min.

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 [3]:

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

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 $[\text{\AA}]$ et les angles en radian.

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.

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 III.7, 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'UV visible et proche de l'infrarouge (370-2400 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, la limite d'absorption et de déterminer sa bande interdite [].

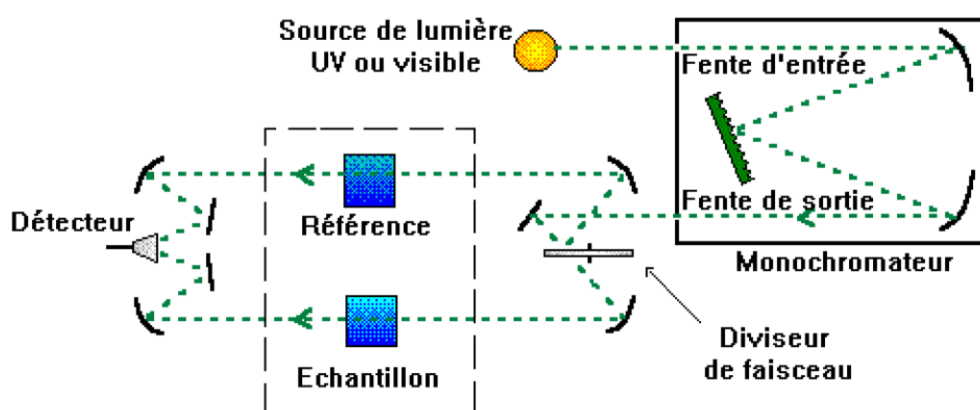


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [25].

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 [2].

Pour avoir les courbes de transmittance, de nos couches de SnO_2 pur et dopées Zn, ont été déposées sur les substrats en verre ordinaire. 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.

Sur la figure II.8, nous avons rapporté une allure typique d'un spectre de transmittance d'un film SnO_2 dopé 5%Zn :

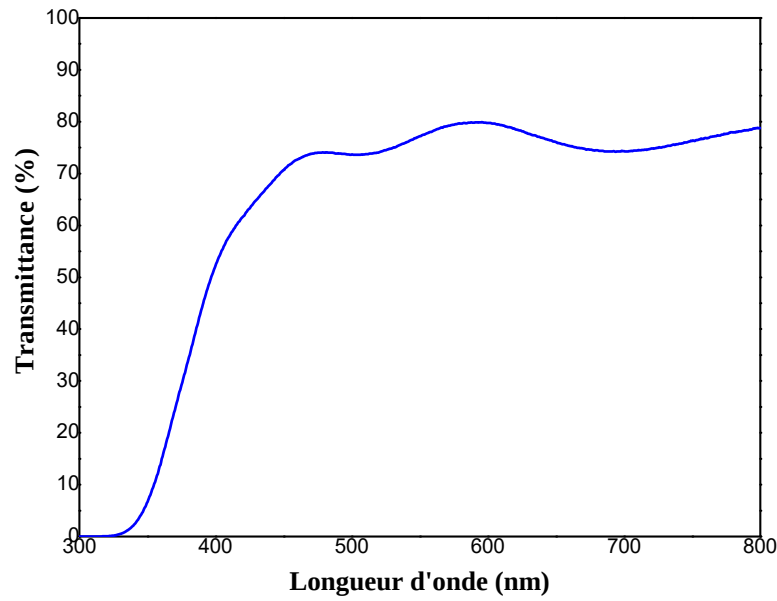


Figure II.8 : Spectre de transmittance d'un film de SnO_2 dopé 5%Zn en fonction de la longueur d'onde.

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 [2]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.3})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement, (T) la transmittance en (%) et α est le coefficient d'absorption en cm^{-1} du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [2].

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

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. Gap optique

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable. Au cours de ce travail, nous avons déterminé les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de dérivée des courbes de transmittance [26].

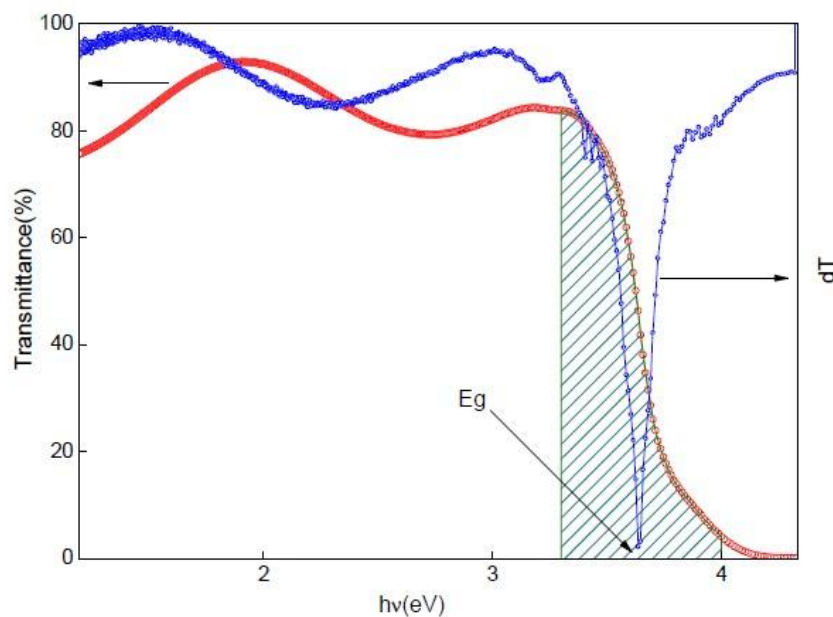


Figure II 9 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée [26].

Le tracé de la première dérivée des courbes de transmittance nous permet de remonter à la valeur du gap optique des couches. En effet, la première dérivée des courbes de transmittance en fonction de l'énergie montre un pic (un minimum) dans la zone du saut de transmittance qui correspond au gap optique. Cette représentation permet de prévoir la qualité des couches et permet de remonter à certaines informations des couches (zone hachurée de la figure II.9).

Par contre, le tracé des courbes de la deuxième dérivée des courbes de transmittance nous permet d'extraire avec exactitude l'énergie du gap optique. [27]

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.10). 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.

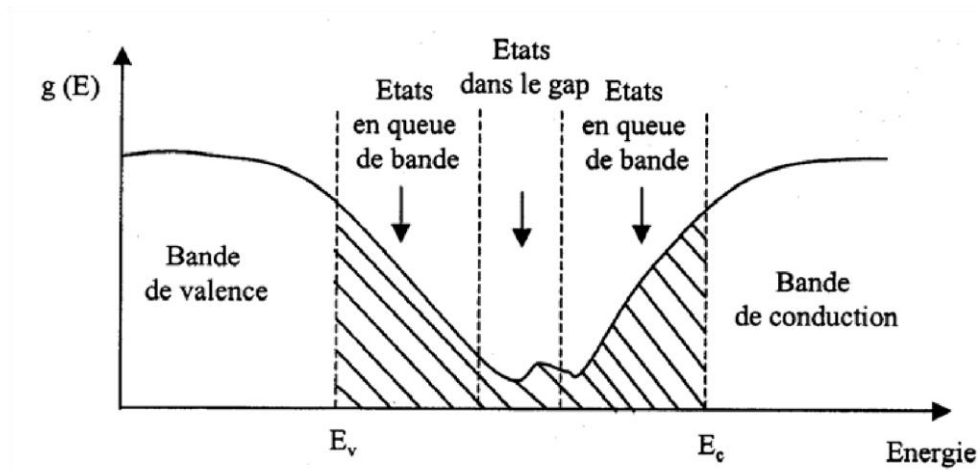


Figure II.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [1].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme suivante [1]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.5})$$

Pour déterminer la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ comme illustré dans la figure II.11 suivante :

- $\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}}$ (II.6)

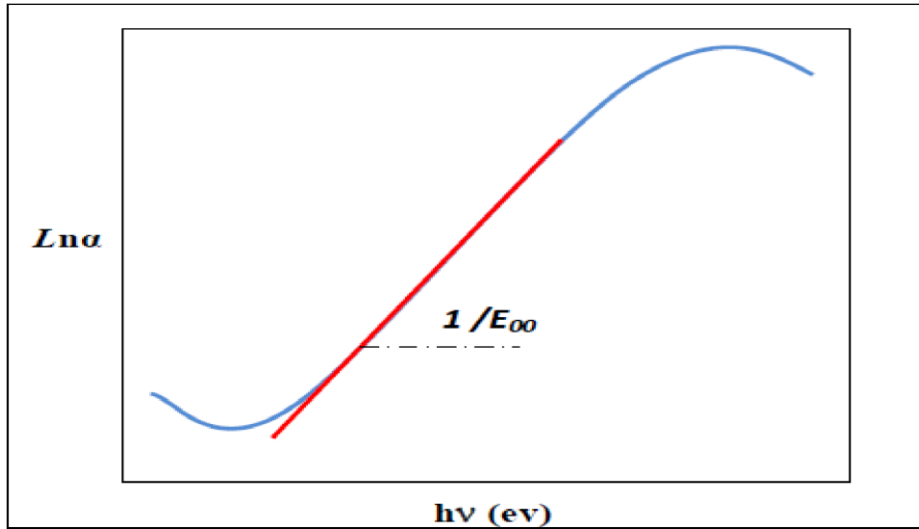


Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ [28].

II.5.3. caractérisation électriques

II.5.3.1 La méthode des 4 pointes

La méthode des 4 pointes sert à déduire la résistivité à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [15].

La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure II.12). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures, la tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

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

$$\frac{U}{V} = k \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.7})$$

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

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

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{U}{I} \right) = 4.54 \times d \times R_S \quad (\text{II.8})$$

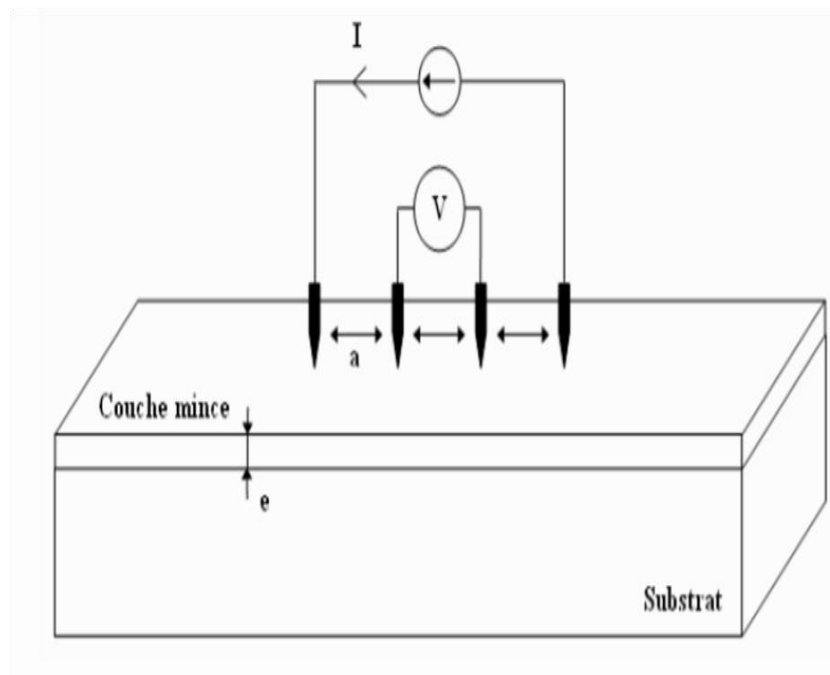
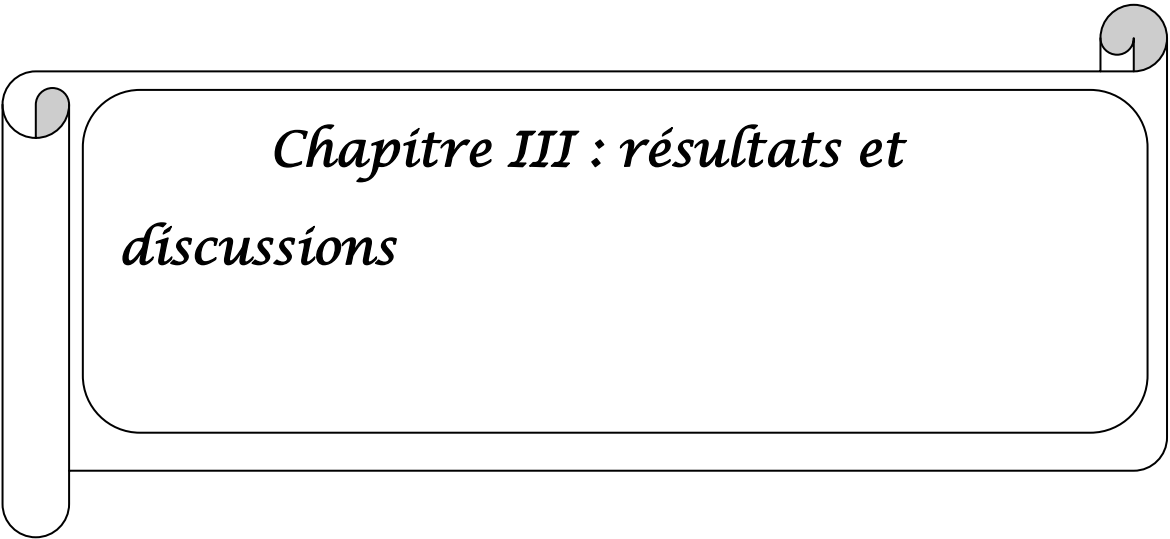


Figure II.12 : Schéma d'un dispositif quatre points [26].

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 SnO_2 non dopée et dopé Zinc (3%, 5%, 7% et 9%), 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 cette étude.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both featuring rounded ends and a slight 3D effect.

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre toutes les résultats porteront sur l'identification des échantillons par la technique de diffraction des rayons X et sur les différentes caractérisations optiques et électriques. L'objectif c'est d'étudier l'effet de dopage par Cuivre sur des films d'oxyde d'étain non dopé et déposés par la technique spray pyrolyse. L'étude du dopage porte sur les propriétés de dépôts réalisés à partir de cinq valeurs croissantes de Zinc en masse dans la solution, à savoir : 3%, 5%, 7% et 9%. Nous rappelons que les conditions de dépôts utilisés dans ce travail sont maintenant constantes pour tous les couches minces déposés (Distance Bec (atomiseur)-porte substrat = 12 cm, Temps de dépôt = 7 min, Molarité = 0.1 mol/litre le solvant de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le solvant (l'eau distillé et le méthanol). Température de substrat = 400 °C).

III.2. Vitesse de croissance

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de SnO_2 non dopé et dopées Zinc en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.1. On observe d'après le tableau III.1, une variation dans les valeurs de l'épaisseur entre de 1800 nm jusqu'à 456 nm en fonction de dopage.

Echantillon	Epaisseur, (nm)
SnO_2 pur	1633
$\text{SnO}_2/3\% \text{ Zn}$	1800
$\text{SnO}_2/5\% \text{ Zn}$	570
$\text{SnO}_2/7\% \text{ Zn}$	564
$\text{SnO}_2/9\% \text{ Zn}$	456

Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des films SnO_2 non dopé et dopés Zinc pour différents concentrations 3%, 5% 7% et 9%.

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

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

Où : d c'est l'épaisseur de la couche déposée et t c'est le temps de dépôt.

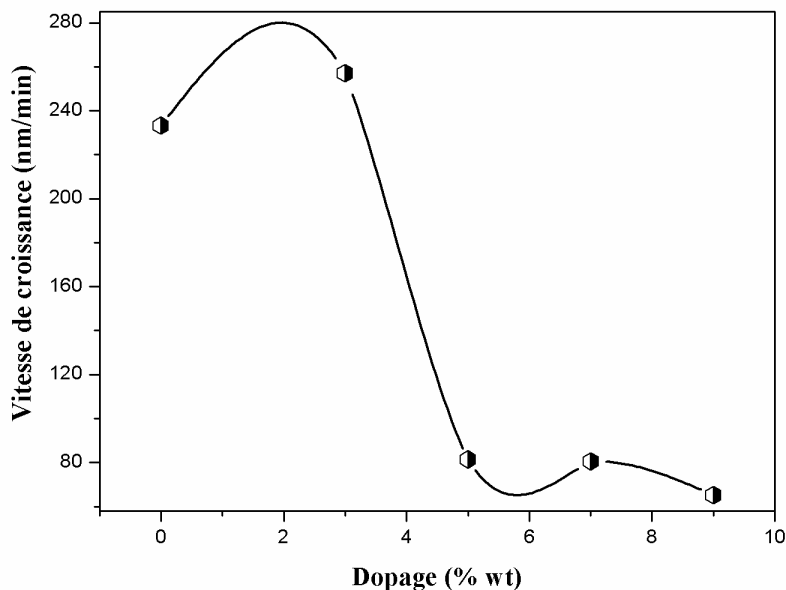


Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO_2 non dopé et dopés Zn pour différents pourcentages (0%, 3%, 5%, 7% et 9%).

La figure III.1 représente la variation de la vitesse de croissance des couches minces de SnO_2 pur et dopées Zinc (0%, 3%, 5%, 7% et 9%). On observe d'après la figure III.1 une décroissance de la vitesse de croissance (V_d) en fonction de dopage. Le même résultat a été observé par Noubel Guermat et al. [35] en étudiant des films de SnO_2 non dopé et dopés Nickel déposés par technique Spray pyrolyse pour des taux de dopage varié entre 0% - 9%.

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. A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de SnO_2 élaborés, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, si elles sont cristallines, poly cristallines ou bien amorphes.

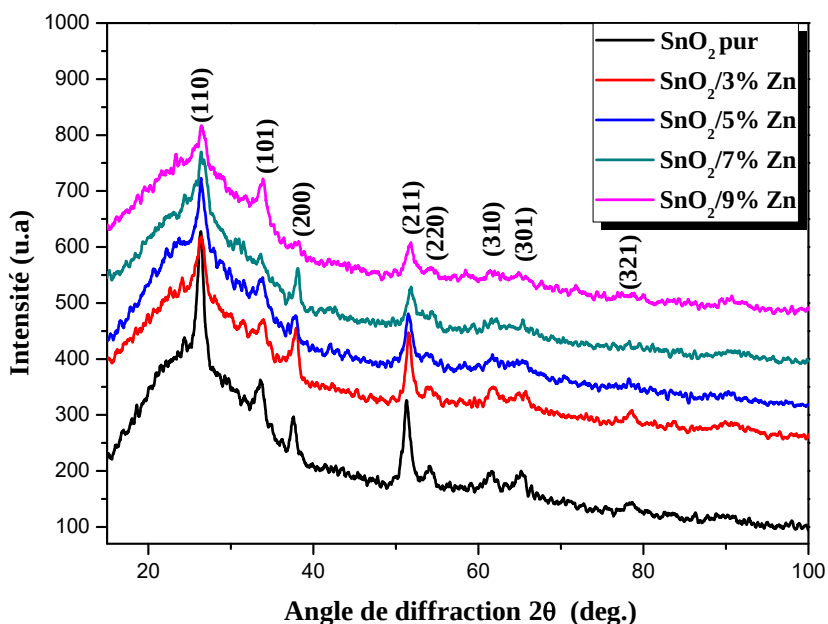


Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des films SnO_2 pur et dopées Zinc (3%, 5%, 7% et 9%).

La figure III.2, représente les diffractogrammes des rayons X des films de SnO_2 en fonction de dopage. La figure montre que tous les films de SnO_2 non dopé et dopés Zinc obtenus sont polycristallin avec une structure tétragonale de type rutile. Plusieurs orientations sont présentes dans les directions (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) et (321) avec différentes intensités. Ces pics trouvés, soient pour les couches de SnO_2 non dopées ou dopées, sont en bonne accord avec les données du fichier JCPDS références (N°, 41-1445) qui confirmera structure tétragonal-cassitérite (rutile) de nos dépôts [39][40][41][31]. Des résultats similaire ont aussi été trouvés pour les films à base de SnO_2 dopés Zn [38] [39]. De plus, le pic le plus intense pour nos échantillons est celui du plan (110) situé autour de l'angle 26° . Le même résultat a été observé par K. Sujatha et al. [40] en étudiant des films de SnO_2 dopé Zinc déposés par la technique de dépôt co-précipitation.

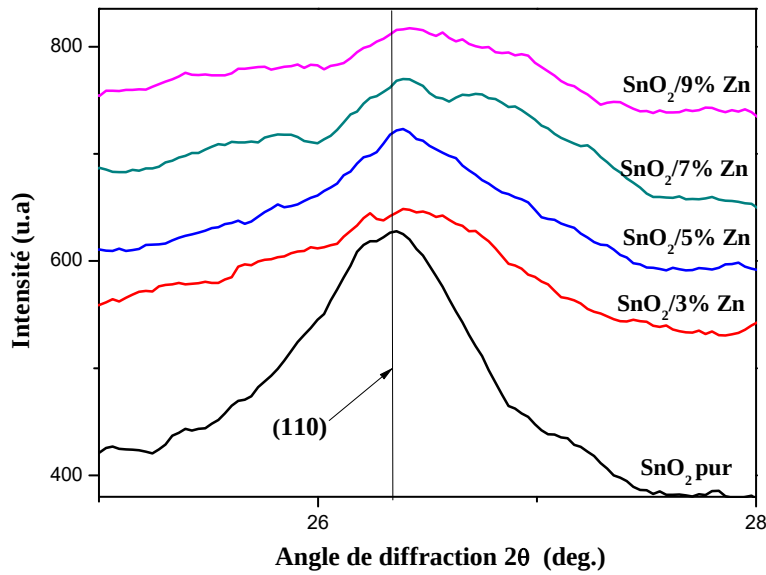


Figure III.3 : Position de pic (110) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films SnO₂ pur, SnO₂/3% Zn, SnO₂/5% Zn, SnO₂/7% Zn et SnO₂/9% Zn.

La figure III.3 montre un zoom du pic (110) de nos films. On remarque d'après la figure III.3, un décalage du pic vers des angles plus élevés en fonction de dopage. Ce comportement est du probablement à l'augmentation de la tailles des cristallites (figure III.4). De plus, cela provoque que l'incorporation de dopage entraine une déformation du réseau dans SnO₂ dopé Zinc. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de W.X. Jin et al. [43].

a- Taille des cristallites

L'analyse de raie (110) de nos couches élaborées a permis d'estimer la taille des cristallites, calculées en utilisant la formule de Debye Scherrer [27] [28] :

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

D est la taille des cristallites (Å), λ la longueur d'onde du faisceau (0.15406 nm pour Cu K α), β la largeur à mi-hauteur du pic FWHM (mesurée en 2 θ radians) et θ est l'angle de diffraction du pic. L'évolution de la taille des cristallites en fonction des pourcentages de dopages (3%Zn, 5%Zn 7%Zn et 9%Zn) est illustrée dans la figure suivante.

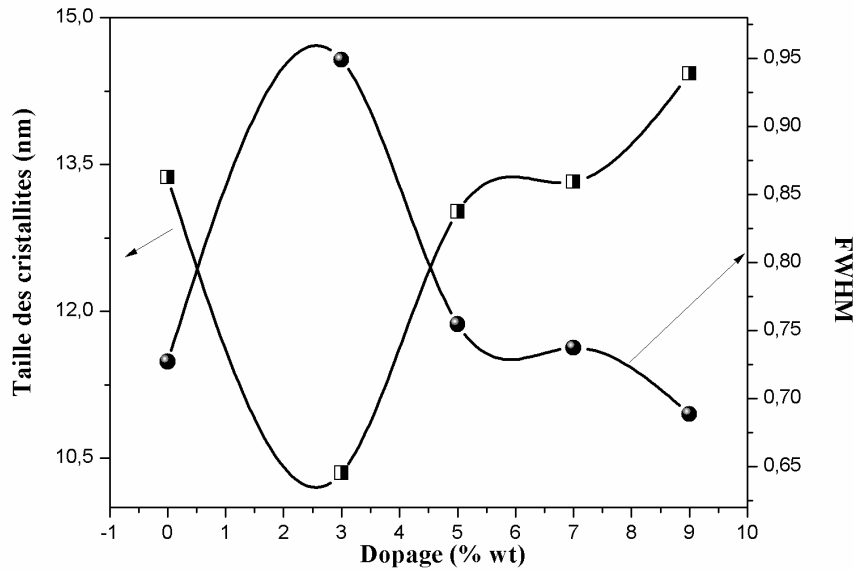


Figure III.4 : Variation de la taille des cristallites et FWHM des films SnO_2/Zn (0%, 3%, 5%, 7% et 9%).

D'après la figure III.4 on remarque que les valeurs de FWHM changent inversement avec la taille des cristallites. Comme on le voit, les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. De plus, on constate une diminution de la taille de cristallite de nos films élaborés jusqu'à le film dopé 3%Zn, au-delà de cette valeur de dopage jusqu'à 9%Zn on a une augmentation dans les valeurs de D. Le même résultat a été observé par Rorati et al. [34] en étudiant des films de SnO_2 dopé Zinc déposés par la technique de dépôt Spray pyrolyse pour une gamme de dépôt entre 0% et 5%. L'augmentation de la taille des cristallites conduit à une amélioration dans la structure cristalline des films [34]. Autrement dit, cette croissance de D est dû à la diminution des défauts [32].

III.4. Caractérisation optiques

III.4.1. 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 $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission.

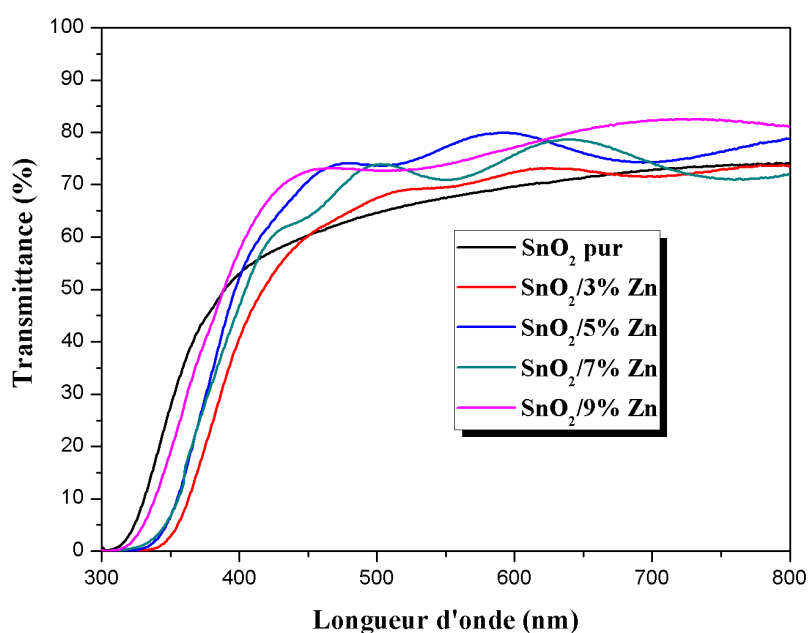


Figure III.5 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO_2 pour différents taux de dopage de Zinc.

La figure III.5 représente les différents spectres de transmission des échantillons déposés en fonction du pourcentage de Zinc en masse dans la solution, dans la gamme des longueurs d'onde se trouvant entre 300 à 800 nm. On remarque une amélioration de la transmittance dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm) en fonction du pourcentage de Zn avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 75.6% (tableau III.2). La haute transparence est du probablement à l'effet de dispersion faible résultant de l'homogénéité structurale des couches et de la forte cristallinité. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux d'après la littérature [44].

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 600 \text{ nm}$, (%)
SnO ₂ pur	70
SnO ₂ /3% Zn	73
SnO ₂ /5% Zn	80
SnO ₂ /7% Zn	77
SnO ₂ /9% Zn	78

Tableau III.2 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de SnO₂ non dopé et dopées Zn (0%, 3%, 5%, 7% et 9%).

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

La méthode pour déduire la valeur du gap optique (E_g) est détaillée dans le chapitre II. En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $((\alpha h\nu)^2 = 0)$, les valeurs obtenues de E_g sont reportées dans le tableau III.3.

Echantillon	Gap optique, (eV)
SnO ₂ pur	3.6
SnO ₂ /3% Zn	3.43
SnO ₂ /5% Zn	3.67
SnO ₂ /7% Zn	3.7
SnO ₂ /9% Zn	3.84

Tableau III.3 : Valeurs du gap optique des Films SnO₂ dopées Zinc.

La variation de l'énergie de gap (E_g) pour les films SnO₂ non dopés et dopés Zinc pour toutes les concentrations de dopage allant de 0% à 9% en masse est représentée dans la figure III.6. On remarque d'après la figure III.6, une diminution de E_g de 3.6 eV à 3.43 eV pour un taux de dopage allant de 0% jusqu'à 3%, respectivement. Cette diminution du gap optique est fort possible causée par l'augmentation de l'épaisseur (Tableau III.1). Au-delà de 3%Zn jusqu'à 9%Zn, on observe une augmentation du gap optique. Cette variation a été trouvée par plusieurs auteurs [36]. Ce comportement est du probablement attribuée aux

différentes concentrations de Zinc utilisées dans le film, à la variation d'épaisseur et aux conditions expérimentales telles que la pression de travail et la température de dépôt. De plus, l'augmentation du gap optique traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [32]. Donc on peut dire, que la présence de Zinc dans la couche jouant bien le rôle de dopant. Les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issue à la suite de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie, des couches de SnO_2 , 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 [30].

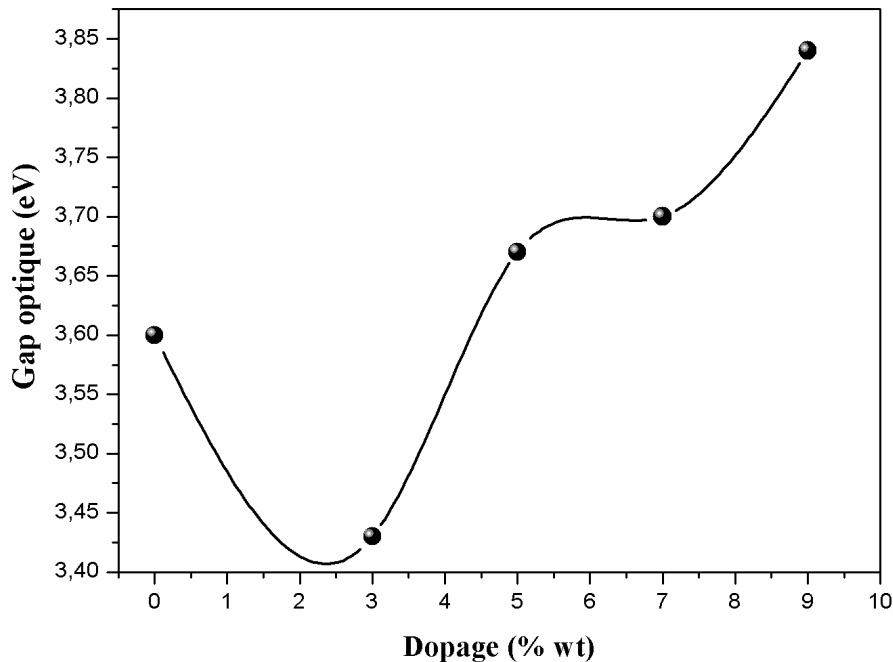


Figure III.6 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à SnO_2 préparés avec différents pourcentages de dopage Zinc.

b- Energie d'Urbach (déordre)

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur E_{00} . Les calculs sont représentés dans le tableau III.4, les valeurs de l'énergie d'Urbach sont dans la gamme 393-362 meV pour le taux de dopage Zinc varié entre 0% et 9%.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
SnO ₂ pur	384
SnO ₂ /3% Zn	390
SnO ₂ /5% Zn	367
SnO ₂ /7% Zn	365
SnO ₂ /9% Zn	362

Tableau III.4 : Valeurs d'énergie d'Urbach des Films SnO₂ dopées Zinc.

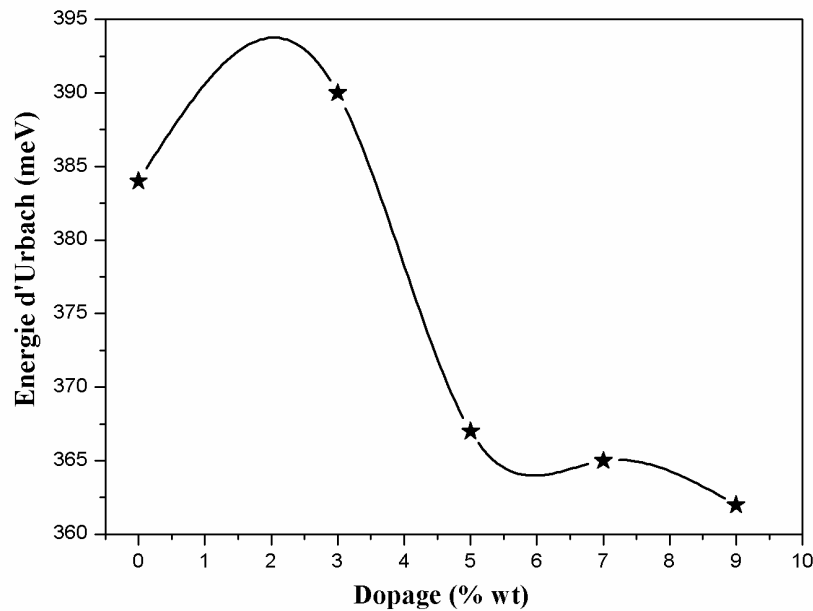


Figure III.7 : Variation du désordre (E_{00}) des films SnO₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Zinc.

La figure III.7, représente la variation de E_{00} des films de SnO₂ non dopé et dopé Zinc (0%, 3%, 5% 7% et 9%). D'après la figure III.6, on remarque que l'évolution de l'énergie d'urbach est inversement proportionnelle à celle du gap optique. Le même résultat a été rapporté dans plusieurs travaux [35] [36]. Cette variation inverse entre E_{00} et E_g est logique parce que, le désordre est caractérisé par le largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes (voir la figure III.8). On constate aussi une augmentation de E_{00} des films SnO₂ en fonction de taux de dopage jusqu'à 3%Zn. Après cette valeur, l'énergie d'urbach diminue avec l'addition de dopage du Zn. Cette diminution est du probablement par la diminution de désordre

structurales et que la stoechiométrie s'améliore. Suivant Barir Rafia [37] cette diminution est due à des nouveaux donneur des atomes interstitielles de l'oxygène ou les lacunes de Sn des couches minces de SnO₂ non dopé et l'effet de dopage.

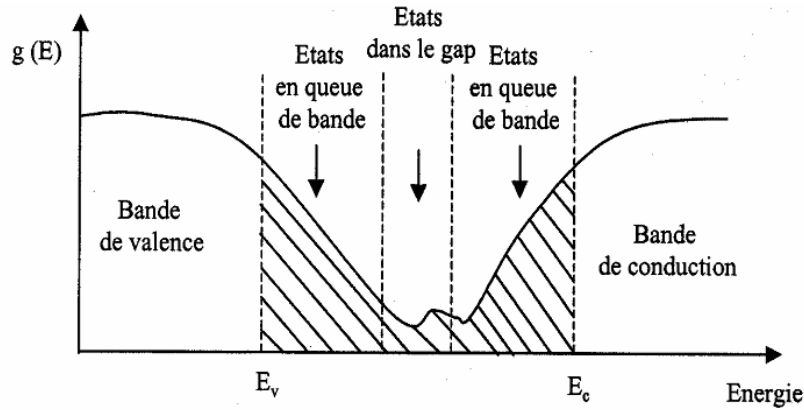


Figure III.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [32].

c- 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 obtenue pour les couches SnO₂ non dopé et dopées Zinc, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [46] :

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

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.5.

Echantillon	Indice de réfraction
SnO ₂ pur	2.185
SnO ₂ /3% Zn	2.228
SnO ₂ /5% Zn	2.168
SnO ₂ /7% Zn	2.160
SnO ₂ /9% Zn	2.128

Tableau III.5 : Les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO₂ non dopé et dopés Zinc pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.5, on remarque une diminution de l'indice de réfraction en fonction de dopage. Les valeurs de l'indice de réfraction varié entre de 2.228 jusqu'à 2.128 des films SnO₂ en fonction de dopage est comparable à celle trouvé par d'autre auteur [35]. On remarque une augmentation de l'indice de réfraction jusqu'à 2.228 avec le dopage 3% Zn. Cette augmentation est due la densification du film élaboré (Tableau III.1). Au-delà de 3% jusqu'à 9% on constate une diminution de l'indice de réfraction (n). Ce comportement est du probablement à l'homogénéité et la transparence des films élaborés. De plus, cette variation est dû à la diminution de l'épaisseur (Tableau III.1).

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 [46] :

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

Où N = 2.

Echantillon	Porosité, (%)
SnO ₂ pur	11.428
SnO ₂ /3% Zn	13.842
SnO ₂ /5% Zn	10.450
SnO ₂ /7% Zn	9.985
SnO ₂ /9% Zn	8.093

Tableau III.6 : Les valeurs de la porosité des films SnO₂ non dopé et dopé Zinc pour différents pourcentages.

Le tableau III.6 illustre les valeurs de porosité calculées des films SnO₂ en fonction de dopage, qui sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [35]. D'après le tableau III.6 on constate une diminution de la porosité en fonction de taux de dopage. Ce comportement est dû probablement à la diminution des indices de réfractions.

III.5. Caractérisation électriques

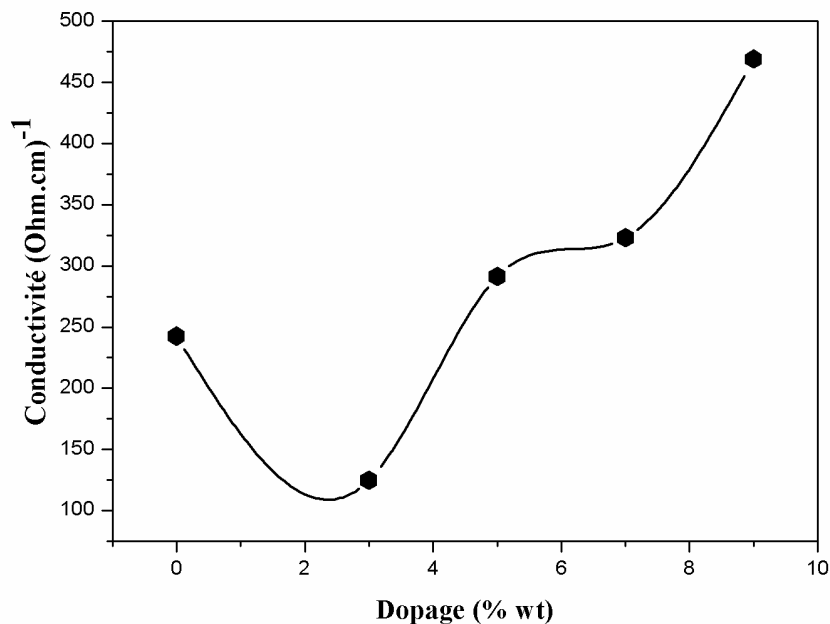
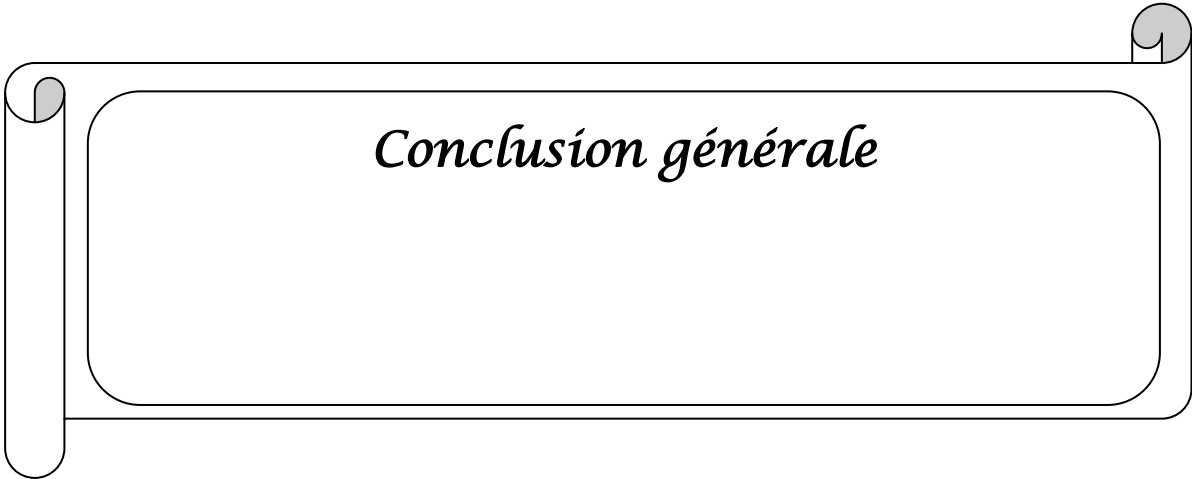


Figure III.8 : Variation de la conductivité des films de SnO₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Zinc.

La figure III.8, représente la variation de la conductivité des films de SnO₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Zinc. D'après la figure précédente, on remarque une croissance de la conductivité du couche SnO₂ en fonction du pourcentage 3% à 9% (c'est-à dire la conductivité pour la couche SnO₂/3% Zn égal 124 augment à 469 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹), on peut expliquer cette croissance de la conductivité est probablement due par l'augmentation dans la mobilité et/ou la concentration des porteurs en fonction du dopage. Des résultats similaire ont aussi été trouvés pour du SnO₂/Zn déposé par hydrothermal [45].

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible et les quatre pointes) pour nos films élaborés à partir de SnO₂ pur et dopés Zn (3%, 5%, 7% et 9%) par la technique Spray pyrolyse. Les résultats de la caractérisation trouvés par la méthode de DRX montrent qu'il y a une bonne cristallinité avec une structure tétragonale de type rutile avec la présence du pic de plus intense au plan (110) situé autour de l'angle 26° pour tous les films élaborés. L'analyse UV-Visible montre qu'il y' à une augmentation dans les valeurs de la transmittance en fonction de dopage par rapport au film de SnO₂ non dopé avec une valeur moyenne autour de 75.6%. L'analyse électrique montre une augmentation de la conductivité en fonction de dopage du Zinc.

A decorative scroll frame with a light gray background and a black border. The frame has a rounded rectangular center and a vertical strip on the left side. The top right corner of the frame is curled up, and the bottom left corner is curled down.

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) non dopée et déposées Zinc par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'effet de dopage en Zinc 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 Zinc à partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, un temps de dépôt égal à 7 min, une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 12 cm, une température du substrat égale à 400 °C et une molarité de la solution = 0.1 mol/litre. Les taux de dopage varié entre 3% et 9% avec un pas de 2%.

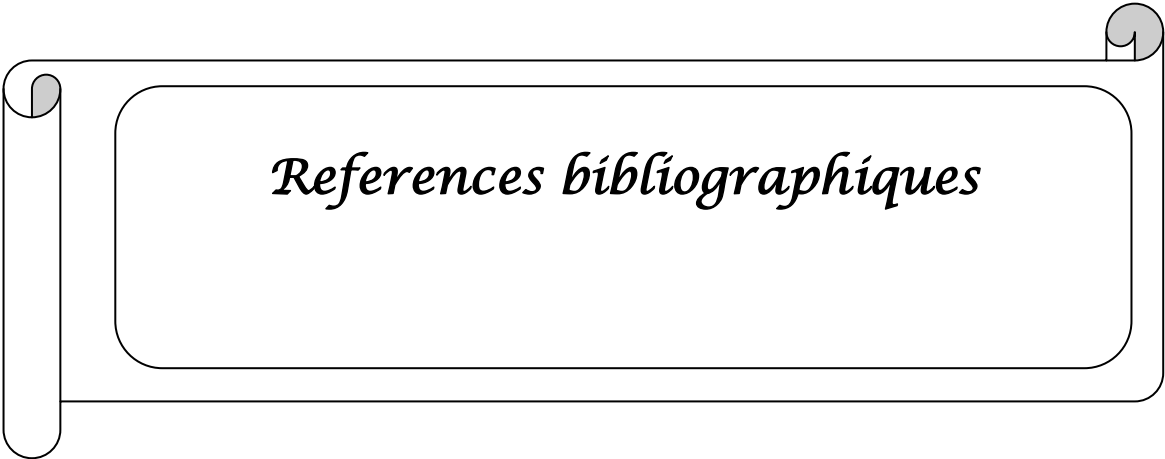
Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de SnO_2 en fonction de différents taux de pourcentages de Zinc avec les différentes caractérisations sont :

- ❖ Les résultats de la caractérisation de DRX montre que les couches sont polycristallines une structure tétragonale de type rutile due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (110) situé autour de l'angle 26° pour tous les films élaborés. Un décalage du pic (110) en fonction de dopage vers les angles plus élevés. Les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. Une diminution de la taille de cristallite jusqu'à le film dopé 3%Zn, au-delà de cette valeur de dopage jusqu'à 9%Zn on a une augmentation dans les valeurs de D qui conduit à une amélioration de la cristallinité de film élaboré par la diminution des défauts. Donc on peut conclure que, le dopage en Zinc améliore de la cristallinité des films SnO_2 élaborés par la technique Spray pyrolyse.
- ❖ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. la présence et Les échantillons élaborés ont présenté des franges d'interférence en fonction de dopage dans le domaine du visible. DE plus, une augmentation de la transmittance de 70% jusqu'à 80% en fonction du taux de concentration de Zinc avec une valeur de T moyenne autour de 75.6%. Donc, on peut conclure que le dopage améliore la transmittance de nos films. Autrement dit, une évolution de l'énergie d'urbach est inversement proportionnelle à celle du gap optique. Toujours d'après la caractérisation UV-visible on a une diminution de E_g de 3.6 eV à 3.43 eV pour un taux de dopage allant de 0% jusqu'à 3%, puis une augmentation du gap optique jusqu'à 3.84 eV pour le dopage 9%Zn. Donc on peut dire, que la présence de Zinc dans la couche jouant

bien le rôle de dopant. Les valeurs de l'indice de réfraction sont bien corrélées aux valeurs de l'épaisseur.

- ❖ L'analyse électrique montre que on a diminution de la conductivité des films élaborés jusqu'à le dopage 3%. De plus, on a une croissance de la conductivité électrique de $124 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ jusqu'à $469 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour des taux de dopage en Zn Fluor de 3% à 9%, respectivement. Donc on peut conclure que le dopage en Zinc améliore la conductivité électrique des films à base de SnO_2 élaborés par la technique spray pyrolyse.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour une meilleur transmittance et une conductivité élevée pour le film dopé 9% Zinc. Comme perspective, pour améliorer la conductivité des autres films dopés en Zn on propose un co-dopage Indium et Zn ou %Al/%Zn pour différents concentrations et/ ou de déposer des films par d'autres méthodes d'élaboration

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both featuring rounded ends and a slight 3D effect.

References bibliographiques

References bibliographiques

- [1] Li-Bin Shi, Guo-Quan Qi, Hai-Kuan Dong, “First-principles study of the magnetic properties of Zn-doped SnO₂”, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 877–883.
- [2] S. Sivakumar, E. Manikandan, B. Mahalakshmi, Nazir Ahmad mala, L. Nelson prabu, “Synthesis and characterization of optical, magnetic and electrochemical behavior of manganese–zinc co-doped tin oxide nanoparticles”, Vacuum 173 (2020) 109116.
- [3] P.P. Sahay, R.K. Mishra, S.N. Pandey, S. Jha , M. Shamsuddin, “Structural, dielectric and photoluminescence properties of co-precipitated Zn-doped SnO₂ nanoparticles”, Current Applied Physics 13 (2013) 479e486.
- [4] Kiran Jain, R.P. Pant, S.T. Lakshmikumar, “Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor”, Sensors and Actuators B 113 (2006) 823–829.
- [5] Wen-Tao Li, Xiao-Dong Zhang, Xin Guo, “Electrospun Ni-doped SnO₂ nanofiber array for selective sensing of NO₂”, Sensors and Actuators B 244 (2017) 509–521.
- [6] Ahlam. Kardi, Siham. Bn saoucha, élaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ non dopée et dopées fluor par spray pyrolyse, Mémoire de fin d’étude en Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M’ sila (2019).
- [7] Badr eddine. Bouchouachi, Abdelhalim, Larbi, élaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ dopées nickel déposées par le technique spray pyrolyse, Mémoire de fin d’étude en Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M’ sila (2019).
- [8] Boualem. Aichouche, youcef. Gharbi, effet de dopage et co-dopage sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse, Mémoire de fin d’étude en Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M’ sila (2019).
- [9] kahina. Medjnoun, “Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERI TiziOuzou, 2009.
- [10] Nacer. Boubrik, “Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction ”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERI TiziOuzou, 2013.
- [11] Ouiza. Boussoum, “Etude de l’effet d’une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d’une cellule solaire au Silicium”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERI TiziOuzou, 2011.

- [12] Hani. mezenner, badis, nouicer, synthèse et caractérisation des couches minces de SnO₂ déposées Sb pour des applications opto-électroniques, Mémoire de fin d'étude en Master, UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA Jijel (2019).
- [13] Naima, Ben moussa rahmani, et Belgacem, Samiya. Belgacem, "Etude des propriétés vibrationnelles des couches minces." (2017).
- [14] Mehdi. Mesrouk, "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERI TiziOuzou, 2013
- [15] Mohamed Abdelkrim. Ousguef, "Elaboration et Caractérisation Structurale de Couches Minces du Trioxyde de Tungstène WO₃", mémoire de Magister, ENP - ORAN, 2014.
- [16] noua. Bouhssira, Le diplôme de doctorat élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Université Constantine (2013).
- [17] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.
- [18] Mr. salim. Hafri, Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran (2015).
- [19] H. Berkane, Élaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al-N et Al-Cr-N.
- [20] A. Richardt, A. M. Durand, & H. Curien, (1995). La pratique du vide et des dépôts de couches minces. Editions in fine.
- [21] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, Chen, F. Chen, et H. Ma, (2002). Electrical and optical properties of SnO₂: Sb films prepared on polyimide substrate by rf bias sputtering. Applied surface science, 189(1-2), 157-161.
- [22] P. Aubreton, (2005). Simulation par la méthode de Monte Carlo des phénomènes physiques intervenant dans l'élaboration de films réalisés par co-évaporation par faisceaux d'électrons (Doctoral dissertation, Limoges).
- [23] Tawous. KACEL, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2007.
- [24] E. Elangovan, et K. Ramamurthi. "Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂: F thin films for window materials in solar cells." Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 5.1 (2003): 45-54.
- [25] Géraldine. Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte

solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium. Diss.

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

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

[28] 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.

[29] 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.

[30] Atmane Benhaoua, Achour Rahal, Boubaker Benhaoua, Mohamed Jlassid, "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 70, pp. 61-69, 2014.

[31] W. Daranf, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmli and M. A. Saeed, "Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications", *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 6001-1 – 6001-5

[32] Warda Daranf, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, "Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *IEEE Xplore Publication*, ISBN: 978-1-7281-0112-5, (2019), pp. 01-04.

[33] Peng Dou, Zhenzhen Cao, Chao Wang, Jiao Zheng, Xinhua Xu, "Multilayer Zn-doped SnO₂ hollow nanospheres encapsulated in covalently interconnected three-dimensional graphene foams for high performance lithium-ion batteries", *Chemical Engineering Journal* 320 (2017) 405–415

[34] S.M. Rorati, E. Shadmani, "Effect of Zn concentration on physical properties of nanostructure tin oxide films prepared by spray pyrolysis technique", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 6, No 2, p. 365-372, 2011.

[35] Noubel Guermat, Warda Daranf, Kamel Mirouh, Badreddine Bouchouachi, Abdelhalim Larbi, "Elaboration and characterization of SnO₂/Ni thin films grown by spray pyrolysis", *The 5TH International Conference on Advances in Mechanical Engineering*, 17 – 19 December 2019, Istanbul – Turkey.

- [36] Noubel Guermat, Warda Daranf, Kamel Mirouh, “Effect of Fluorine Doping on the Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications”, 1^{ère} Conférence Nationale sur la Transition Energétique en Algérie, 08 – 09 Mars 2020, M’sila – Algérie.
- [37] BARIR Rafia, “Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d’oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray”, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- [38] N. Shanmugam, T. Sathya, G. Viruthagiri, C. Kalyanasundaram, R. Gobi, S. Ragupathy, “Photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO₂ nanoparticles under sunlight irradiation”, Applied Surface Science 360 (2016) 283–290.
- [39] Xicheng Ma, Haiyan Song, Congsheng Guan, Enhanced ethanol sensing properties of ZnO-doped porous SnO₂ hollow nanospheres, Sensors and Actuators B 188 (2013) 193– 199.
- [40] Yue Guan, Dawei Wang, Xin Zhou, Peng Sun, Haiyu Wang, Jian Ma, Geyu Lu, Hydrothermal preparation and gas sensing properties of Zn-doped SnO₂ hierarchical architectures, Sensors and Actuators B 191 (2014) 45– 52.
- [41] Wissem Ben Soltan, Salah Ammar, Céline Olivier, Thierry Toupance, Influence of zinc doping on the photocatalytic activity of nanocrystalline SnO₂ particles synthesized by the polyol method for enhanced degradation of organic dyes, Journal of Alloys and Compounds 729 (2017) 638e647.
- [42] K. Sujatha, T. Seethalakshmi, A.P. Sudha, O.L. Shanmugasundaram, “Photocatalytic activity of pure, Zn doped and surfactants assisted Zn doped SnO₂ nanoparticles for degradation of cationic dye”, Nano-Structures & Nano-Objects 18 (2019) 100305.
- [43] W.X. Jin, S.Y. Ma, Z.Z. Tie, J.J. Wei, J. Luo, X.H. Jiang, T.T. Wang, W.Q. Li, L. Cheng, Y.Z. Mao, “One-step synthesis and highly gas-sensing properties of hierarchical Cu-doped SnO₂ nanoflowers”, Sensors and Actuators B 213 (2015) 171–180.
- [44] K. Ravichandran, K. Thirumurugan, N. Jabena Begum, S. Snega, “Investigation of p-type SnO₂:Zn films deposited using a simplified spray pyrolysis technique”, Superlattices and Microstructures 60 (2013) 327–335.
- [45] P. Baraneedharan, S. Imran Hussain, V.P. Dinesh, C. Siva, P. Biji, M. Sivakumar, “Lattice doped Zn–SnO₂ nanospheres: A systematic exploration of dopant ion effects on structural, optical, and enhanced gas sensing properties”, Applied Surface Science 357 (2015) 1511–1521.
- <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.257>

- [46] Allag Abdlekrim, Optimisation des condition d elaboration des couche mince d oxide d etain SnO₂ par spray, these Doctorat, Universite de Biskra, 2016.

Résumé

Dans cette étude, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) non dopée et dopées en Zinc pour différents taux de concentrations 3%, 5%, 7% et 9% élaborées par la méthode spray pyrolyse. Les résultats de la caractérisation de DRX montre que les couches sont polycristallines une structure tétragonale de type rutile due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (110) situé autour de l'angle 26° pour tous les films élaborés. Les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre une augmentation de la transmittance de 70% jusqu'à 80% en fonction du taux de concentration de Zinc avec une valeur de T moyenne autour de 75.6%. Une diminution de E_g de 3.6 eV à 3.43 eV pour un taux de dopage allant de 0% jusqu'à 3%, puis une augmentation du gap optique jusqu'à 3.84 eV pour le dopage 9%Zn. Une croissance de la conductivité électrique de $124 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ jusqu'à $469 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour des taux de dopage en Zn Fluor de 3% à 9%, respectivement. Donc, le Zinc est un paramètre important utilisé pour améliorer la transmittance et la conductivité des films à base de SnO_2 élaborés par la technique Spray pyrolyse.

Mots-clés : Couches minces, SnO_2 , Zinc, DRX, Transmittance, Conductivité, Spray pyrolyse.

Abstract:

In this study, we have developed and characterized thin layers of undoped tin oxide (SnO_2) doped with Zinc for different concentration rates 3%, 5%, 7% and 9% produced by the spray pyrolysis method. The results of the characterization of DRX show that the layers are polycrystalline, a tetragonal structure of rutile type due to the existence of the more intense peak relative to the orientation (110) located around the angle 26° for all the films produced. The variations in FWHM and the size of the crystallites are very well correlated. Analysis by the UV-Visible spectrophotometer shows an increase in transmittance from 70% to 80% depending on the concentration of Zinc with an average T value around 75.6%. A decrease in E_g from 3.6 eV to 3.43 eV for a doping rate ranging from 0% to 3%, then an increase in the optical gap up to 3.84 eV for doping 9% Zn. An increase in electrical conductivity from $124 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ to $469 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ for Zn Fluoride doping rates of 3% to 9%, respectively. Zinc is therefore an important parameter technique.

Keywords: Thin films, SnO₂, Zinc, DRX, Transmittance, Pyrolysis Spray.

ملخص:

في هذه الدراسة، قمنا بتطوير وتمييز طبقات رقيقة من أكسيد القصدير غير المغطى (SnO₂) مخدر بالزنك بمعدلات تركيز مختلفة 3 % و 5 % و 7 % و 9 % تنتجها طريقة الانحلال الحراري للرش. تظهر نتائج توصيف DRX أن الطبقات متعددة الكريستالات ، وهي بنية رباعي الزوايا من نوع الروتيل بسبب وجود ذروة أكثر كثافة بالنسبة للتوجه (110) الموجود حول الزاوية 26 ° لجميع الأفلام المنتجة. ترتبط الاختلافات في FWHM وحجم البلورات جيداً. يظهر التحليل بواسطة مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية زيادة في النفاذية من 70 % إلى 80 % اعتماداً على تركيز الزنك بمتوسط قيمة T حوالي 75.6 %. انخفاض في E_g من 3.6 eV إلى 3.43 eV لمعدل المنشطات الذي يتراوح من 0% إلى 3% ، ثم زيادة في الفجوة البصرية حتى 3.84 eV للمنشطات 9% Zn. زيادة الموصلية الكهربائية من 124 $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ إلى 469 $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ لمعدلات المنشطات Zn Fluoride من 3% إلى 9% على التوالي. لذلك يعتبر الزنك معلمة مهمة تستخدم لتحسين نفاذية وموصلية الأفلام القائمة على SnO₂ التي تنتجها تقنية الانحلال الحراري للرش.

الكلمات الرئيسية: الأغشية الرقيقة ، SnO₂ ، الزنك ، DRX ، النفاذية ، الموصلية ، رذاذ الانحلال الحراري.