

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la
Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Énergies renouvelables

Thème

**Synthèse et étude des couches mince de SnO₂
dope Ni et non dopé pour la méthode spray
pyrolyse solaire**

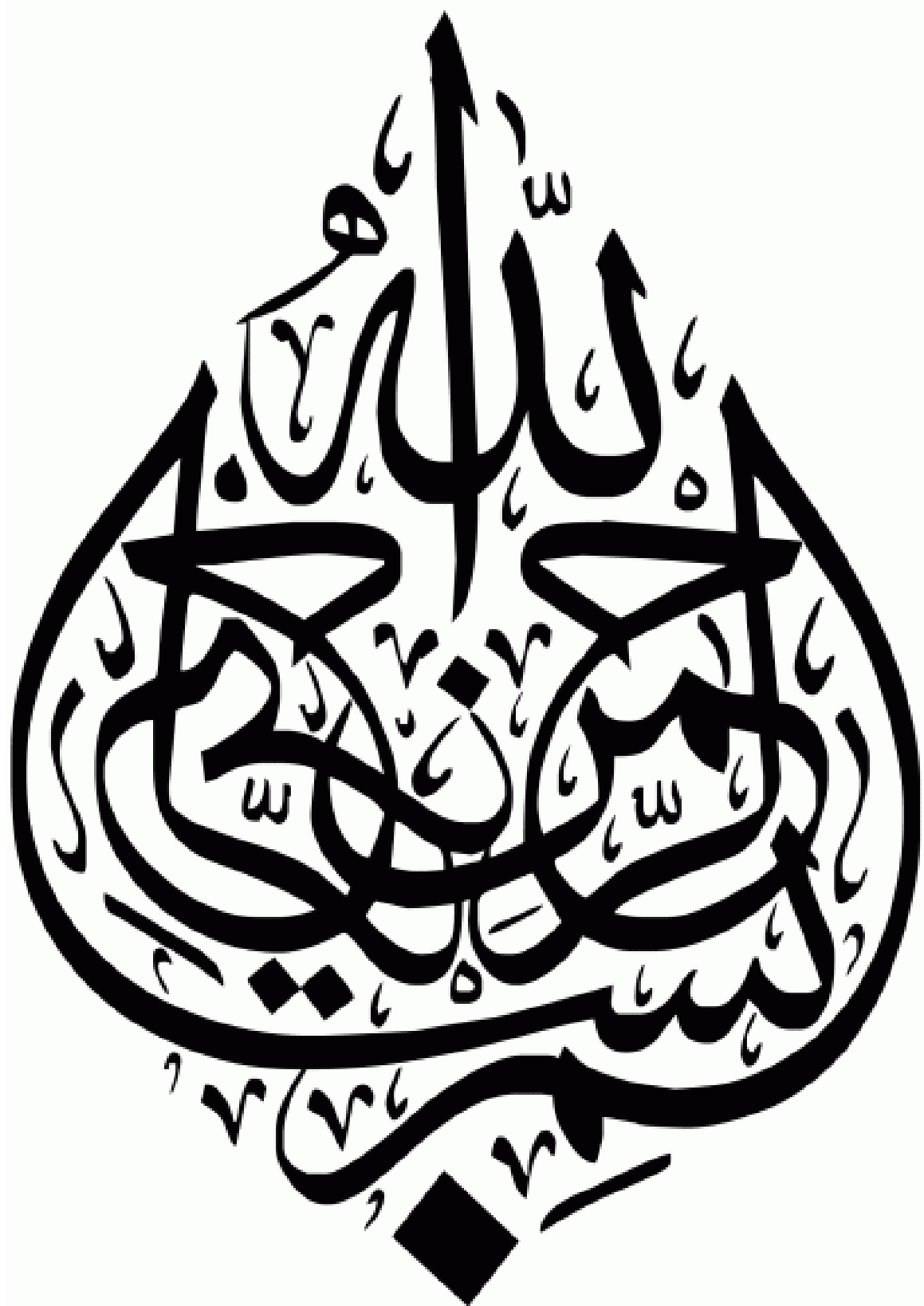
Réalisé par :

- BHIR Ahmed
- HAMMOUYA Mouhcen
- HAMOUGA Mohammed riad
- SABAK Ziad

Encadré par :

- Dr. YACINE Aoun

2021-2022





Remerciements


Tout d'abord, je remercie dieu -ALLAH- de tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toutes ces années d'études.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Monsieur Dr. YACINE AOUN, Professeur à L'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued, pour avoir dirigé ce travail.

Mes sincères remerciements aux messieurs les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en participant au jugement de ce travail.

Nous tenons à remercier vivement toutes personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire, ainsi à tous ceux qui nous aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.

En fin je remercie tout particulièrement mes parents, pour leur soutien inconditionnel tout au long de ces longues années d'études.





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents qui m'ont soutenu durant toute la durée de mes études.

À mes très chères sœurs et à ma grande famille.

À tous mes amis.

À tous ceux qui m'aiment et que j'aime

À vous.





Sommaire

Dédicace

Remerciement

Résumé

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

a

CHAPITRE I : Généralités sur les Energies Renouvelables et couche mince	
I.1.Introduction	4
I.2. Intégration des sources d'énergie renouvelables	4
I.2.1. Définition des énergies renouvelables	4
I.2.2. Différents types d'énergie renouvelable	4
I.3. Energie solaire	5
I.3.1.Le soleil	5
I.3.2.Rayonnement solaire	5
I.3.2.1.Rayonnement direct	5
I.3.2.2.Rayonnement diffus	6
I.3.2.3.Rayonnement global	6
I.3.2.4.Gisement solaire en Algérie	6
I.3.3. Les applications de l'énergie solaire	7
I.3.3.1.Chauffe-eau solaire	7
I.3.3.2.Le séchage solaire	8
I.3.3.3.Distillation solaire	8
I.3.3.4.Electricité	8
I.3.3.5.La production Couche mince	8
I.4.Les Couches minces	9
I.4.1. Domaines d'applications des couches minces	9
I.4.2. Principe de dépôt de couche mince	10
I.5. couche mince SnO ₂	10
I.5.1.Propriétés cristallographiques et structurales	10
I.5.2.Propriétés électroniques	11
I.5.3.Propriétés électriques	11
I.5.4.Propriétés optiques	11

I.6. Techniques d'élaboration des couches minces	12
I.6.1. Sol gel	12
I.6.2. Ablation laser	13
I.6.3. Pulvérisation cathodique	14
I.6.4. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition)	15
I.6.5. Spray Pyrolyse	16
I.7. Technique de spray pyrolyse	17
I.7.1. Principe général du procédé Spray	19
I.7.1.1. Les solutions de départ (source)	19
I.7.1.2. Génération de gouttelettes (transport)	20
I.7.1.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	20
I.7.2. Spray pyrolyse Solaire	20
I.8. Conclusion	21
CHAPITRE II : Techniques Expérimentales Elaboration et Caractérisation	
II.1. Introduction	23
II.2. Techniques d'élaboration expérimentale	23
II.2.1. Description des éléments du dispositif	23
II.2.2. Conditions expérimentales	28
II.2.2.1. Réglage du four	28
II.2.2.2. Emplacement de multimètre	28
II.2.3. Expérimentation	29
II.2.3.1. Choix du substrat de dépôt	29
II.2.3.2. Préparation des substrats	29
II.2.3.3. Préparation des solutions	30
II.2.3.4. Propriétés générales de nitrate de nickel	31
II.3. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés	31
II.3.1. Caractérisation structural	31
II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)	31
II.3.1.2. Spectroscopie Raman	33
II.3.2. Caractérisation optique	36
II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible	36
II.3.2.2. Les spectres de transmittance	37
II.3.3. Caractérisation électriques	41

II.3.3.1. Technique de l'effet Hall	41
II.4. Conclusion	42
CHAPITRE III : Application d'essai et Résultats	
III.1. Introduction	44
III.2. Résultats et discussion	44
III.2.1. Propriétés structurelles	44
III.2.2. Propriétés optiques	48
III.2.3. Propriétés électriques	51
III.3. Conclusions	52
Conclusion générale	53
Bibliographique	



Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Page

Chapitre I : Généralités sur les Energies Renouvelables et couche mince		
Figure 1	<i>Les composants du rayonnement solaire</i>	6
Figure 2	<i>Irradiation globale journalière reçue sur plan horizontal au mois de juillet</i>	7
Figure 3	<i>four solaire</i>	9
Figure 4	<i>Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces</i>	12
Figure 5	<i>Dispositif expérimental de dépôt par spin coating</i>	13
Figure 6	<i>Schéma de principe d'ablation laser</i>	14
Figure 7	<i>Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique</i>	15
Figure 8	<i>Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD</i>	15
Figure 9	<i>Un équipement de dépôt par spray pyrolyse</i>	16
Figure 10	<i>Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse</i>	17
Chapitre II : Techniques Expérimentales Elaboration et Caractérisation		
Figure 1	<i>Montage complet du four solaire</i>	24
Figure 2	<i>Vue générale du réflecteur</i>	24
Figure 3	<i>Foyer de l'absorbeur (Récepteur)</i>	25
Figure 4	<i>Photo du support métallique</i>	26
Figure 5	<i>Photo du système de poursuite contenant un vérin (a) et un axe rotatif (b).</i>	26
Figure 6	<i>Vue générale du four utilisé</i>	27
Figure 7	<i>Multimètre digitale (VC61A)</i>	28
Figure 8	<i>Position de la sonde de multimètre</i>	29
Figure 9	<i>Déhydrate de nickel hexa hydraté</i>	30
Figure 10	<i>Géométrie de détection du diffractomètre</i>	31
Figure 11	<i>Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO₂ pur élaboré à 400 °C pendant 9 min</i>	32
Figure 12	<i>Schéma de principe de la spectroscopie Raman (LabRAM HR Jobin Yvon)</i>	33
Figure 13	<i>Représentation énergétique de la diffusion élastique (Rayleigh) et non-élastique (au centre : Stokes, et à droite: anti-Stokes) impliquant un seul mode de vibration</i>	34
Figure 14	<i>Schéma d'un spectre Raman</i>	35
Figure 15	<i>Correspondance entre fréquence et nombre d'onde</i>	36
Figure 16	<i>Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible</i>	37
Figure 17	<i>Le spectre de transmission d'une couche mince du SnO₂ dopé 10% Nickel</i>	37

Figure 18	<i>Méthode de détermination du gap optique</i>	39
Figure 19	<i>Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes</i>	39
Figure 20	<i>Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$</i>	40
Figure 21	<i>Principe de l'effet Hall</i>	41
Chapitre III : Application d'essai et Résultats		
Figure 1	<i>Diagrammes de rayons X de NiO dope avec SnO₂ minces préparés à 500 °C avec différents pourcentages</i>	45
Figure 2	<i>La variation de la taille des cristallites du plan (110) dans les films minces de SnO₂ dopés au Ni en fonction de la teneur en Ni</i>	47
Figure 3	<i>La variation de la déformation du réseau du plan (110) dans les films minces de SnO₂ dopés au Ni en fonction de la teneur en Ni.</i>	48
Figure 4	<i>Spectres de transmission des couches minces de NiO en fonction de pourcentage de dopage</i>	48
Figure 5	<i>La variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour chaque épaisseur de film pour le calcul optique energy. for couches minces de SnO₂ dopé au Ni avec différentes teneurs en Ni</i>	50
Figure 6	<i>La variation de $(\ln A)$ en fonction de $(h\nu)$ pour l'énergie d'Urbach estimée pour des films minces de SnO₂ dopés au Ni avec différentes teneurs en Ni</i>	50
Figure 7	<i>La variation de la bande interdite optique E_g et de l'énergie d'Urbach E_u de films minces de SnO₂ dopés au Ni- avec différentes teneurs en Ni</i>	51
Figure 8	<i>La variation de la conductivité électrique des couches minces de SnO₂ dopé Ni- avec différentes teneurs en Ni</i>	52



Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Page

CHAPITRE I : Généralités sur les Energies Renouvelables et couche mince		
Tableau 1	<i>Potentiel solaire en Algérie</i>	7
Tableau 2	<i>les propriétés électroniques de l'oxyde d'étain SnO₂</i>	11
CHAPITRE II : Techniques Expérimentales Elaboration et Caractérisation		
Tableau 1	<i>Caractéristiques géométriques du récepteur</i>	25
Tableau 2	<i>Chlorure d'étain (II) dihydraté (SnCl₂-2H₂O)</i>	31
CHAPITRE III : Application d'essai et Résultats		
Tableau 1	<i>Valeurs d'angle de Bragg 2θ, l'espacement inter-réticulaire d_{hkl}, constantes de réseau a, la largeur totale à mi-hauteur β, la taille du grain D, la déformation moyenne et la densité de dislocation déduites du pic (110 et 200) des couches minces préparé à 500°C avec différentes pourcentages de dopage</i>	47
Tableau 2	<i>Valeurs d'épaisseur t, de transmittance moyenne, d'énergie de bande interdite optique et d'énergie d'Urbach E_u des couches minces de NiO préparées à 500 ° c avec différents pourcentages de dopage</i>	49



Introduction générale

Introduction générale

Le terme « énergie renouvelable » fait référence à un ensemble de technologies qui permettent de produire de l'énergie à partir de sources théoriquement illimitées, à partir de ressources disponibles indéfiniment, ou de ressources qui peuvent être reconstituées plus rapidement qu'elles ne le sont actuellement. La source d'énergie renouvelable la plus importante est l'énergie solaire, également appelée énergie solaire, qui est produite dans toutes les directions et fait l'objet d'investissements dans divers domaines.

La technologie de fabrication d'auvents a trouvé des utilisations dans un large éventail d'industries, y compris l'électronique, les capteurs, l'optique et la protection de surface.

Dans le monde électronique, les diodes segmentées seraient utilisées pour regrouper différents éléments hors de la puce, par exemple. Les canapés miniatures sont utilisés en optique pour créer des films antireflet, des vitres de voiture ou des essuie-glaces, et même des films réfléchissants. De même, les stratifiés peuvent être utilisés pour protéger les surfaces de la corrosion afin de créer des surfaces résistantes à la corrosion ou des surfaces qui dureront plus longtemps que les matériaux sur lesquels elles sont placées.

Il existe de nombreuses méthodes de préparation de canapés hachées. La chimie en phase vapeur (dépôt chimique en phase vapeur) et le dépôt physique en phase vapeur (physical vapor deposition) sont les deux méthodes les plus utilisées pour produire des films congelés (PVD : physical vapor deposition technique).

La méthode à la pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à précipiter, qui sont souvent des chlorures ou des nitrates facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. Après évaporation des produits volatils de la réaction, la solution est pulvérisée sur une surface chauffée, déclenchant une réaction chimique qui produit un film. La température du substrat permet l'activation d'une réaction chimique en surface. La simplicité de cette procédure est l'un de ses avantages. Il ne nécessite pas d'unité de pompage, comme toutes les autres méthodes de dépôt de couche abstraite. Dans notre projet, nous détaillerons cette méthode.

Nous avons utilisé un four solaire pour développer les processus de découpe et de concassage dans ce projet. Nous divisons notre travail dans les catégories suivantes :

Le premier chapitre couvre les principes généraux des énergies renouvelables ainsi que le thème de la production d'énergie solaire en Algérie, en plus de quelques propriétés générales du Néo (propriétés cristallines, propriétés électroniques, propriétés électriques et propriétés optiques) et leurs principales applications en couches.

Ainsi que les différentes techniques expérimentales actuellement utilisées pour la mise en valeur des sédiments.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les couches minces de SnO₂ dopé Ni (ses propriétés cristallines, électriques et optiques) avec quelques applications, ainsi que la méthode de préparation et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et quantifier les différentes propriétés et méthodes de chauffage utilisées..

Le troisième chapitre rassemble les résultats de classification obtenus dans les canapés en plus d'une explication des résultats de l'étude.

Chapitre I

**Généralités sur les
Energies Renouvelables
et couche mince**

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons Généralités sur les Energies Renouvelables, les propriétés structurales et électroniques des Oxydes Transparents Conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxyde), notamment l'Oxyde d'Etain (SnO₂) et les différentes techniques de dépôt physique et chimique utilisées pour élaborer ces films. La dernière partie sera consacrée à la présentation la technique spray pyrolyse solaire qui est l'objectif de notre travail.

I.2. Intégration des sources d'énergie renouvelables

Il existe diverses sources pour le concept d'énergie renouvelable, et même d'énergie inépuisable.

Celles-ci proviennent directement ou indirectement de l'énergie solaire dont les rayons provoquent des phénomènes naturels comme les vents, les marées, les courants marins, etc. [Dix]. Tous les phénomènes constituent une source d'énergie de grande importance. Cependant, la conversion de cette énergie primaire en énergie électrique étant différente les unes des autres, le conditionnement de l'énergie électrique résultante nécessite de mélanger une ou plusieurs étapes de conversion statique.

I.2.1. Définition des énergies renouvelables

C'est une énergie dérivée de ressources naturelles qui ne s'épuisent pas et qui se reconstituent rapidement et en continu, comme le vent, l'eau et le soleil. Elle peut également être produite à partir du mouvement des vagues et des marées ou de l'énergie géothermique et d'autres innovations. principalement à partir de combustibles fossiles. Les énergies renouvelables ne créent généralement pas de résidus nocifs pour l'environnement, tels que le dioxyde de carbone (CO₂), qui augmente le réchauffement climatique.

I.2.2. Différents types d'énergie renouvelable

Types d'énergie renouvelable, c'est-à-dire énergie durable, tout ce qui est inépuisable ou sans fin, comme le soleil. Lorsque vous entendez le terme "énergie alternative", il fait généralement référence également aux types d'énergie renouvelable. Cela signifie des sources d'énergie qui sont une alternative aux sources non durables les plus fréquemment utilisées - telles que le charbon,

- ✓ **Energie éolienne**
- ✓ **Energie géothermique**
- ✓ **Energie hydraulique**

- ✓ **Energie de la biomasse**
- ✓ **Energie solaire**

I.3.Energie solaire

I.3.1.Le soleil

Le Soleil est l'étoile la plus importante et la plus proche de la Terre, dont elle est distante d'environ 150 millions de kilomètres. Le Soleil est situé à 8,5 k parsecs du centre de la Voie lactée. Dans la classification des étoiles.

Le soleil est une source d'énergie renouvelable qui émet des rayonnements électromagnétiques à un rythme relativement constant tout au long de l'année [1]. Le soleil émet de l'énergie à un taux équivalent à l'énergie provenant d'un four à une température d'environ 6.000 K.

Sa luminosité totale, c'est-à-dire la puissance qu'elle émet sous forme de photons, est approximativement égale à 4×10^{26} watts, et seule une partie de celle-ci est interceptée par la Terre, qui est de l'ordre de $1,7 \times 10^{17}$ watts. Il se présente sous la forme d'ondes électromagnétiques ; 30% de cette énergie est réfléchiée vers l'espace, 47% est absorbée et 23% est utilisée comme source d'énergie pour le cycle évaporation-précipitation dans l'atmosphère [2,3].

I.3.2.Rayonnement solaire

Le rayonnement solaire désigne l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le Soleil. Il se compose donc d'ultraviolets, de la lumière visible, mais également d'ondes radio en plus de rayons cosmiques.

L'énergie absorbée par la Terre est inférieure à 1354 W/m^2 (constante solaire) car l'atmosphère absorbe à son tour une partie du rayonnement solaire (environ 15%) et le renvoie dans différentes directions sous forme de rayonnement diffus. L'atmosphère réfléchit une autre partie du rayonnement solaire vers l'espace (environ 6 %). Par conséquent, l'éclairement global au niveau du sol est défini comme la somme de l'éclairement direct et de la forme d'éclairement diffus I-1

I.3.2.1.Rayonnement direct

Le rayonnement direct provient directement du soleil dans un ciel clair.

C'est un flux régulier de rayons photoniques parallèles qui n'ont pas interagi avec les composants de l'atmosphère.

I.3.2.2. Rayonnement diffus

Le rayonnement diffus est un rayonnement qui est exposé à des obstacles en se dirigeant vers le sol et qui se produit dans toutes les directions. La part du rayonnement diffus n'est pas négligeable et peut atteindre 50% du rayonnement global (selon la situation géographique du lieu).

I.3.2.3. Rayonnement global

Le rayonnement global est la somme des rayonnements diffus et direct.

Le rayonnement global sur la terre et sa part de rayonnement diffus varie au cours de l'année.

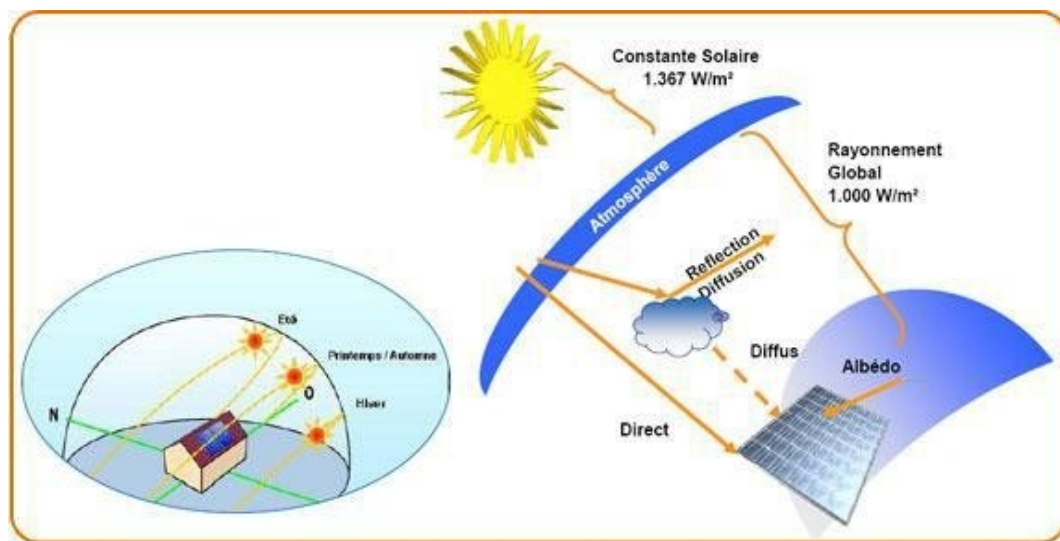


Figure I.1: Les composants du rayonnement solaire

I.3.2.4. Gisement solaire en Algérie

La connaissance des dépôts solaires et du rayonnement absorbé au sol est d'une grande importance pour la formation de l'énergie solaire et la détermination de sa taille dans divers types de production d'énergie électrique ainsi que d'énergie thermique, etc. De plus, des mesures de rayonnement solaire sur quelques zones

Le champ solaire est un ensemble de données décrivant l'évolution du rayonnement solaire sur une période donnée. L'opération est interdite

du système solaire et rendre les dimensions aussi précises que possible

L'Agence spatiale allemande a conclu que l'Algérie représente le plus grand potentiel solaire pour tout le bassin méditerranéen et que l'énergie solaire maximale à tout moment en Algérie est d'environ 1 kW/m². La puissance maximale moyenne par jour dépasse 6 kW/m² et la puissance maximale pour une année entière est d'environ 2500 kW/m²

L'insolation reçue annuellement en Algérie par région climatique est donnée dans le tableau : (Ministère de l'énergie et des Mines) :

Régions	Régions côtières	Hautsplateaux	Sahara
Superficie(%)	4	10	86
Durée moyenne d'insolation(h/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue(kWh/m ² /an)	1700	1900	2650

Tableau I.1: Potentiel solaire en Algérie.

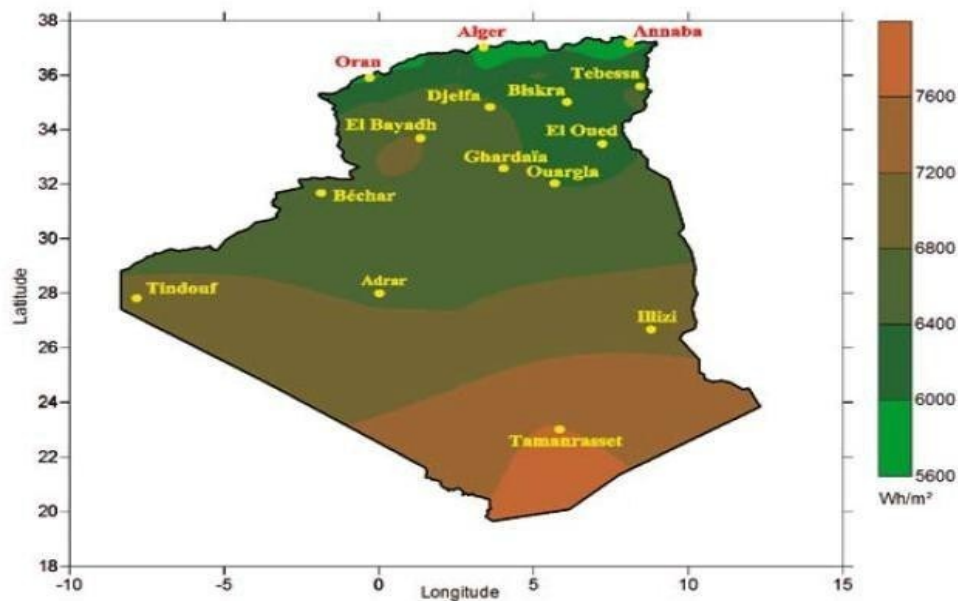


Figure I.2: Irradiation globale journalière reçue sur plan horizontal au mois de juillet [4].

I.3.3. Les applications de l'énergie solaire

L'énergie solaire est utilisée sous deux formes :

I.3.3.1. Chauffe-eau solaire

L'énergie solaire est utilisée pour chauffer les bâtiments résidentiels et pour chauffer l'eau.[6]

- Principe de fonctionnement :

Le rayonnement solaire est capté par un absorbeur spécial qui à son tour chauffe directement soit le fluide caloporteur, soit l'eau. Une fenêtre est placée devant l'absorbeur, pour que le rayonnement soit « capté » : et l'eau est chauffée par l'effet de serre.

I.3.3.2.Le séchage solaire

Le séchage solaire est une technique de purification destinée à débarrasser un mélange d'un composant liquide. Le séchage consiste à apporter l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau du produit.

I.3.3.3.Distillation solaire

La distillation solaire est une technique utilisée pour chauffer de l'eau saumâtre dans un réservoir recouvert d'une fenêtre inclinée [8] Plus le bassin de chauffage est noir, meilleurs et meilleurs seront les résultats de chauffage.

I.3.3.4.Electricité

a. Central électrique thermique solaire :

Déjà dans l'antiquité, les Grecs allumaient la flamme des Jeux olympiques à l'aide d'un miroir parabolique (skafia).[4]

- Principe de fonctionnement :

Les miroirs orientables réfléchissent les rayons solaires vers le réservoir rempli de liquides, à leur tour, le liquide est chauffé et exposé à l'évaporation, qui à son tour fait bouger les turbines et à partir de laquelle produire de l'électricité.

b. Central électrique photovoltaïque :

Elles sont découvertes par Becquerel en 1839 et elles sont mises en exploitation industrielle en 1954.

Les cellules photovoltaïques sont des panneaux qui captent le rayonnement solaire et le convertissent directement en courant continu.[5]

- Principe de fonctionnement :

L'effet photovoltaïque dépend du silicium comme matière première pour la fabrication des panneaux solaires, qui est un matériau isolant, et ce dernier est polarisé sous l'influence des photons de la lumière solaire, produisant ainsi un courant continu.[2]

I.3.3.5. La production Couche mince

L'une des utilisations les plus récentes de l'énergie solaire est la fabrication de films minces, dans lesquels une parabole réfléchissante est utilisée pour générer de la chaleur en concentrant la lumière du soleil sur une feuille de verre et en écrasant la solution pour l'appliquer à la surface.

Dans ce cas, le liquide de refroidissement électrique est remplacé par une option plus respectueuse de l'environnement.

Parce que nos recherches nécessitent des températures supérieures à 300°C, nous allons étudier un panneau solaire parabolique et voir si nous pouvons l'utiliser.

Pour cette étude, des concentrateurs paraboliques ont été utilisés par quatre pour créer des films miniatures.



Figure I.3: four solaire

I.4. Les couches minces

À la fin du XXe siècle, les stratégies basées sur l'exploitation des propriétés uniques des couches minces sont devenues l'une des voies de progrès les plus importantes, tant en termes de compréhension théorique des propriétés de la matière condensée qu'en termes de miniaturisation. Ou développer de nouveaux capteurs, ce qui serait impossible sans cette technologie. C'est pourquoi nous commencerons par introduire quelques concepts généraux sur les microclasses. Par conséquent, nous nous concentrerons sur la classification des matériaux en identifiant les semi-conducteurs comme matériaux pour la conversion photoélectrique.

I.4.1. Domaines d'applications des couches minces

Les couches minces sont une des technologies Dans de nombreux domaines, dont la micro et la nanoélectronique, les couches minces font partie des technologies d'avenir. Ses avantages sont un faible coût de fabrication et la possibilité de déposer sur une variété de substrats (rigides, flexibles, etc.).

L'adoption de techniques de fabrication de couches minces a donné lieu à de nombreuses applications dans un large éventail de domaines. Nous citerons, Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques

1. Technologies pour les capteurs
2. Couches pour l'optique
3. Couches pour la protection

I.4.2. Principe de dépôt de couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- ❖ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ❖ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ❖ La condensation sur le même substrat se fait soit directement soit par Pour générer un précipité solide, une réaction chimique ou électronique est utilisée. Cette dernière étape comprend généralement trois étapes : la nucléation, la coalescence et la croissance. [8].

I.5.couche mince SnO₂

L'oxyde d'étain est l'un des semi-conducteurs les plus intéressants car il combine une faible résistance électrique avec une transmission optique élevée dans le domaine spectral visible, une réflectance infrarouge, une stabilité chimique dans divers environnements acides ou basiques et un faible coût. Ces propriétés remarquables lui permettent d'être utilisé dans une variété d'applications, y compris l'optoélectronique, les cellules solaires, les capteurs de gaz et comme matériaux d'anode dans les batteries au lithium. Nous discuterons ici des applications des couches minces ou des nanostructures de SnO₂, en nous concentrant sur les projets de recherche en cours.

I.5.1.Propriétés cristallographiques et structurales

TagushiYamazoe et al. a déposé le premier brevet en 1962, résolvant, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les nombreuses propriétés du SnO₂ ainsi que l'état actuel des connaissances sur son application comme capteur de gaz [29].

Il existe plusieurs types de capteurs chimiques, chacun se distinguant par le type de couche sensible et le principe de transduction. Prenons par exemple les microcapteurs SnO₂ développés par la société MiCS. Son application a conduit au développement du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (Figaro) pour la détection des fuites de gaz domestiques [10]. Il est important de faire la distinction entre les analyseurs (instruments

d'analyse) et les capteurs chimiques. Il a une grande sensibilité pour détecter les gaz combustibles (CH_4 , H_2) et les gaz toxiques (CO , H_2S) [29].

Depuis, cette société commercialise une nouvelle génération de détecteurs de gaz basés sur ce matériau, dont la fabrication annuelle dépasse les 5 millions d'unités [30].

Le dioxyde d'étain doit avoir des lacunes en oxygène qui peuvent s'ioniser et donner des électrons libres afin d'avoir de bonnes propriétés dans l'application capteur de gaz.

En conséquence, il doit être placé sous stoechiométrie d'oxygène.

L'existence de ces défauts qui fonctionnent comme donneurs ou accepteurs (manques d'oxygène, impuretés, etc.) détermine sa conductivité.

Si le cristal n'est pas parfait, il ne pourra pas être le conducteur.

I.5.2. Propriétés électroniques

La concentration d'électrons libres dans étain oxygène varie de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} .

Cela pourrait être utilisé pour améliorer ses propriétés électriques.

Les propriétés de conductivité de l'oxyde d'éthylène peuvent être améliorées par dopage avec Antimoine (Sb), Niobium (Nb), Indium (In), Fluor (F) ou Chlore (Cl) [5].

I.5.3. Propriétés électriques

Les dans le tableau suivant composants électroniques les plus importants de l'oxyde d'étain SnO_2 sont représentés

$eV3.6$	Bande passante autorisée $E_g(eV)$
$10^{19}-10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [10]	Concentration de porteurs de charge cm^{-3}
$10-3 \Omega. \text{ cm}$ [10][11]	résistance électrique $\rho(\Omega. \text{ cm})$
$10.5-35 \text{ cm}^2/V. \text{ s}$ [12]	Cinétique ($\text{cm}^2 V. \text{ s}$)

Tableau I.2: les propriétés électroniques de l'oxyde d'étain SnO_2

I.5.4. Propriétés optiques

L'interaction des ondes électromagnétiques avec les électrons dans un semi-conducteur détermine les propriétés optiques du SnO_2 . Si l'énergie associée à cette substance, $E = h\nu = hc$, est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction,

c'est-à-dire si elle est au moins égale à la largeur de la bande bloquée, alors tout le champ électromagnétique sera absorbé par elle (un trou). Ainsi, si un matériau est transparent sur tout le spectre visible (400 nm à 800 nm), la déflexion doit être au moins aussi importante que l'énergie la plus élevée associée aux fréquences spectrales visibles. Une valeur de bande bloquée d'au moins 3,1 V assurera une bonne transparence sur tout le spectre visible.

I.6. Techniques de dépôts des couches minces

Pour la croissance de petits canapés, une variété de méthodes sont utilisées.

Ces méthodes sont souvent divisées en deux groupes en fonction de la nature du processus de précipitation physique ou chimique (voir Fig I.4).

La vaporisation par dépôt chimique (CVD), le procédé sol-gel et la pulvérisation par chimie réactive (pulvérisation) ne sont que quelques exemples de méthodes chimiques.

Les méthodes physiques comprennent le dépôt physique en phase vapeur, parfois appelé "PVD" (dépôt physique en phase vapeur).

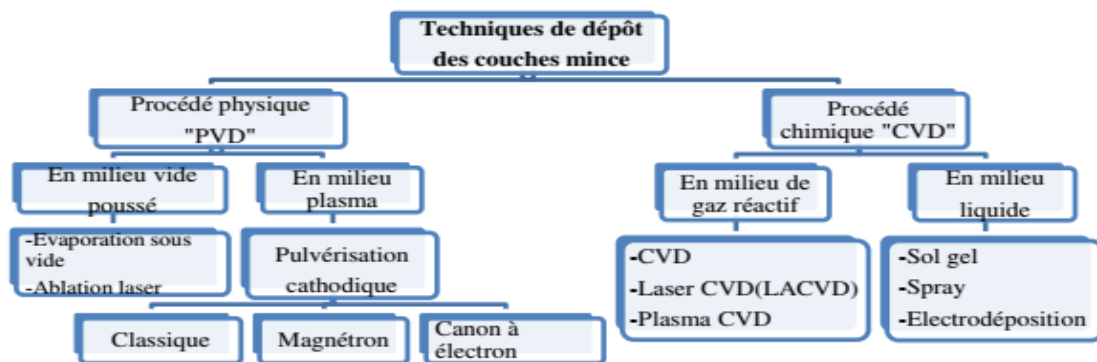


Figure I.4: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

I.6.1. Sol gel

- La méthode du gel collodal est l'une des méthodes chimiques de production de films minces.
- Tout commence par la création d'une suspension stable (Sol) d'un précurseur chimique en solution.
- Ces calculs se développeront lors de l'étape de formation grâce aux interactions entre les espèces en suspension et le solvant, aboutissant à un réseau tridimensionnel solide qui traverse le milieu liquide.
- Le système est alors dans un état gelé.

- Le gel humide est ensuite transformé en une substance sèche amorphe par dégazage au solvant (conduisant à un gel d'air) ou simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [27].
- Le dépôt, comme son nom l'indique, peut se faire de deux manières :
- **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.

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

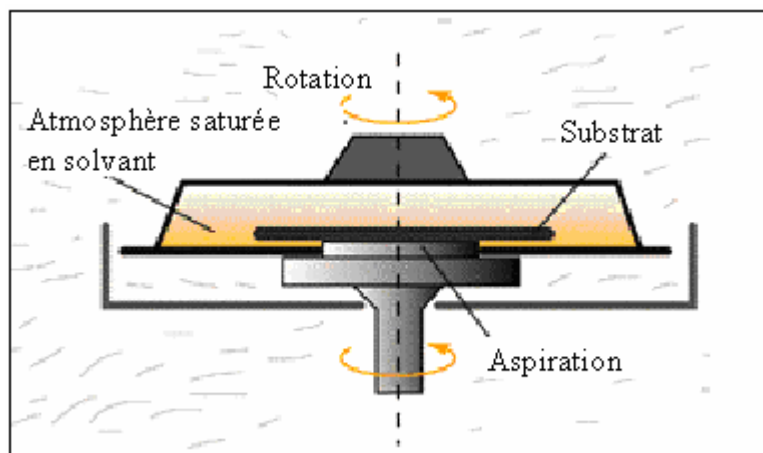


Figure I.5: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

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

I.6.2. Ablation laser

Le but de l'ablation laser (pulsed laser deposition, PLD) est de focaliser un faisceau laser sur un matériau (Fig. I.6) afin de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non.

Il est à noter que les particules ionisées ont une énergie cinétique élevée (dizaines d'électronvolts).

La réduction des défauts et l'augmentation de la taille des grains sont les raisons de l'amélioration de cette technique dans la qualité des sédiments [27].

D'autre part, l'ablation au laser présente des limites en raison du manque de fiabilité du laser et de son coût élevé.

Cela tire parti de méthodes plus conviviales telles que le concassage cathodique.

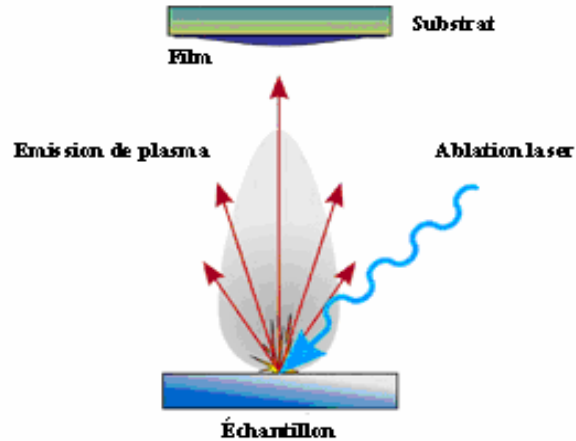


Figure I.6: Schéma de principe d'ablation laser.

I.6.3. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est placé dans une enceinte contenant un gaz à basse pression (généralement de l'argon) dans laquelle se produit une décharge électrique. Cette décharge sert à ioniser les atomes de gaz. Les ions sont alors accélérés par une différence de potentiel et bombardés par une cathode faite du matériau déposé (cible) [26].

Sous l'influence d'ions accélérés, des atomes s'arrangent à la cathode et se déposent sur le substrat.

Dans certains cas, en plus de l'argon, un gaz est introduit dans l'utérus qui réagit chimiquement avec les atomes pulvérisés pour produire le matériau souhaité.

Il en résulte une pulvérisation cathodique réactive.

Cette méthode permet d'obtenir des dépôts de faible résistance et de bonnes couches de stoechiométrie avec une transmission visible moyenne [26].

L'avantage de la pulvérisation cathodique est la possibilité de réaliser des dépôts dans des environnements contrôlés.

Cependant, en raison des coûts d'installation élevés et des faibles débits, la pulvérisation cathodique est une méthode réservée aux applications à faible volume.

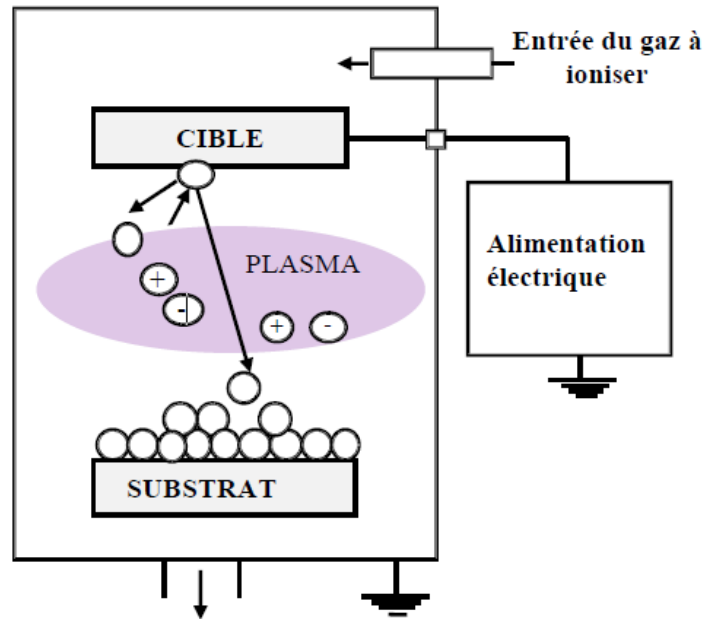


Figure I.7: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [27]

I.6.4. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition)

Le processus de dépôt chimique en phase vapeur permet la formation de précipités précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour générer un revêtement solide qui est ensuite appliqué sur un substrat chauffé. Les premiers matériaux utilisés sont des matériaux organométalliques tels que l'acétylène ou le dibivaloylméthane. Celle-ci est ensuite diluée dans un vecteur gazeux et introduite dans un conteneur où sont stockés les substrats. Ensuite, une ou plusieurs réactions chimiques se produisent, aboutissant à au moins un produit solide (Fig. 1.8).

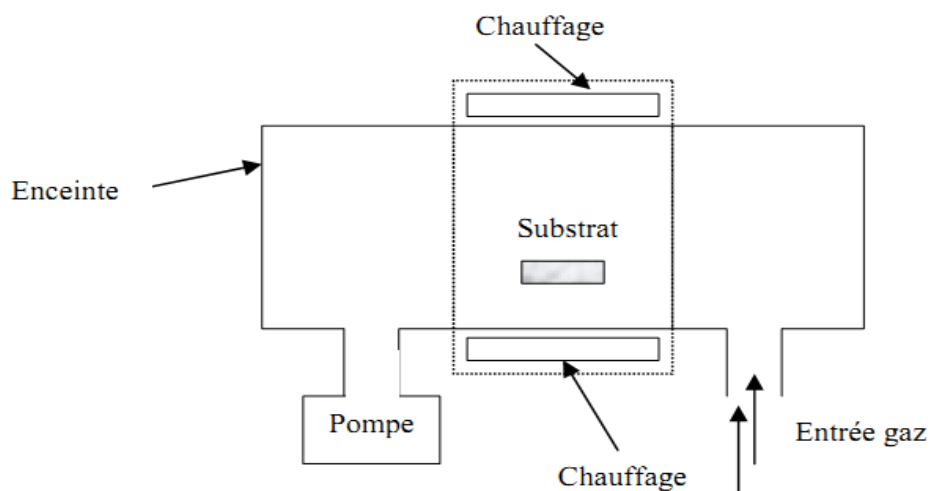


Figure I. 8 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD

I.6.5. Spray Pyrolyse

- La pyrolyse par pulvérisation est un processus de dépôt utilisé pour créer des films minces et épais, des revêtements céramiques et des poudres.
- Contrairement à de nombreuses autres procédures de dépôt de film, la pyrolyse par pulvérisation est une méthode relativement simple et rentable (notamment en termes de coûts d'équipement).
- Il fournit un moyen très simple de préparer des couches de n'importe quelle configuration.
- Le spray de pyrolyse ne nécessite aucun substrat ou produit chimique de haute qualité.
- Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, de films poreux et pour la fabrication de poudres.
- En utilisant cette approche, les référentiels multicouches peuvent être préparés facilement.
- Depuis des décennies, le spray pyrolyse est utilisé dans les industries du verre et de la céramique
- jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air) ,
- ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine)
- électrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé)

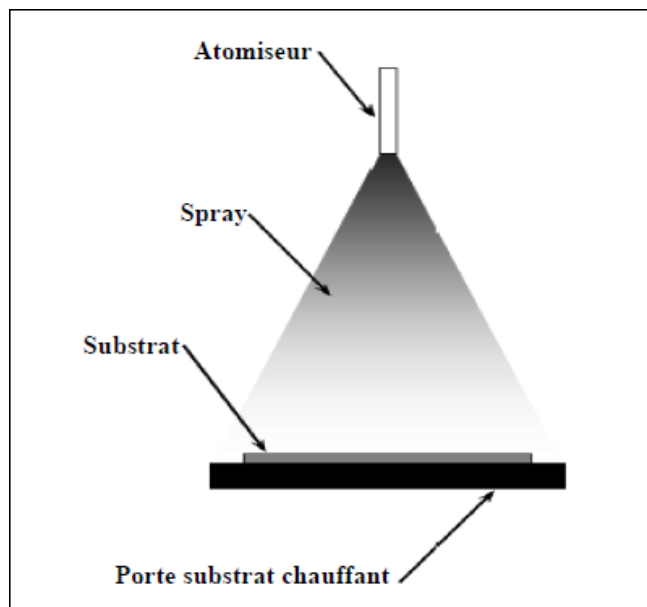


Figure I.9: Un équipement de dépôt par spray pyrolyse

I.7. Technique de spray pyrolyse

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

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

"Pyrolyse" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

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

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.
- Le faible coût de la technique.

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

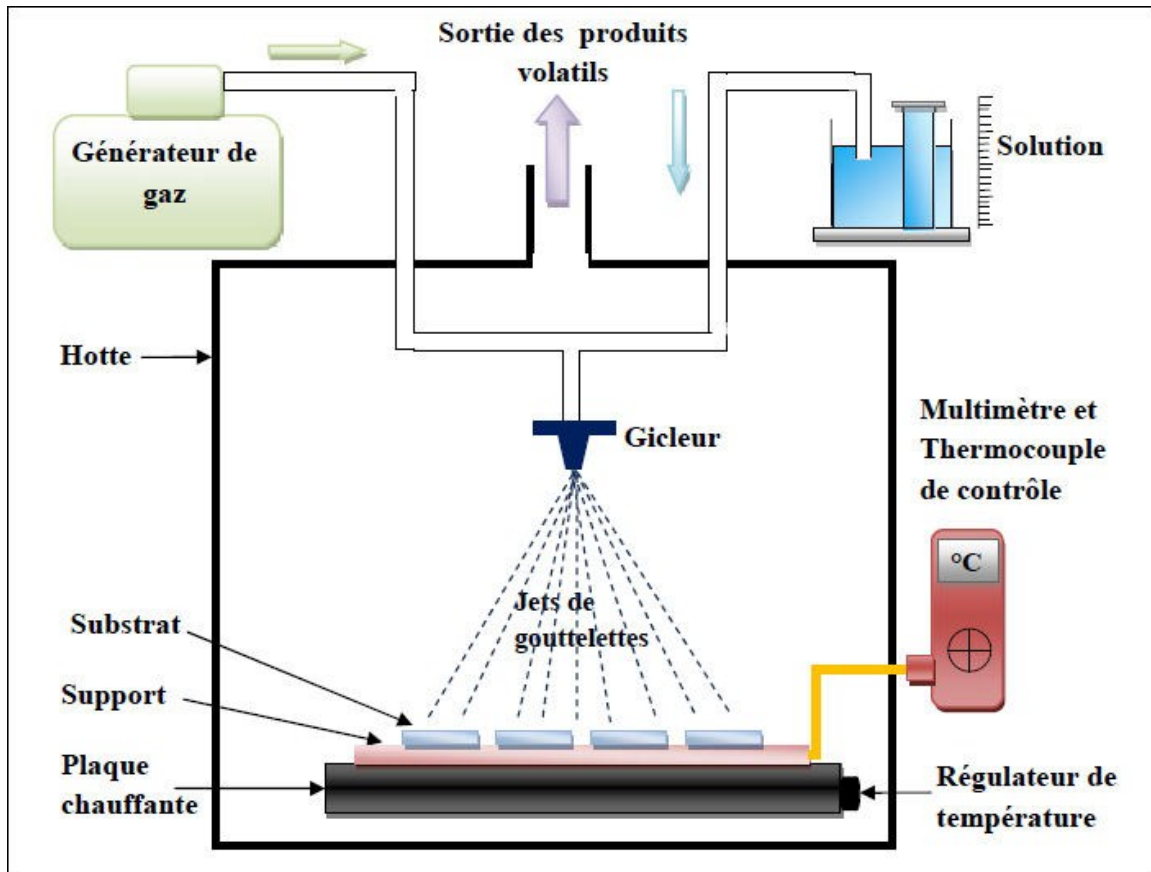


Figure I.10: Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Les principaux éléments du montage sont :

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

I.7.1. Principe général du procédé Spray

- Un mélange de composés réactifs est vaporisé et projeté sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur.
- L'activation de la réaction chimique entre les constituants est permise par la température du substrat.
- L'expérience peut être réalisée à l'air libre ou dans une chambre de réaction sous un vide d'environ 50 Torr [29].
- Cette méthode, basée sur la transmission de la chaleur et de la masse dans des conditions stables, génère le mouvement des gouttelettes vers le substrat.
- À la suite de ces événements, des changements de taille et de composition des gouttelettes se sont produits, formant la réaction des précurseurs (figure I.10).
- Les changements que subissent les gouttelettes après leur création peuvent être résumés comme suit [30] : changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat;
- changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- 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 :

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

I.7.1.1. Les solutions de départ (source)

La composition finale est déterminée en dissolvant des solutions ou des réactifs dans le solvant (solution de départ) selon une stœchiométrie prédéterminée. Les précurseurs comprennent des produits chimiques à faible coût tels que les nitrates, les chlorures et les acétates, qui sont tous classés comme réactifs [16]. Souvent, de l'eau distillée ou de l'alcool est utilisé comme solvant. Étant donné que différents composants précipitent à des moments différents, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de séparation de phase dans la solution basique.

I.7.1.2. Génération de gouttelettes (transport)

La taille et l'homogénéité d'un précipité peuvent être déterminées en utilisant la taille des gouttelettes pulvérisées et la concentration de la solution, tandis que la concentration et la vitesse des gouttelettes pulvérisées peuvent également être utilisées pour déterminer la forme du précipité [16-17].

L'appareil de sédimentation permet de transférer la solution de base sur le substrat sous l'effet de la pression du gaz. Le roulage sous pression de gaz présente deux avantages : d'une part, le débit peut être contrôlé avec une grande précision, et d'autre part, les gaz peuvent être utilisés comme éléments réactifs dans le matériau à déposer, tel que O₂ pour NIO .

I.7.1.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Lorsque des gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface d'un substrat chaud (200-600°C) dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat.

L'évaporation des gouttelettes permet une génération de vapeur continue et, par conséquent, les gouttelettes subissent une décomposition thermique et la création de films hautement adhérents [19].

I.7.2. Spray pyrolyse Solaire

La technologie de pyrolyse par pulvérisation est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus simples.

De plus, il existe deux types de dispositifs utilisés dans la méthode de pyrolyse par pulvérisation : le quatre électronique, qui est le plus utilisé, et le quatre solaire [22].

➤ **Four solaire** Il s'agit d'une nouvelle méthode qui diffère de la méthode traditionnelle dans la section de chauffage.

Pour obtenir la température requise pour l'expérience, le port-substrat est chauffé en focalisant le rayonnement solaire sur celui-ci.

Lorsque le PDC est utilisé à la place d'un quatre électronique, il est appelé un quatre.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné quelques généralités sur les énergies renouvelables, ainsi que les capteurs de récupération d'énergie et leurs applications dans divers domaines, dont l'un était l'utilisation de techniques de dépôt en couches minces.

Suite à l'explication du procédé de dépôt des Couches Minces et des moyennes utilisées, le chapitre Techniques d'élaboration et de caractérisation des Couches Minces sera abordé.

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange. The scroll is unrolled at the top and bottom, with the top edge on the right and the bottom edge on the left. The text is centered on the scroll.

Chapitre II

**Techniques Expérimentales
Elaboration etCaractérisation**

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopés Nickel pour différentes pourcentages (1%, 3%, 5%, et 7%) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse solaire. 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 ces derniers pour connue les propriétés générales de nos films élaborés tel que les propriétés cristallographiques, optiques et électriques.

II.2. Techniques d'élaboration expérimentale

La méthode de développement utilisée comprend une description des composants du dispositif de montage expérimental.

II.2.1. Description des éléments du dispositif

L'objectif principal de notre recherche est de développer et d'améliorer un système de dépôt de couches de film en poudre en étudiant les effets des coefficients de dépôt sur la qualité du film.

Les panneaux solaires sont constitués des composants suivants (voir Figure II.1):

- Réflecteur (miroir)
- Récepteur;
- Support (console)
- Le système de poursuite ;

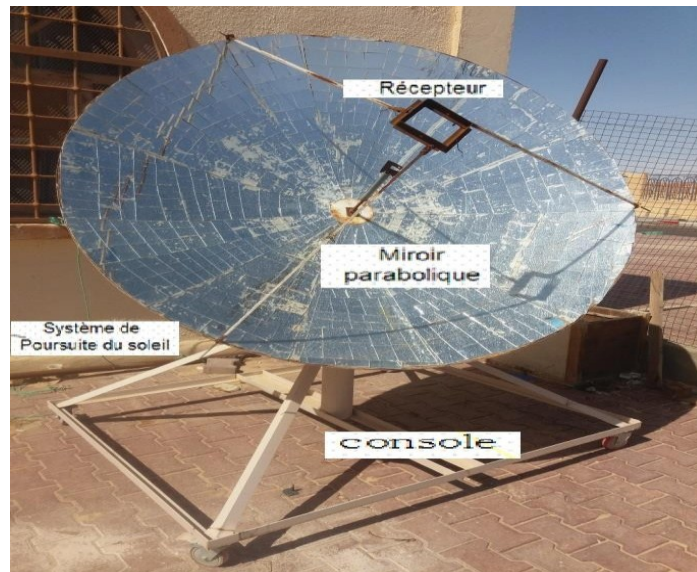


Figure II.1 : Montage complet du four solaire.

Les principaux éléments du dispositif sont :

❖ **Réflecteur:**

Une parabole de révolution est une surface formée par la rotation d'une courbe parabolique centrée sur son axe.

Les condenseurs solaires à surface réfléchissante sont souvent appelés condensateurs paraboliques.

Le réflecteur est constitué de plusieurs miroirs qui ont impacté la surface interne du réflecteur (Fig. II.2).

Le côté lumineux des miroirs doit faire face au soleil.

L'idéal est soutenu par un support mobile qui permet un mouvement facile ainsi qu'un mécanisme de suivi biaxial.



Figure II.2: Vue générale du réflecteur.

❖ Récepteur (absorbeur):

Le composant le plus important d'un système d'énergie solaire est le récepteur. L'efficacité d'un panneau solaire fait référence à sa capacité à transférer la quantité maximale d'énergie rayonnante sur le panneau chauffé à sa température de fonctionnement tout en causant le moins de perte de chaleur. Le prochain ingrédient actif est la plaque chauffante [36].

Les caractéristiques suivantes doivent être présentes sur la surface d'atterrissage [37] :

- Bonne conductivité thermique et diffusion.
- Facteur d'absorption le plus proche de l'unité.

❖ Plaque chauffante :

Il s'agit d'une plaque placée dans la région focale de la parabole, face au réflecteur. Les figures 3.II montrent une vue en temps réel du récepteur en cours d'utilisation.

Longueur	L=0.15m
Profondeur	h=0.02m

Tableau II.1: Caractéristiques géométriques du récepteur.



Figure II.3: Foyer de l'absorbeur (Récepteur)

❖ Photo du Support

Il s'agit d'un composant qui combine les composants mentionnés précédemment et permet aux quatre de tourner pour suivre le soleil lorsqu'il se déplace dans le ciel, leur permettant de positionner leur plaque à l'endroit le plus pratique.



Figure II.4: Photo du support métallique.

❖ Le système de poursuite

C'est un système qui suit la course du Soleil sous différents angles, rayonnant de la lumière sur toute la surface. Cela augmente l'efficacité des panneaux solaires de 30 à 40 %.

Notre système utilise un mécanisme de suivi simple (des leviers et un axe rotatif) pour maintenir les panneaux solaires dans la bonne position à tout moment.

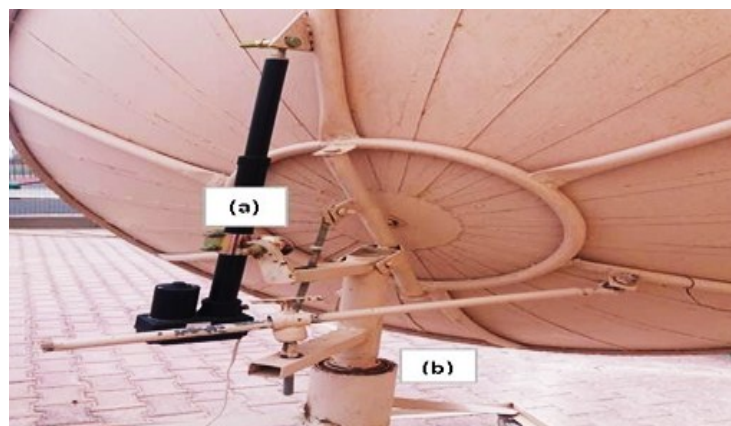


Figure II.5: Photo du système de poursuite contenant un vérin (a) et un axe rotatif (b).

❖ f- Le miroir

Trois types de surfaces réfléchissantes ont été utilisés pour des fours solaires :

- La première possibilité, la plus classique, consiste en un dépôt d'argent ou d'aluminium à l'arrière d'une plaque de verre, c'est le concept des miroirs domestiques traditionnels. Ce type de surface peut atteindre une réflectivité de l'ordre de 95 % [38].
- La seconde est basée sur le même principe mais on remplace la plaque de verre par un film plastique, plus flexible et moins cher. Cependant les propriétés mécaniques et optiques de ces films se dégradent sous l'effet des ultraviolets.
- La troisième possibilité consiste en des feuilles d'aluminium polies. Ces feuilles peuvent être de grandes tailles et sont peu chères mais ont une faible réflectivité (85%) et une faible longévité.

La figure suivante montre une vue générale du four utilisé.



Figure II.6 : Vue générale du four utilisé

- ❖ **Un porte substrat:** Ils mesurent 15 cm, sont chauffés par l'énergie solaire et leur température peut être contrôlée à l'aide d'un thermostat relié à un multimètre de référence VC61A.

Cette température peut être réglée sur la température ambiante et portée à 500°C.

- ❖ **Un flacon porte solution:** alimente par gravité un atomiseur à faible débit.
- ❖ **Atomiseur:** C'est un élément qui transforme la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec substrat.



Figure II.7 : Multimètre digitale (VC61A).

Nous avons utilisé un multimètre digital (VC61A) dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Tension DC (continu) : 200mV / 2V / 20V / 200V ($\pm 0,5\%$) ; 1000V ($\pm 0,8\%$)
- Tension AC (alternatif) : 200mV ($\pm 1,2\%$) ; 2V - 20V - 200V ($\pm 0,8\%$) ; 700V ($\pm 1,2\%$)
- Temperature: de -20 à 1000°C
- Fonctions : continuité buzzer, test diode 1mA/2,8 V, HFE test 1 à 1000, arrêt automatique
- Dimensions: 9,1 x 18,9 x 3,2 cm

II.2.2. Conditions expérimentales

Lorsque les rayons du soleil sont parallèles à l'axe du pôle, les quatre fonctionnent à leur meilleur. Nous avons une période où nos appareils sont exposés à un ciel clair et sont sous influence.

II.2.2.1. Réglage du four

Les quatre faces du soleil.

système de surveillance contrôlée.

De son bras, il a été réorienté vers la position du soleil.

Les rayons du soleil se réfléchissent à l'entrée du plat, formant une tache solaire qui doit apparaître sur le visage avant d'allumer le plateau chauffant.

II.2.2.2. Emplacement de multimètre

Un multimètre est placé sur la surface du récepteur pour mesurer la température de sensibilité sur les surfaces des quatre (Fig.II.8) :



Figure II.8 : Position de la sonde de multimètre.

II.2.3. Expérimentation

II.2.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des lames de verre de 7,5 x 1 cm et d'épaisseur 1 mm, en forme de stylo à pointe de diamant.

Ce choix de verre est dû à deux facteurs :

Il permet une caractérisation optique précise des films et de leur transparence ainsi que du coefficient de dilatation théoriquement important, assurant une bonne adhésion des couches précipitées.

Après dépôt, l'échantillon (substrat + couche) subit un processus de refroidissement à la température de dépôt jusqu'à atteindre la température ambiante (20°C), ce qui comprime les deux matériaux constitutifs de l'échantillon.

Ils ont approximativement les mêmes coefficients de dilatation dans ce cas, donc la réduction des contraintes est la meilleure option.

Il convient de noter que lorsque la température du substrat augmente, le nombre de contraintes augmente également.

Cela est dû aux restrictions qu'il impose

II.2.3.2. Préparation des substrats

La qualité du dépôt, et donc la qualité de l'échantillon, est déterminée par la propreté et l'état du support.

Par conséquent, son nettoyage est nécessaire : toutes les traces de sable, de poussière et d'irrégularités doivent être éliminées, et la surface du pilier doit être inspectée visuellement pour détecter les bosses et les irrégularités.

Ces conditions sont requises pour une bonne adhésion du sédiment au support, ainsi qu'une homogénéité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats de verre atomisé pour réaliser le dépôt de couches SnO₂.

Il est nécessaire de nettoyer les substrats pour y parvenir car les propriétés électriques sont très sensibles aux méthodes de préparation de surface.

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe endiamant.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage des substrats dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

II.2.3.3. Préparation des solutions

En utilisant la méthode de pyrolyse par pulvérisation sur un substrat de verre, des films d'oxyde de nickel ont été générés avec couplage à partir d'une solution (SnCl₂•2H₂O).

Une substance (Ni) dopée avec du SnO₂ dans différents rapports pondéraux de 0, 1, 3, 5 et 7.

Des membranes de SnO₂ ont été appliquées dans les mêmes conditions avec une solution de 10 mL ; La distance entre le bus et le substrat est de 25 cm et la température idéale du substrat est de 500 degrés Fahrenheit.



Figure II.9 : Dénitrate de nickel hexa hydraté [41].

II.2.3.4. Propriétés générales de nitrate de nickel

Dans ce travail nous avons choisi comme source d'étain le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui présente les propriétés physiques et chimiques suivantes :

<i>Nom</i> :	chlorure d'Etain di Hydrate, appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain.
<i>Apparence</i> :	solide cristallin blanc inodore.
<i>La formule moléculaire</i> :	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Etat physique</i> :	solide
<i>Masse moléculaire</i> :	225.63 (g/mole)
<i>Densité</i> :	2.71g/ml
<i>Point de fusion</i> :	38°C
<i>Solubilité</i> :	1187 g/l dans l'eau à 20°C.
<i>Pureté (%)</i>	99
<i>Référence [CAS]</i>	10025-69-1

Tableau II.2 : Chlorure d'étain (II) dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

II.3. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (θ , 2θ) est la technique la plus utilisée pour l'analyse structurale des couches minces.

Il peut être utilisé pour décrire le degré d'organisation et les phases présentes dans une substance en fines couches, en vrac ou en poudre. Philips Bragg-Brentano a conçu l'appareil en question. Un tube de cuivre de rayonnement K d'une longueur d'onde de 1.541 est utilisé comme source de rayons X dans cet appareil. Le schéma de principe de ce dispositif est représenté sur la Figure II.10.

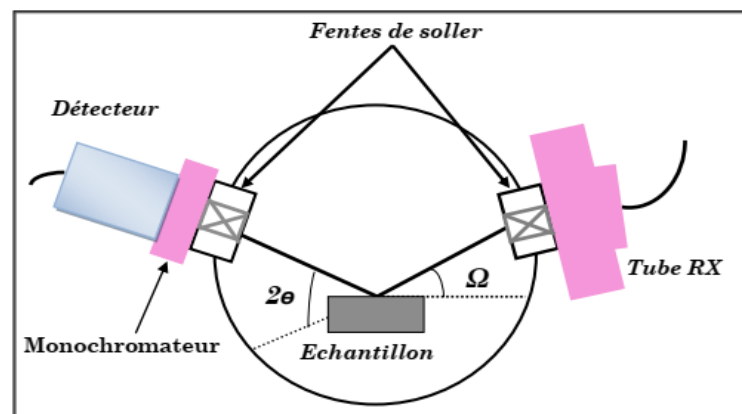


Figure II.10: Géométrie de détection du diffractomètre.

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[31]:

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

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 diffraction du rayonnement et la position angulaire dans laquelle l'un plan (hkl) vérifie que la loi de Bragg est détectée par le détecteur, qui l'envoie à un ordinateur, qui génère une figure de diffraction représentant l'évolution de l'intensité de diffraction en fonction de l'angle emplacement (2).

Les intensités des images de diffraction de différents niveaux sont représentées par leurs indices de Miller (hkl), et la structure et l'orientation des couches résultantes peuvent alors être déterminées.

Les rayons X ont été générés à l'aide d'une source de rayonnement CuK avec une longueur sur l'axe de $1,5418 \text{ \AA}$, une tension d'accélération de 20 kV et un courant de 40 mA.

Le balayage a été effectué étape par étape entre 20 et 60° à l'aide d'un micro-ordinateur pour enregistrer les résultats.

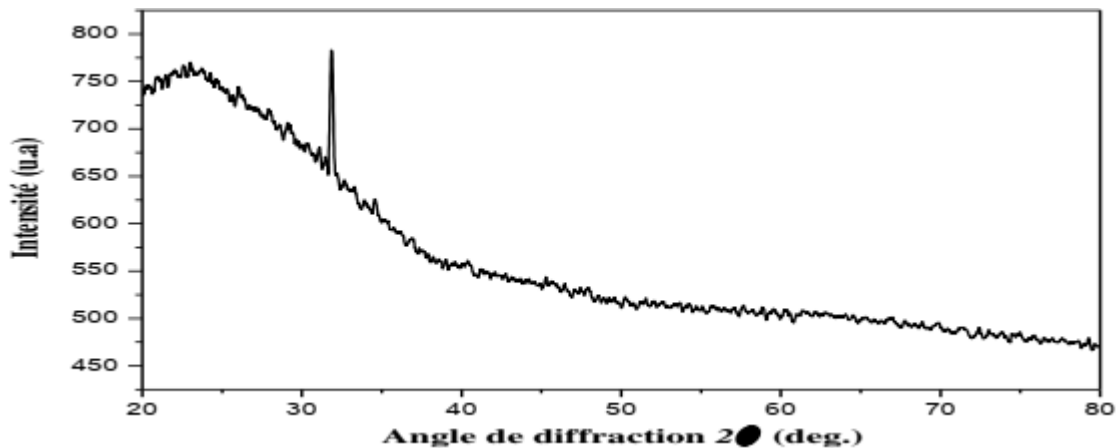


Figure II.11: Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO₂ pur élaboré à 400 °C pendant 9 min.

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 [23]:

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

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

II.3.1.2. Spectroscopie Raman

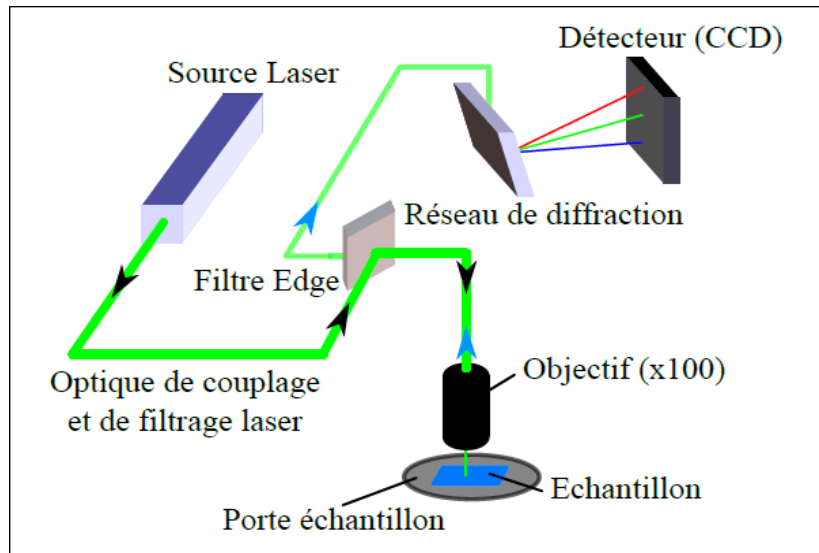


Figure II.12 : Schéma de principe de la spectroscopie Raman (LabRAM HR Jobin Yvon) [14].

- En 1986, un interféromètre commercial à transformée infrarouge/Fourier et une source d'excitation proche infrarouge ont été utilisés pour produire un spectre Raman (fig. II.12).
- Cela a donné lieu à de nombreux commentaires positifs [35] :
- L'excitation laser dans le proche infrarouge réduit le nombre d'échantillons sensibles à la fluorescence et permet des lasers plus puissants sans photolyse.
- La capacité d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et la capacité de capturer un grand nombre de spectres à haute résolution en une seule étape technique ont rendu Raman accessible à de nombreux scientifiques..

L'effet RAMAN est un phénomène physique impliquant la diffusion d'un rayonnement monochromatique par des mono ou polyatomes, se traduisant par l'apparition d'un rayonnement de faible intensité et de fréquence différente du rayonnement d'entrée.

La différence de fréquence entre le photon excitable et le photon diffusé correspond à une transmission vibrationnelle, caractéristique de la composition chimique de la molécule excitatrice et de la dilatation du matériau examiné [35] :

Sous l'effet de l'excitation photonique, la molécule diffuse la lumière sous deux formes de rayonnement (Fig II.13) :

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

- **un rayonnement diffusé inélastique:** Ce dernier est constitué de deux types de contributions qui composent l'effet Raman : pour la diffusion Raman-Stokes, la fréquence des photons diffusés se désintègre vers des fréquences plus basses par rapport à la fréquence de la lumière excitée par $(-v_v)$, et pour la diffusion Raman-Anti-Stokes, la fréquence de diffusion des photons dégénère vers des fréquences plus élevées (v_v) .

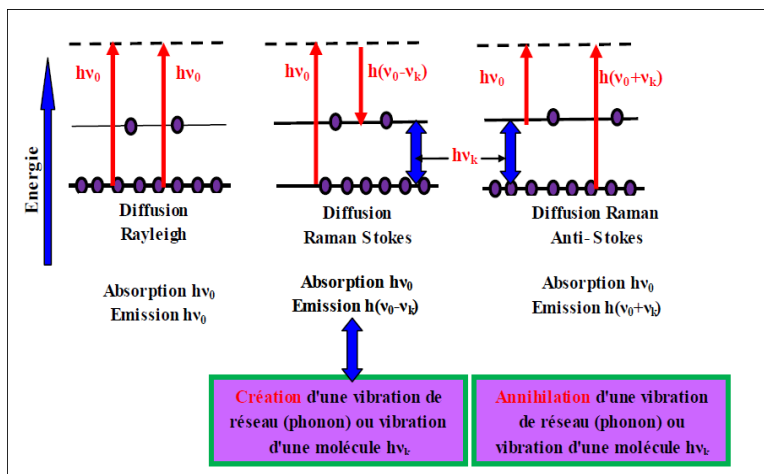


Figure II.13 : Représentation énergétique de la diffusion élastique (Rayleigh) et non-élastique (au centre : Stokes, et à droite: anti-Stokes) impliquant un seul mode de vibration [16].

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

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

Les spectres Raman représentent le nombre de photons qui sont comptés à une énergie donnée dans la fonction $h\nu$ de $h\nu - h\nu' = V$.

Les photons $H\nu$ des générés par diffusion Rayleigh sont pris comme source. Il y aura des bandes de part et d'autre de cette valeur qui correspondent à la diffusion Raman-Stokes et à l'anti-Stokes. La valeur de V est calculée positivement lorsque la molécule gagne de l'énergie indépendamment de l'énergie des photons et donc de l'énergie du laser utilisé. Cependant, selon le laser utilisé, l'intensité de la bande et d'autres paramètres dépendant de la longueur d'onde varient.

Un spectromètre Raman est une représentation des bandes correspondant aux motifs ou groupes de motifs de diffraction dans les particules étudiées. L'énergie entre deux niveaux d'énergie distingue ces modèles de vibration. Cependant, les valeurs d'énergie en Jou eV ont été converties.

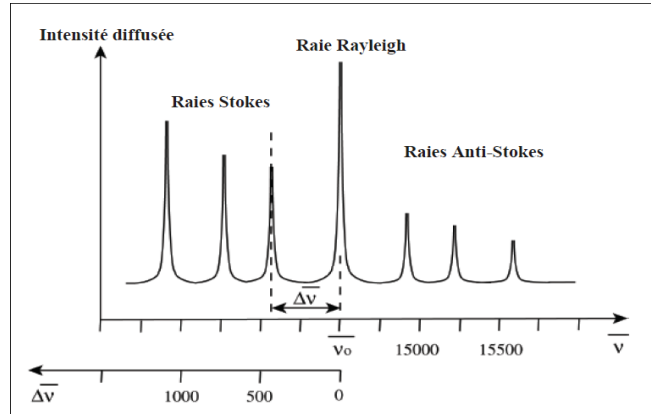


Figure II.14: Schéma d'un spectre Raman [17].

Le spectre Raman représente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre les photons incidents et les photons diffusés : si l'on tient compte des rayons Stokes, cette différence est positive ; Si les rayons de Rayleigh sont pris en compte, cette différence est nulle. En pratique, convertir la différence de fréquence entre les photons incidents et diffusés en nombres d'onde est une perte de temps (Fig II.15). Le nombre d'onde est défini par la relation suivante:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \tag{II.4}$$

Avec :

$\bar{\nu}$: nombre d'onde (cm⁻¹)

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

ν : fréquence de la radiation (Hz)

c : vitesse de la lumière dans le vide

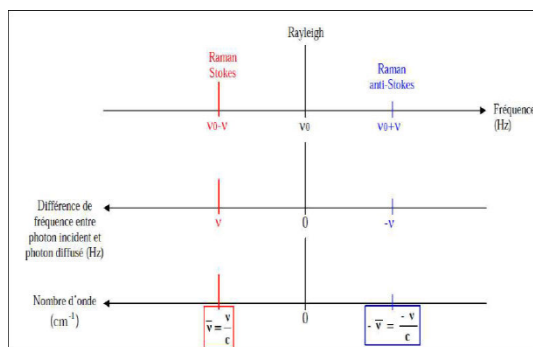


Figure II.15: Correspondance entre fréquence et nombre d'onde [18].

II.3.2. Caractérisation optique

L'optique permet de déterminer un grand nombre de paramètres. Ils présentent un avantage sur les procédés électriques car ils sont non destructifs et ne nécessitent pas la réalisation précise de jonctions ohmiques. Elle nécessite un substrat transparent dans la gamme de longueurs d'onde à explorer. Il faut distinguer deux types de méthodes optiques :

- L'invention concerne des procédés d'analyse des propriétés optiques d'un matériau, telles que des mesures de transmission, de réflexion et d'ellipse. Ces mesures spectroscopiques peuvent être utilisées pour déterminer l'épaisseur du matériau, la bande passante optique et l'indice de réfraction.
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photo-luminescence.

II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les champs de spectroscopie sont généralement classés en fonction de la gamme de longueurs d'onde dans laquelle les mesures sont effectuées. On distingue les domaines suivants : rayonnement ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau, dont le fonctionnement est illustré à la Fig. II.16, avec lequel nous avons pu tracer de longues courbes représentant la zone de travail, l'interception IR et son spectre. gamme (300-1500 nm). Il est possible d'estimer l'épaisseur du film à l'aide de ces courbes. Seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption, bande interdite, énergie d'Auerbach, indice de réfraction

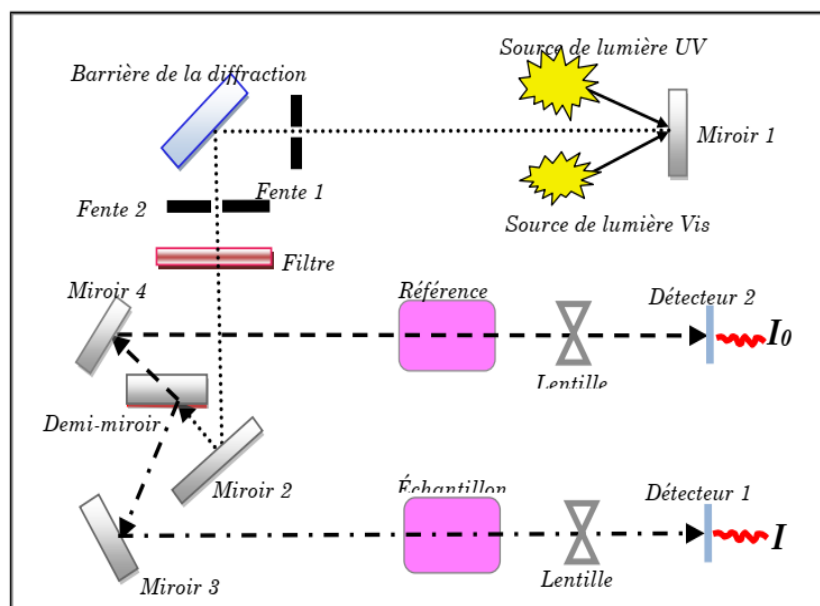


Figure II.16 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [27].

II.3.2.2. Les spectres de transmittance

La transmittance, ou T , est définie comme le rapport de l'intensité de la lumière transmise à l'intensité de la lumière incidente [22].

Nos couches de SnO_2 ont été déposées sur des substrats de verre pour obtenir des courbes de transfert. Ceci est nécessaire car il n'absorbe pas la lumière dans la gamme spectrale étudiée. Pour suivre les spectres, un substrat vierge a été utilisé dans le champ de référence du spectrophotomètre, et un ordinateur relié à ce dispositif a reproduit les spectres représentatifs de la transmission en fonction de la longueur d'onde incidente.

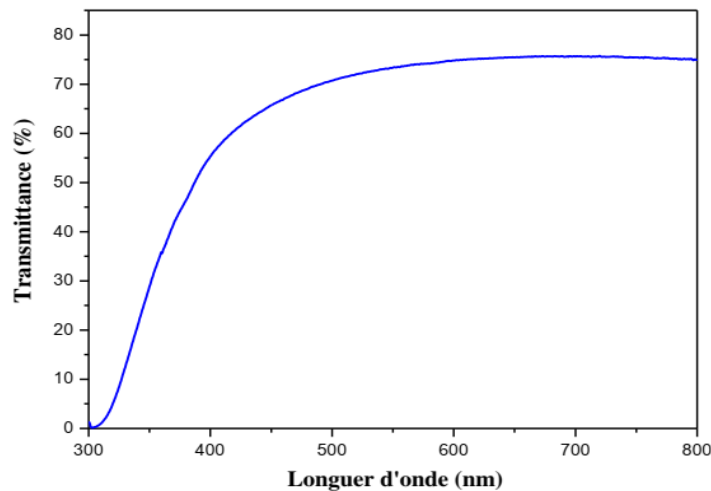


Figure II.17 : Le spectre de transmission d'une couche mince du SnO_2 dopé 10% Nickel.

a. Le coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [29]:

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

Où d est l'épaisseur du revêtement, (T) la transmittance en (%) et α est le coefficient d'absorption en (cm^{-1}) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [27].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right); k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.2})$$

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 réfléchie. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est

plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

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

Pour un gap direct tel que celui de dioxyde d'étain (SnO_2), α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [20] :

$$\alpha hu = K(hv - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

K : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient alors la valeur de E_g (figure II.18).

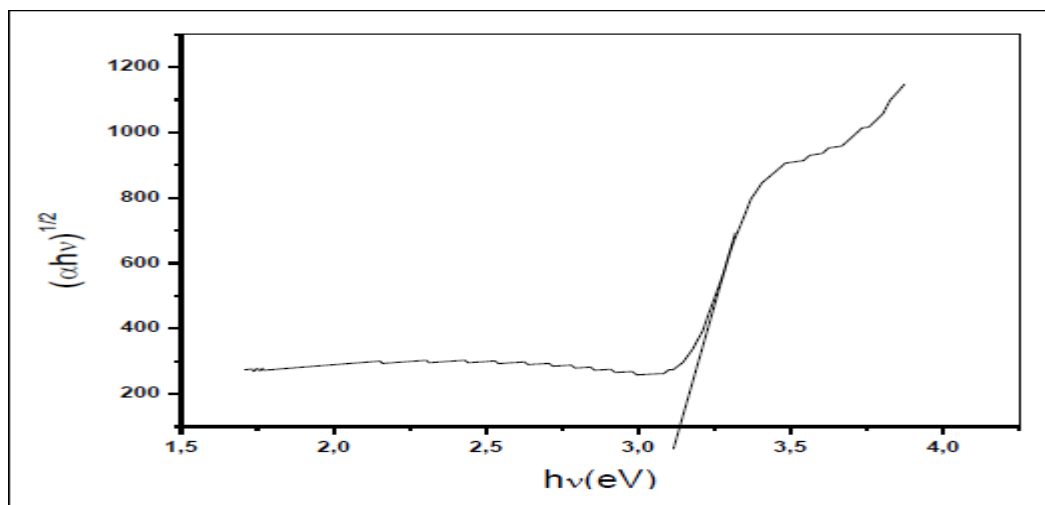


Figure II.18 : Méthode de détermination du gap optique [31].

c. Energie d'Urbach

L'énergie séparant les bandes de valence et de conduction dans les matériaux cristallins est une bande interdite. Lorsqu'il existe des différences dans les distances entre les atomes, les longueurs de liaison ou les angles dans une substance, une soi-disant « turbulence » se produit. Dans ce cas, la bande décrite à la frontière dans le cas des réseaux cristallins et définie par E_v et E_c peut s'annuler. Aux limites des bandes interdites des bandes de valence et

de conduction, des états formés de bandes en attente d'enregistrements sont observés. Les états scala blés sont trouvés pour les énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v (Fig II.19). Lorsque la perturbation est importante (par exemple, avec des connexions longue distance ou des impuretés apparaissant dans les données),.

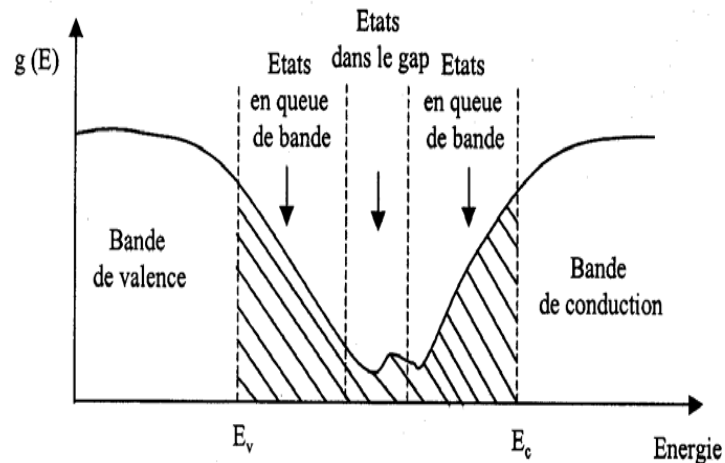


Figure II.19 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [41].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [24]:

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

Pour déterminer la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.20).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.9})$$

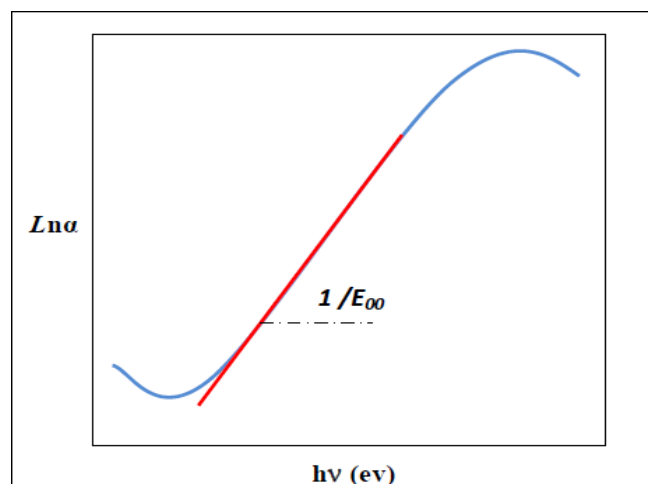


Figure II.20 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ [30].

II.3.3. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de SnO₂ et de SnO₂ purs dopés au nickel présentent un grand intérêt dans diverses applications industrielles, notamment les cellules solaires et les écrans plats. La conductivité électrique et l'énergie d'activation sont deux de ces propriétés.

II.3.3.1. Technique de l'effet Hall

L'effet hall est une technique de caractérisation électrique. La résistance, le module Hall, la concentration des ports et la mobilité sont pris en compte dans les mesures électriques à effet Hall.

Le principe de l'effet Hall repose sur deux forces. La force magnétique de Lorentz et la force de Hall électrique dans les semi-conducteurs porteurs de courant sont soumises à un champ magnétique [31].

La force de Lorentz est le principe physique de base de l'effet Hall [Putley 1960]. Lorsqu'un électron se déplace dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (B) sous l'influence d'un champ électrique, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et B . Les porteurs de charge dans ce type de semi-conducteur sont les électrons de Densité NH .

Considérons un semi-conducteur rectangulaire, comme indiqué sur le schéma. Seconde 21. En présence d'un champ magnétique B dirigé dans la direction Z , le courant I circule selon l'axe X . Les électrons soumis à la force de Lorentz s'éloignent de la ligne de courant dans le sens opposé. Y .

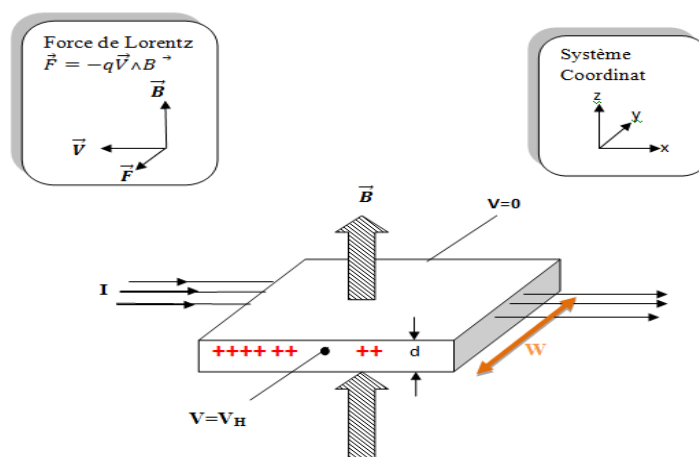


Figure II.21: Principe de l'effet Hall.

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

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

e : charge de l'électron.

N_H : la concentration des porteurs de charge.

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

L'appareil, qui utilise un support de boîte d'échantillons et est connecté à un générateur pour les mesures électriques, est un système complet de mesure d'impédance, d'unité Hallor et de mesure de charge focale.

II.4. Conclusion

Dans le deuxième chapitre, nous passerons en revue la procédure de spray pyrolyse solaire qui a été utilisée pour décrire les couches de SnO_2 non revêtues et recouvertes de nickel, ainsi que les étapes de nettoyage des fractions conditionnelles. De plus, nous avons discuté de plusieurs stratégies de caractérisation des données qui ont été utilisées dans ce projet.

Chapitre III

**Application d'essai et
Résultats**

III.1. Introduction

Selon cette méthode, des films minces de SnO₂ sont formés sur des substrats de verre chauffés avec différentes concentrations de dopage de nickel (0,1 %, 3 %, 5 % et 7 %) dans cette séparation. Propriétés physiques des films de SnO₂ coupés . Le dépôt a été étudié à l'aide d'un diffractomètre DRX, d'un spectrophotomètre UV visible et d'une technologie à quatre capteurs . Nous vous rappelons que les conditions de dépôt utilisées dans cette mémoire ont été maintenues . Pour toutes les couches minces précipitées (distance colonne (atomiseur) - substrat du port = 05 cm, molarité = 0,1 mol/L solvant SnCl₂ 2H₂O (eau distillée et méthanol) (température du support = 500°).

III.2.Résultats et discussion

Les propriétés structurales ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de type BRUKER-AXS D8 équipé d'une source de rayonnement CuK de longueur d'onde 1,54 λ et de balayage 1,5403 (2) entre 20 et 85°. À l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, le transport optique des films précipités a été mesuré dans la plage de 300 à 900 nm (Shomazzu 1800).

Pour tous les échantillons, l'effet Seebeck et la sonde à quatre points ont été exécutés sur des plaques de 21 cm 2 pour confirmer la conductivité et le pourcentage de changement.

III.2.1.Propriétés structurales

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) de couches minces de SnO₂ ont été enregistrés en utilisant la pyrolyse et la contamination avec différentes concentrations de Ni, y compris 0, 1, 3, 5 et 7 %, comme le montre la figure. III.1.

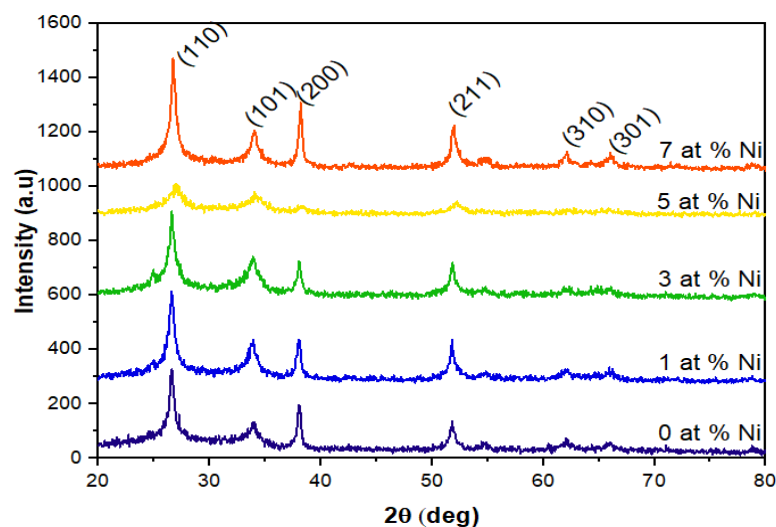


Figure III.1:Diagrammes de rayons X de SnO₂dope avec Ni minces préparés à 500°C avec différents pourcentages

Une légère cristallisation de la couche purifiée de NIO a été observée.

Les modèles XRD ont révélé qu'il existe deux atomes visibles à 2° thêta $26,7^\circ$, $34,14^\circ$, $37,2^\circ$, $52,15^\circ$, $62,16^\circ$, et $66,13^\circ$ qui sont attribués aux images de diffraction (110, 101, 200, 211, 310, 301) et indiquent clairement que la phase SnO₂ est présente dans sa structure cubique face centrée (CFC), ce qui est conforme au Joint Committee on Powder (110 et 200).

Pour obtenir davantage des informations structurales, différents paramètres structurels tels que les constantes de maille a , l'espacement inter-réticulaire d_{hkl} , la taille des grains D , la déformation moyenne ϵ et la densité de dislocation δ des couches minces de SnO₂ revêtues sur différentes concentrations de précurseurs ont été calculés.

Dans le cas d'une structure cubique, la constante de réseau a pour SnO₂ est calculée à l'aide de l'équation suivante :

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

Où hkl sont des indices de Miller et d_{hkl} est l'espacement inter-réticulaire donné par la loi de Bragg [45]:

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

Où n est l'ordre de diffraction pris égal à l'unité (premier ordre), λ est la longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$) pour le rayonnement Cu Ka et θ est l'angle de diffraction de Bragg du pic en radian. La taille de grain D des films a été calculée pour le plan (110) en utilisant l'équation de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{Q \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.3})$$

Où β est la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) correspondant à l'angle de diffraction et λ est la longueur d'onde de rayons X du rayonnement incident (1.540593 \AA).

La contrainte moyenne ϵ dans les couches minces de SnO₂ peut être estimée via la formule :

$$S = \frac{a - a_0}{a_0} * 100\% \quad (\text{III.4})$$

Où a et b sont les constantes de réseau des couches minces de SnO₂ et la constante de réseau standard du matériau en vrac (= 4.1769 Å) selon la carte standard (JCPDS, numéro 47-1049)

La densité de dislocation δ , définie comme la ligne de dislocation par unité de volume, a été calculée à l'aide de la relation suivante [46] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.5})$$

Tableau III.1: Valeurs d'angle de Bragg 2 θ , la taille du grain D du pic (110) des couches minces préparé à 500°C avec différentes pourcentages de dopage.

Echantillons	2Theta	Taille de grain D (nm)
SnO ₂ : Ni 0%	26.7	32.9
SnO ₂ : Ni1 %	24.14	26.14
SnO ₂ : Ni3 %	21.7	33.1
SnO ₂ : Ni 5 %	27	16.5
SnO ₂ : Ni7 %	26.9	32.8

Les différences entre plusieurs paramètres structuraux de couches minces de SnO₂ avec différents rapports de dopage sont résumées dans le tableau III.1. La figure III.2 montre la variation de la taille des grains le long du niveau (110) en fonction du pourcentage de dopage. Les proportions de dopage au nickel étaient respectivement de 0,1, 3,5 et 7 %, comme le montre cette figure du tableau III.1. Les tailles de particules fines étaient d'environ 32,9, 26,14, 33,1, 16,5, 32,8 nm.

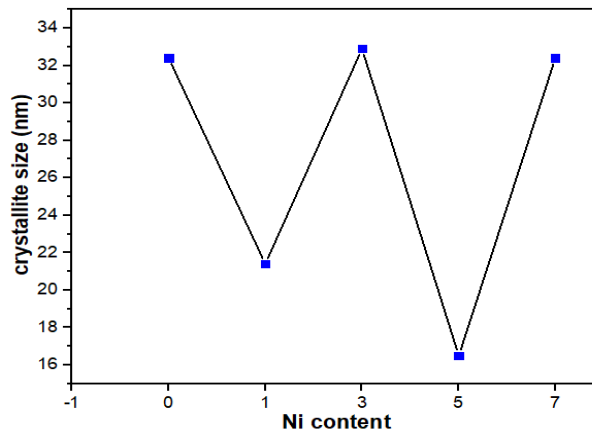


Figure III.2: La variation de la taille des cristallites du plan (110) dans les films minces de SnO₂ dopés au Ni en fonction de la teneur en Ni

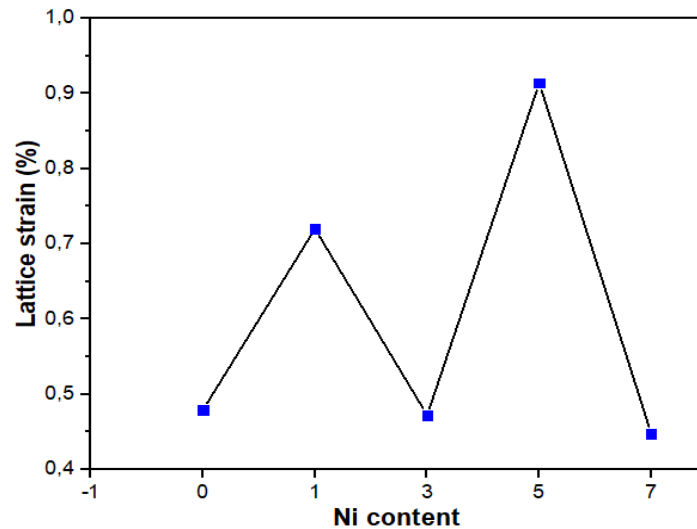


Figure III.3: La variation de la déformation du réseau du plan (110) dans les films minces de SnO₂ dopés au Ni en fonction de la teneur en Ni.

III.2.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmission optique enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm sont illustrés à la Fig III.4. Les spectres montrent deux zones pour toutes les tranchées préparées avec différents taux de dopage :

La première région a une longueur d'onde inférieure à 450 nm et la transparence diminue rapidement pour tous les échantillons qui ont initialement une faible absorbance en raison de la transition entre les bandes de valence et de conduction. La deuxième région, dont la longueur d'onde est supérieure à 450 nm, a une plage de transmission de 40 à 85% et montre une diminution avec l'augmentation du dopage.

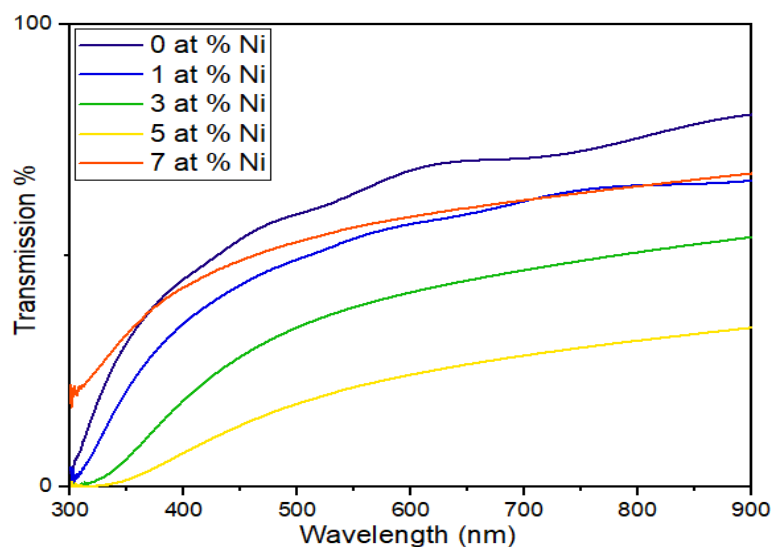


Figure III.4: Spectres de transmission des couches minces de SnO₂ en fonction de pourcentage de dopage

Tableau III.2: Valeurs d'énergie de bande interdite optique et d'énergie d'Urbach E_u des couches minces de SnO_2 préparées à 500°C avec différents pourcentages de dopage

Ech SnO_2	$E_g(\text{ev})$	$E_u(\text{ev})$
SnO_2 : Ni 0%	3.60	0.185
SnO_2 : Ni 1 %	3.55	0.199
SnO_2 : Ni 3 %	3.57	0.187
SnO_2 : Ni 5 %	3.50	0.175
SnO_2 : Ni 7 %	3.65	0.226

Pour plus investigation, le coefficient d'absorption (α) des couches minces de SnO_2 a été déterminé à partir des mesures de transmittance effectuées à l'aide de la méthode de Swanepoel:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{III.6})$$

Où t et T sont l'épaisseur et la transmittance de la couche, respectivement. Les valeurs de gap d'énergie dépendent en général de la structure cristalline de la couche (désordre et irrégularité). Aussi (α) et l'énergie photonique incidente ($h\nu$) sont liés comme ils sont donnés dans l'équation de Tauc :

$$(ah\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.7})$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, α_0 est constant et E_u est l'énergie d'Urbach qui fait référence à la largeur du bord d'absorption exponentielle.

La figure 4.IV montre l'anisotropie de \ln en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$) des couches. Les valeurs E_u ont été calculées en utilisant l'inverse des pentes des lignes, comme indiqué à la Fig. III.5 et au Tableau III.2.

Le tableau 2.III montre que la bande interdite de puissance est comprise entre 3,65 et 3,50 eV en moyenne. Pour l'analyse énergétique d'Urbach, la diminution de la différence visuelle avec le rapport de dopage pourrait être attribuée à l'augmentation des perturbations squelettiques dans les canapés.

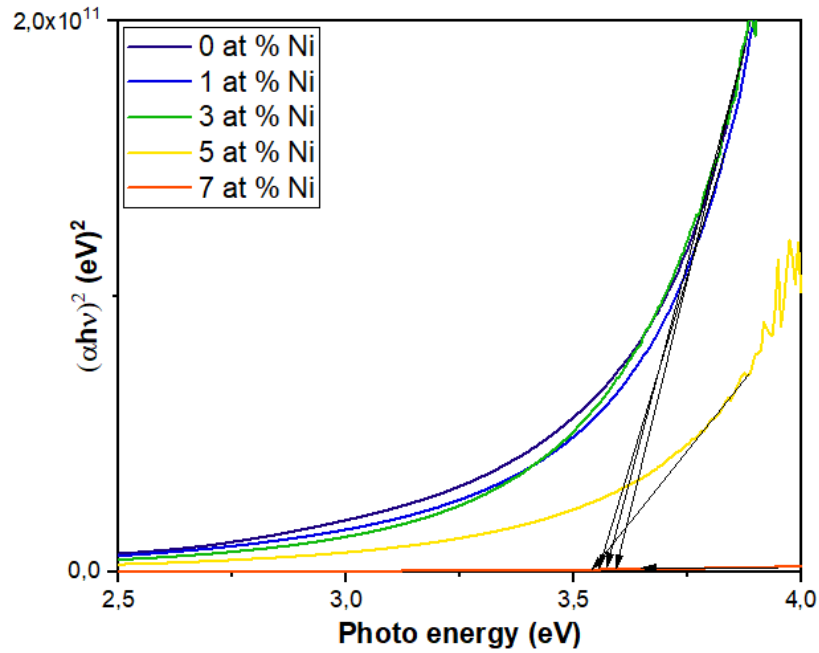


Figure III.5: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour chaque épaisseur de film pour le calcul optique energy for couches minces de SnO₂ dopé au Ni avec différentes teneurs en Ni

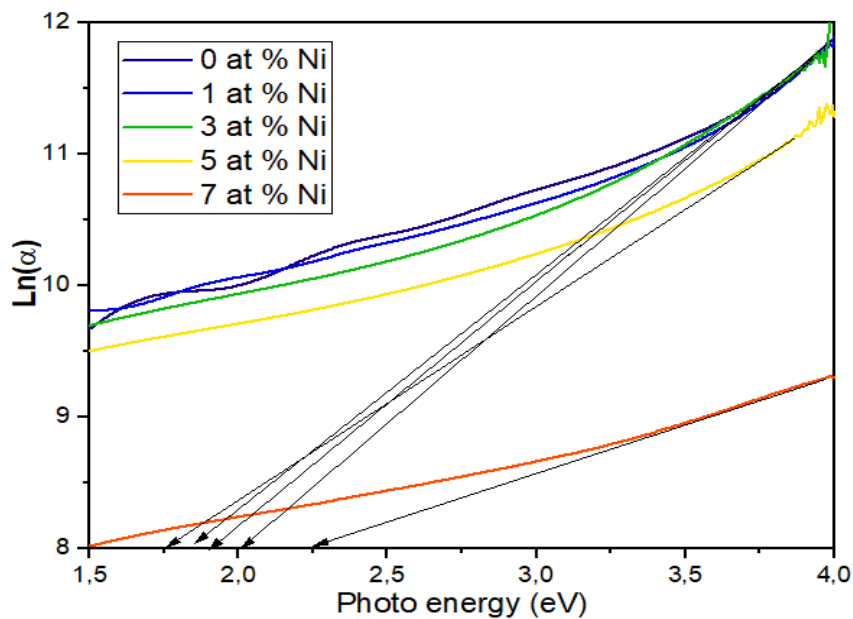


Figure III.6: La variation de $(\ln A)$ en fonction de $(h\nu)$ pour l'énergie d'Urbach estimée pour des films minces de SnO₂ dopé au Ni avec différentes teneurs en Ni

En figure III.7, nous avons comparé les différences de bande passante optique et d'énergie d'Urbach pour les couches minces en fonction de la molarité.

En général, les deux paramètres mentionnés précédemment diffèrent dans le sens opposé avec une molarité croissante.

La diminution de la valeur d'énergie d'Urbach indique que la couche a moins de défauts, ce qui conduit à une augmentation de l'aberration optique, ce qui nous donne une bonne transparence de la couche (Fig. III.7).

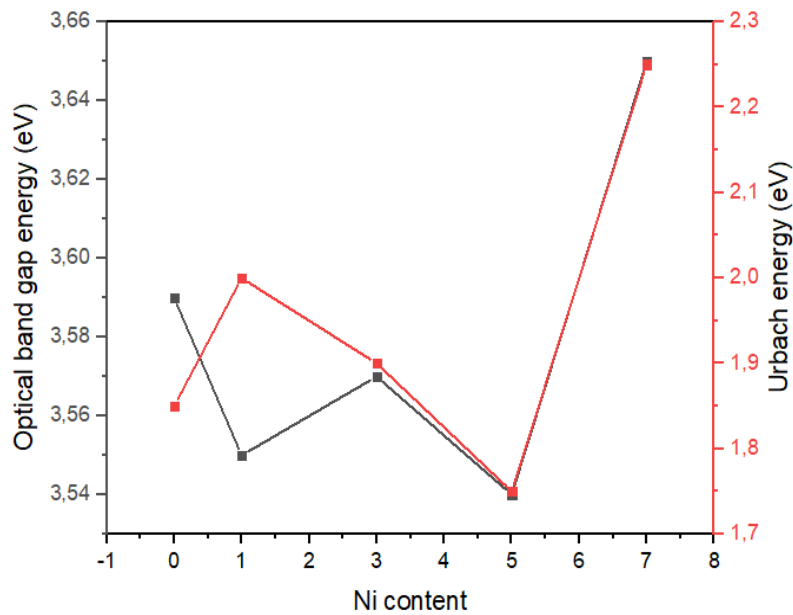


Figure III.7: La variation de la bande interdite optique E_g et de l'énergie d'Urbach E_u de films minces de SnO_2 dopés au Ni- avec différents teneurs en Ni

III.2.3. Propriétés électriques

Il convient de noter que SnO_2 est connu comme un semi-conducteur de type N en raison des défauts de Sn-1, qui sont des défauts de conductivité de type N. La conductivité à température ambiante () a été calculée en utilisant une sonde à quatre points.

La figure III.8, montre l'évolution de la conductivité électrique des films de SnO_2 en fonction de dopage de solution. Cette courbe montre que la conductivité des échantillons Elle diminue de 7 % et atteint sa valeur la plus basse de $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. A partir de ce moment, la conductivité augmente parallèlement au taux de dopage. Cette augmentation de la conductivité en pourcentage peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons).

De plus, l'épaisseur du film augmente proportionnellement à la dose de solution.

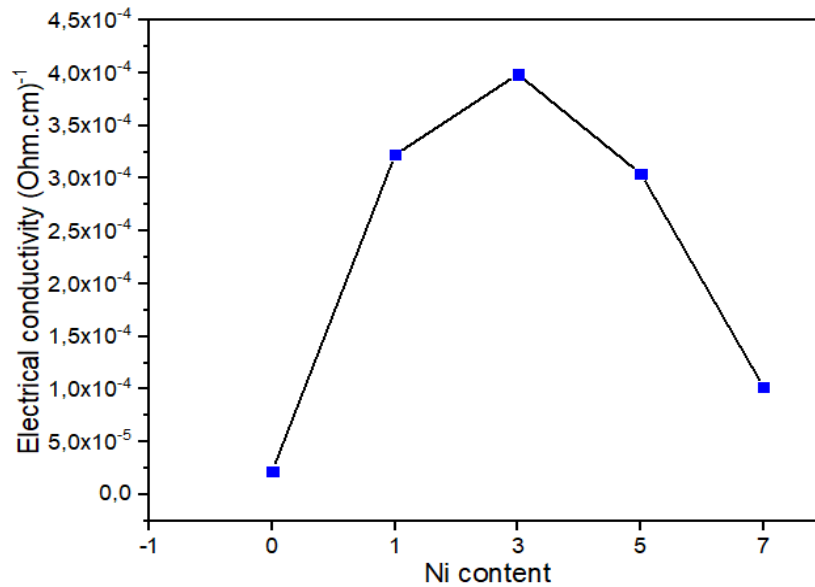


Figure III.8: La variation de la conductivité électrique des couches minces de SnO₂ dopé Ni- avec différentes teneurs en Ni

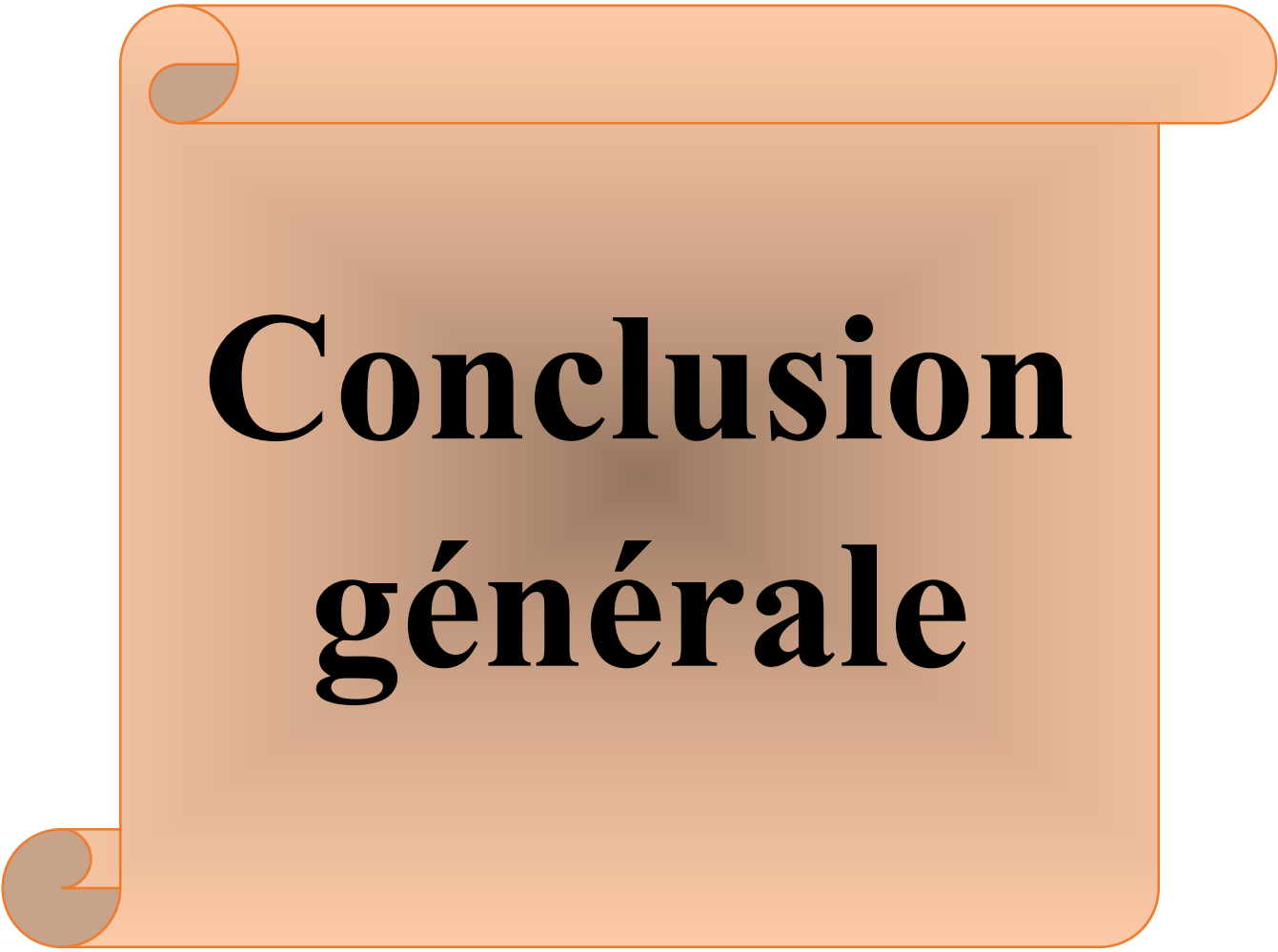
III.3.Conclusions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus en utilisant différentes spécifications (DRX, UV-Visible et Quatre-Points) de nos films en SnO₂ pur et dopés au Ni (1%, 3%, 5% et 7%) en utilisant le procédé de pulvérisation Pyrolyse.

Les résultats de caractérisation obtenus par XRD ont révélé qu'un petit Diwan a été décrit.

Polycristallin avec une forme cubique due à la présence d'un pic plus dense par rapport au polycristallin. La direction (110) est située à un angle de 26,3 degrés. Le déplacement se fait dans un endroit oblique (110) en direction des parties inférieure ou supérieure du dopage, provoquant la déformation du treillis. L'analyse UV-Visible révèle une valeur de transmission moyenne acceptable. Près de 85% d'évaluation. L'ajout de Cu à des valeurs inférieures à 5% augmente la distance optique, mais le gap optique reste inférieur à celui du SnO₂ pur.

Le dopage avec une conductivité de cuivre fin de 3 % a eu un effet plus important sur la conductivité électrique de nos films.



Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de cette étude est d'étudier comment différents rapports de SnO₂ dopé affectent les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde d'étain. Nous avons utilisé la méthode de pyrolyse par pulvérisation sur des substrats en verre chauffés (500°C) à l'aide d'un four solaire pour créer des couches d'oxyde de nickel dans différentes proportions (0, 1, 3,5 et 7%), en pulvérisant une solution contenant de l'hexahydrate de nickel (SnCl₂ · 2H₂O) dissous dans de l'eau distillée.

Sur le plan de l'étude des propriétés structurales, nos couches minces ont été caractérisées par diffraction des rayons X pour suivre l'évolution de leur structure.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure ce qui suit :

- L'analyse par diffraction de rayons X a montré que la formation de SnO₂dope avec Ni sous une structure cubique avec deux pics de diffraction dans le plan (110,200).
- La valeur maximale de la taille des grains (33.1 nm) qui est atteinte dans le cas de film pulvérisé à 1% avec un abaissement de l'épaisseur de la couche des films.
- La diminution de la couche de films est probablement dû à une amélioration de la cristallinité des films.
- Par analyse UV-vis, les spectres de la transmittance ont montré que la transmission diminue avec l'augmentation de pourcentage de dopage.
- Le calcul a montré généralement que l'énergie d'Urbach augmente proportionnellement avec le pourcentage de dopage.
- L'énergie de bande interdite varie entre 3,50 et 3,60 eV .
- La conductivité électrique des échantillons diminue et atteint sa valeur minimale de $09,524 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^{-1}$ pour 1 %, à partir de ce point la conductivité augmente avec l'augmentation de pourcentage de dopage.



Références
Bibliographies

Références Bibliographiques

- [1] Latreche Mohammed Tahar ; « Commande Floue de la Machine Synchrone à Aimant Permanent (MSAP) utilisée dans un système éolien », Magister en Électrotechnique, Université Ferhat Abbas de Setif, Algérie, 2012.
- [2] Munif Jourieh ; « D'éveloppement d'un modèle représentatif d'une 'éolienne afin d'étudier l'implantation de plusieurs machines sur un parc 'éolien », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Paris), France, 2008.
- [3] Marc Rapin et Jean-Marc Noël ; « ÉNERGIE ÉOLIENNE Du petit éolien à l'éolien offshore » ; Dunod, Paris, France, 2014.
- [4] TechnoCentre éolien ; « La filière éolienne : un atout stratégique pour faire face aux enjeux énergétiques du Québec », Québec, septembre 2013.
- [5] Dr Ouahiba GUERRI ; « L'Énergie éolienne en Algérie : Un bref aperçu » Bulletin des Energies Renouvelables, N° 21, Algérie, 2011.
- [6] Extrait du Mem, « Programme Algérien de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables et de l'Efficacité Énergétique » , Algérie, Avril 2011.
- [7] S.A. Hakem, N. Kasbadji-Merzouk et M. Merzouk, "Performances journalières d'un chauffe eau solaire", revue des énergies renouvelables CICME, 08 Sousse 2008,
- [8] A.E. Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques", Comptes rendus de l'académie des sciences.
- [9] O.Meglali, "Etude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico chimiques des couches minces $CuXY_2$ (X : Al, In ; Y: Se, Te)", Thèse de Doctorat, Université Constantinel, 2014.
- [10] M. Djemai Mounira "Effet de la température sur les caractéristiques électriques d'une cellule solaire à base de Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS)", Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [11] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de Magister, Université de Mentouri Constantine, 2009.
- [12] A.Hafdallah, "Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborée par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2007.
- [13] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres Ordinaires", Mémoire de Magister, Université El Oued, 2013.

- [14] O.Daranfad, «Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2010.
- [15] L. Teyiern, H.Bernet, "Introduction à la physique des matériaux conducteur et semi conducteur", Paris, 1992.
- [16] J. Barton et C. Guillemet, "Le verre", Science et technologie, Science France, (2005).
- [17] M. Rnjdar Rauff, "Optical properties of thin film", Sulaimani University Iraqi, (2006).
- [18] A. Duchatelet, "Synthèse de couches minces de Cu (In, Ga) Se₂ pour cellules solaires par électrodépot d'oxydes mixtes de cuivre -Indium –galium”, Thèse de Doctorat, Uni. Leillel, 2012.
- [19] H. Mathieu .H. Fanet, "Physique des semiconducteurs et des composants électronique cours et exercices corrigés", 6eme édition Paris, 2009.
- [20] J. Neuchâtel, "Introduction à la physique des semi-conducteurs " institut de physique, Université de Neuchâtel (2001).
- [21] Florent HILD, “Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d’oxydes d’étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)”, Thèse de Doctorat, Université DE LORRAINE, 2016.
- [22] Amira BOUHALI, “Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de plomb, de strontium et de lanthane”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2014.
- [23] MEDJNOUN Kahina, “Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, Université MOULOUD MAMMERI Tizi-Ouzou, 2015.
- [24] Melle Flavie BONDU, “Etude de la conformation d’adsorption de l’acide isonicotinique sur Au<111> par spectroscopie d’impédance-Raman et modulation de capacité”, Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE CURIE, 2013.
- [25] Daideche Khadidja , “Elaboration électrochimique des films minces de SnO₂ : effets des conditions d’électrodéposition”, Thèse de Doctorat, Université FERHAT ABBAS SETIF-1, 2018
- [26] 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.

- [27] KHARROUBI Bachir, “Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université d’Oran (USTO-MB), 2014.
- [28] FASSI Ramzi, “Élaboration et caractérisation de couche absorbante des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 ”, mémoire de magister, université MENTOURI-CONSTANTINE, 2012.
- [29] TAABOUCHE Adel, “Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique”, Thèse de Doctorat, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2015.
- [30] 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.
- [31] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vila and J. R. Morante, “The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, pp. 1550-1557, 2001.
- [32] Rechem Djamil, Khial Aicha, Kaour Salma, Sara Benzitouni, “Structural, morphological and optical properties of Nickel-doped SnO_2 nanostructure materials prepared by the sol-gel method under different heat treatments”, 978-1-5090-1207-7/16/\$31.00©2016 IEEE, pp. 169-172, 2016.
- [33] H.K. Pulker, "coating on glass ", Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [34] R.Ayouchi, D.Leinen, F.Martin, M. Gabas, E.Dalchiele, J.R.Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Film*. 42 (2003) : 68–77.
- [35] A.Antony, K.V.Mirali, R.Manoj, M.K.Jayaraj, The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films *Mater.Chem.Phys.*90 (2005): 106-110.
- [36] J. Garnier, Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, ENAM-0030 (2009).
- [37] D. Vaufrey, Réalisation d’OLED à Emission par la surface : Optimisation de structures ITO/ semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, UMR CNRS. (2003).
- [38] C.Mazon, J.Muci, A.Sa-Neto, A.Ortiz-Conde and F.J. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, Conference

- [39] V. Neeranartvong, Etude d'un concentrateur solaire à simple réflexion. Thèse de Docteur, Ingénieur, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1983).
- [40] B.Y.H.Liu et R.C. Jordan, The interrelationship and characteristic distribution of distribution of direct, diffuse and total solar radiation, *Solar Energy*, 4 (1960) : 1-19.
- [41] H.Naito, Y.Kohsaka, D.Cooke, Development of solar receiver for high-Efficiency thermionic/thermoelectric conversion system. *Solar Energy*, 58(4):191-195•October (1996).
- [42] L.Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2006).
- [43] G. Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pou des couches minces microbatteries au lithium, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2007).
- [44] S.Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [45] B. Cullity and S. Stock, *Principles of X-Ray Diffraction*, AddisonWesley, Mass, USA, 1978.
- [46] D. P. Padiyan, A. Marikani, and K. R. Murali, "Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, no. 1, pp. 51–58, 2003.



المخلص
Résumé
Abstract

Résumé

L'objectif de ce projet est d'utiliser la technologie de pyrolyse par pulvérisation pour créer et caractériser des couches minces d'oxyde d'étain pur (SnO_2) et de nickel récupéré (0,1%, 3,5 % et 7 %) afin d'étudier l'effet du nickel sur les propriétés du métal final. Le but de l'utilisation de cette technologie est de faire des films. Les résultats de caractérisation obtenus par XRD montrent que le film de SnO_2 pur a une structure cristalline rhombique due à la présence des images qui suivent les directions (110, 101, 200, 211, 310, 301) et la transmission optique du film. À l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Shomazzo 1800), les couches précipitées ont été mesurées avec précision dans la gamme 300-900 nm, augmentant la transmittance du film en fonction du dopage de 0.

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

Abstract

The aim of this work is to develop and characterize thin layers of pure tin oxide (SnO_2) and doped nickel (0.1%, 3.5% and 7%) by spray pyrolysis technique in order to study the effect of Ni on the properties of the produced films, the motive behind using this technique. The characterization results obtained from DRX show that the film made of pure SnO_2 shows a rhombic crystal structure through the presence of peaks that follow the directions (110, 101, 200, 211, 310 and 301) and the optical transmittance of the deposited thin layers was measured in the range of 300 To 900 nm using UV-visible spectrophotometer (Shomazzo 1800), an increase in the transmittance of films as a function of doping with an average high value of about 74% for Ni/ SnO_2 film in addition to an increase in the optical gap and a decrease in the Urbach energy, refractive index and porosity with an increase in the percentage of doping for nickel in the film. The contact angle is a hydrophilic character with a value of less than 90° for all films produced. Electrolysis shows a decrease in conductivity and concentration as a function of nickel doping.

Keywords: Thin layers, SnO_2 , Nickel, DRX, Raman, Contact angle, Transmittance, Pyrolysis Spray.

المخلص

الهدف من هذا المشروع هو استخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش لإنشاء وتمييز أغشية رقيقة من أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والنيكل المنقذ (0.1% ، 3.5% و 7%) من أجل دراسة تأثير النيكل على خصائص المعدن النهائي.

الغرض من استخدام هذه التقنية هو صناعة الأفلام تظهر نتائج التوصيف التي تم الحصول عليها باستخدام XRD أن فيلم SnO_2 النقي له بنية بلورية معينة بسبب وجود الصور التي تتبع الاتجاهات (110 ، 101 ، 200 ، 211 ، 310 ، 301) والانتقال البصري للفيلم باستخدام مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية (Shomazzo 1800) ، تم قياس الطبقات المترسبة بدقة في نطاق -300-900 نانومتر ، مما أدى إلى زيادة نفاذية الفيلم كدالة للمنشطات بقيمة 0.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة، أكسيد القصدير، النيكل ، DRX، رامن، زاوية التلامس، النفاذية، رذاذ الانحلال الحراري