



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI- OUM EL BOUAGHI
CULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

N° d'ordre :

Série :

Thèse

En vue de l'obtention du

DOCTORAT LMD en PHYSIQUE

SPECIALITE : PHYSIQUE DES SEMI CONDUCTEURS ET MATERIAUX

Thème :

Elaboration et Caractérisation des Oxydes Métalliques

Présentée par :

M^{lle} DERRAR Khaoula

Devant le jury

Président	Mr.REMACHE Louardi	MCA	Univ. Larbi Ben Mhidi	O.E.Bouaghi
Rapporteur	Pr. ZAABAT Mourad	Prof.	Univ. Larbi Ben Mhidi	O.E.Bouaghi
Examineurs	Pr. MOUALKIA Hassiba	Prof.	Univ. Larbi Ben Mhidi	O.E.Bouaghi
	Pr. FARH Hichem	Prof.	Univ. Larbi Tébessi	Tébessa
	M ^{me} AISSANI Linda	MCA	Univ. Abbes laghrour	Khenchela

Soutenu le : 21/12/2020

Dédicace

Je dédie la présente thèse :

À ma mère et mon père pour leur

Affection et amour, la confiance et

le soutien moral dont ils ont fait,

Preuve tout au long de ces années de thèse.

À Mon fiancé pour leurs encouragements et leur soutien.

À mes chères sœurs et mon cher frère.

À tous les membres de ma grande famille : derrar et Zerqane .

À tous mes chers amis et collègues

À Tous ceux et celles qui m'ont

*aidé et encouragé de près comme
de loin.*

Khaoula DERRAR



Remerciements

Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce travail de thèse au sein du laboratoire des composants actifs et matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi. Cette thèse m'a permis de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans les meilleures conditions et pour lesquels j'exprime mes remerciements les plus sincères.

Je remercie tout d'abord le grand puissant ﷻ qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.

*Mes remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, le Professeur **ZAABAT Mourad**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, avec qui j'ai eu la chance et l'honneur de travailler, d'être dirigé et enseigné, en me faisant bénéficier de ses compétences scientifiques, sa riche expérience et ses qualités humaines.*

*Je tiens à remercier **Mr.ZERROUK Imededdine** Co-directeur de ma thèse pour leur soutien scientifique et son aide précieuse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **REMACHE Louardi**, Maitre conférence Classe A à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Le fait que Madam **MOUALKIA Hassiba** Professeur A à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, Monsieur **FARAH Hichem**, Professeur à l'Université Larbi Tebési –Tebessa , Madame **AISSANI Linda**, Maitre conférence Classe A à l'Université de Abbes laghrour -Khenchela, font partie du jury de soutenance, est un honneur pour moi et je les remercie vivement.*

*J'adresse mes sincères remerciements, ma très grande reconnaissance et le témoignage de mon profond respect à Mr **HAFDALLAH Abdelkader**. et Mr. **HANINI Faouzi**, pour l'attention qu'il a porté à cette thèse, pour ses encouragements, sa constante disponibilité et son aide.*

*Mes Sincères remerciements vont également à Mr. **Aida Mohammed Salah**, Professeur à l'université King Abdulaziz, Jeddah, Saudi Arabia, pour les conseils, la confiance, le soutien scientifique et moral qui m'a permis de réaliser une partie de cette thèse.*

*Je ne saurais oublier de remercier Monsieur **HERISSI Labidi** pour leur soutien et leurs conseils.*

Mes remerciements s'adressent également à toutes les équipes du Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux, enseignants, chercheurs, étudiants et techniciens pour les conseils, la confiance, le soutien scientifique et moral qui m'a permis de réaliser ce travail, en particulier: Nadiya.G ,Noureddine. B, Yamina. Z , Nouhad .R , Dikra.B , Sara.B , Ahlem.B , Imene.G , Nassima.B, Tarek .O , Sara.A .

Je souhaite remercier également surtout ma famille, et tout particulièrement mes parents, mon fiancé, mes soeurs et mon frère pour leur soutien moral très précieux et inestimable tout au long de ces années et de m'avoir toujours soutenu durant mes études.

Les derniers remerciements vont également à mes amies et collègues pour leur soutien et leurs conseils et tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin, et qui m'ont aidé à terminer cette thèse.

Table des Matières

Remerciement	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et les Oxydes transparents conducteurs

I.1. les Couches minces	5
I.1.1. Notion de couche mince	5
I.1.2. Méthodes d'élaboration des couches minces	7
I.1.2.1. Méthodes physiques de dépôt.....	8
I.1.2.1.1. L'évaporation sous vide	8
I.1.2.1.2. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)	9
I.1.2.1.3. Pulvérisation cathodique	10
I.1.2.1.4. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	11
I.1.2.2. Les méthodes chimique.....	12
I.1.2.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	12
I.1.2.2.2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD).....	13
I.1.2.2.1.1. Méthode Sol-Gel	13
I.1.2.2.1.2. Electrodeposition.....	14
I.1.2.2.1.3. Dépôt par bain chimique	15
I.1.2.2.1.4. Spray pyrolyse	16
I.2. Les oxydes transparents conducteurs	20
I.2.1. Définition des TCOs.....	20
I.2.2. Oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés	23
I.2.2.1. Les TCOs intrinsèques	23
I.2.2.2. Dopage des TCO	24
I.2.2.1.1. Dopage type n.....	24
I.2.2.1.2. Dopage type p.....	24

Chapitre II: Etude bibliographique sur SnO₂

II.1. Le dioxyde d'étain (SnO₂).....	26
II.2. Les propriétés de SnO₂.....	26
II.2.1. Structure cristalline	27
II.2.2. Structure électronique	28
II.2.3. Propriétés Optiques.....	30
II.2.4. Propriétés électriques	31

II.2.5. Propriétés générales	32
II.3. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain	33
II.4. Applications du SnO₂	35
II.4.1. Capteurs de gaz à semi-conducteurs	36
II.4.2. Vitrage à isolation thermique	37
II.4.3. Piles au lithium	38
II.4.4. La photo catalyse	39
II.4.5. Electrodes.....	40
II.4.6. Cellules photovoltaïques.....	40

Chapitre III : Procédures expérimentales

III.1. Procédés de dépôt des couches minces de SnO₂	43
III.1.1. Préparation des substrats	43
III.1.2. Nettoyage des substrats	43
III.1.3. Préparation de la solution SnO ₂	43
III.2. Techniques de caractérisation	46
III.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)	46
III.2.1.1. principe	46
III.2.1.2. Les paramètres de maille	48
III.2.1.3. Détermination de la taille des cristallites.....	48
III.2.1.4. Déterminations des contraintes.....	49
III.2.1.5. Coefficient de texture TC (hkl)	50
III.2.2. Spectroscopie UV-Visible	50
III.2.2.1. Mesure de l'épaisseur	51
III.2.2.2. Détermination du coefficient d'absorption.....	53
III.2.2.3. Détermination du gap optique	54
III.2.2.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre).....	55
III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
III.2.3.1. Principe.....	56
III.2.3.2. Préparation des échantillons	58
III.2.3.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	58
III.2.4. La spectroscopie de photoluminescence (PL).....	58
III.2.5. La spectroscopie FTIR	59
III.2.6. Dispositif à quatre pointes.....	61
III.2.7. Effet Hall et résistivité	62
III.2.7.1. Principe.....	62

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétations

IV.1. Propriétés physiques des couches minces du dioxyde d'étain : Effet de la concentration.....	66
IV.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	66
IV.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDS) ..	69
a. Analyse des images de MEB	69
b. Analyse par EDS (Spectroscopie à dispersion d'énergie).....	70
IV.1.3. Structure des films SnO ₂ par la technique de FTIR	71
IV.1.4. Propriétés optiques	72
a. Gap optique et désordre	74
IV.2. Effet du dopage sur les propriétés structurale, optique et électrique des films minces de SnO₂ dopé par l'antimoine	76
IV.2.1. Propriétés structurales	76
IV.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	80
IV.2.3. Analyse par la spectrométrie infrarouge (IR).....	82
IV.2.4. Propriétés Optiques	83
a. Gap optique et désordre	84
IV.2.5. Etude électrique des couches SnO ₂ dopé Sb.....	86
IV.2.5.1. Conductivité électrique des couches SnO ₂ et dispositif à quatre pointes.....	86
IV.2.5.2.Effet Hall	87
IV.2.6. Figure de mérite.....	90
IV.2.7. Analyse par la spectroscopie de photoluminescence	90
Conclusion générale.....	93

Table des figures

Figure I.1: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.....	5
Figure I.2: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.....	7
Figure I.3: schéma de principe de l'évaporation au canon à électrons.....	9
Figure I.4: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	9
Figure I.5: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	11
Figure I.6: Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire.....	12
Figure I.7: Illustration des diverses étapes du procédé CVD.	12
Figure I.8: Schéma représentant le principe de sol-gel ; a) du trempage (dip-coating) ; b) de la centrifugation (spin-coating) pour la préparation de film mince	14
Figure I.9: Dispositif expérimental de dépôt par électrodéposition.	15
Figure I.10: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.	15
Figure I.11: Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt.....	18
Figure I.12: Nombre de publications concernant le SnO ₂ et ses applications: Capteur de gaz et photocatalytiques (source Science Direct).	22
Figure I.13: Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.....	23
Figure I.14: représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.....	24
Figure II.1: Espèces minérales formée dioxyde d'étain: (a) cassitérite minérale; (b), (c) étain	26
Figure II.2: maille élémentaire du réseau du dioxyde d'étain.	27
Figure II.3: Structures cristallographiques de différentes phases de SnO ₂	28
Figure II.4: Diagramme des niveaux d'énergie du SnO ₂	29
Figure II.5: Transmittance, réflectance et absorbance du SnO ₂ d'après	30
Figure II.6: Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) ou l'énergie de gap des films SnO ₂ recuite à 600°C pendant 1h	31
Figure II.7: Structure de bandes de SnO ₂ pur.....	32
Figure II.8: Résistivité des films SnO ₂ :Sb en fonction du contenu Sb ₂ O ₃	34
Figure II.9: Spectre de Transmission des films SnO ₂ :Al. Avec différentes concentration d'Aluminium	35
Figure II.10: Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz.....	37
Figure II.11: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	37
Figure II.12: Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion	38
Figure II.13: photo excitation schématique du photocatalysts de semi-conducteur et réactions redox suivantes	39
Figure III.1: Diagramme d'élaboration des couches minces de SnO ₂ dopé et non dopé.	44
Figure III.2: Schéma de principe du technique spray pyrolyse	45
Figure III.3: Schéma de diffraction de Bragg	47
Figure III.4: Diffractomètre de type (<i>BrukerD8 ADVANCE</i>).	48
Figure III.5: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	49
Figure III.6: (a) :Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible,(b) :Photographie du spectrophotomètre UV-Vis (<i>Jasco V-750</i>).....	51
Figure III.7: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.	52
Figure III.8: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur	52
Figure III.9: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de	

$(ahv)^2$ en fonction de hv pour une couche mince de SnO_2	54
Figure III.10: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	55
Figure III.11: Interaction entre les électrons incidents et l'échantillon	56
Figure III.12: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	57
Figure III.13: Vue du MEB <i>TESCAN Vega3 « JEOL, JAPAN »</i>	57
Figure III.14: Schéma de principe de spectromètre de photoluminescence	59
Figure III.15: Photographie du spectromètre de transformation de Fourier infrarouge Vertex 70 avec le module RAM II Bruker.	60
Figure III.16: Schéma de principe d'un dispositif quatre pointes.....	62
Figure III.17: (a) Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif, (b) Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique.....	63
Figure III.18: (a) : Montage expérimental de l'effet Hall se compose de : (b) Ensemble d'aimants et cryostat avec densité de flux magnétique de 0.55T et 1.0T, (c) La carte à clipser Spring SPCB-1 comme un support d'échantillon, et (d) : logiciel.....	64
Figure IV.1: Spectres DRX des couches minces de SnO_2 en fonction des différentes concentration (a) 0.05M, (b) 0.1M , (c) 0.15M, (d) 0.2M	67
Figure IV.2: Variations de la taille de cristallite en fonction des différentes concentrations des de $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ dans la solution du dépôt.....	68
Figure IV.3: Images MEB des films SnO_2 non dopé obtenus par spray pyrolyse.....	70
Figure IV.4: Spectre EDS pour différents échantillons déposés, (a) 0.05M/l, (b) 0.1M/l, (c) 0.15M/l et (d) 0.2M/l.	71
Figure IV.5: Spectres FT-IR des films minces SnO_2 non dopé en différentes concentrations..	72
Figure IV.6: Spectres de transmittance optique des couches déposées avec différentes concentration de solution.	73
Figure IV.7: La variation de $(ahv)^2$ en fonction de (hv) pour la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation.....	69
Figure IV.8: Variation du gap optique et du désordre en fonction de différentes concentration de solution	74
Figure IV.9: Spectres de diffraction des rayons X des films de SnO_2 dopé Sb avec différentes taux de dopage.	77
Figure IV.10: Variation de $\text{TC}(hkl)$ des films minces SnO_2 avec différentes taux de dopage d'antimoine.	78
Figure IV.11: Variation de la taille de cristallite des films minces SnO_2 avec différentes taux de dopage d'antimoine.....	80
Figure IV.12: Images par MEB des couches minces de (a) SnO_2 , (b) SnO_2 dopé 5 wt.% Sb, (c) SnO_2 dopé 7 wt.% Sb et (d) SnO_2 dopé 15 wt.% Sb, (e) SnO_2 dopé 25 wt.% Sb et.	81
Figure IV.12 (f): vue en coupe perpendiculaire de la couche mince SnO_2 dopé 7 wt.% Sb....	82
Figure IV.13: Spectres FT-IR des films minces SnO_2 avec différentes taux de dopage d'antimoine.	82
Figure IV.14: Spectres de transmission des couches minces SnO_2 dopé Sb préparées par spray pyrolyse.....	83
Figure IV.16: Variation du gap optique (E_g) et le désordre (E_u) en fonction de différente taux de dopage d'antimoine.....	86
Figure IV.17: Evolution de la résistance surfacique (carrée) et l'énergie de gap en fonction du dopage en antimoine.....	87
Figure IV.18: Variation de concentration des porteurs libres et la résistivité de couches de SnO_2 en fonction du dopage en antimoine.	88
Figure IV.19: Variation de mobilité en fonction du dopage en antimoine.....	89

Figure IV.20: La variation de figure de mérite dans la région visible pour différents taux de dopage en antimoine. 90

Figure IV.21: Spectres de Photoluminescence des films SnO₂: Sb.....91

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Évolution d'une couche mince lors du dépôt	6
Tableau I.2: Présentation des différents processus Spray	17
Tableau II.1: Quelques propriétés physico-chimiques du SnO ₂	26
Tableau II.2: Valeurs des propriétés optiques et électriques des films SnO ₂ suivant différents dopants.	35
Tableau III.1: Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces SnO ₂ par spray pyrolyse.	44
Tableau III.2: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain SnO ₂	46
Tableau IV.1: Valeurs de la taille de cristallite, l'énergie de gap, le désordre et l'épaisseur des couches minces de SnO ₂ avec différents concentration de la solution.	68
Tableau IV.2: les paramètres de maille a et c, la distance inter réticulaire, la taille de cristallite et la déformation des films de SnO ₂	69
Tableau IV.3: les valeurs de l'énergie de gap, le désordre et l'épaisseur obtenues pour les films SnO ₂ non dopés et dopés Antimoine	85
Tableau IV.4: les paramètres électrique obtenus pour les couches de SnO ₂ non dopés et dopés Sb.	88

Liste des symboles

TCO	Oxyde transparents conducteurs
d_{hkl}	Distance inter réticulaire
CVD	Dépôts chimiques en phase vapeur
PVD	Dépôts physiques en phase vapeur
d	Épaisseur de la couche
E_g	Seuil d'absorption optique (énergie du gap)
E_u	Largueur de la queue de bande (paramètre d'Urbach)
n	Indice de réfraction du film
n_s	Indice de réfraction du substrat
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
θ	L'angle de diffraction en degrés
M	Molarité
$h\nu$	Énergie des photons incidents
h	Constante de Planck
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
D	Taille de cristallite
k	Coefficient d'extinction
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression
MBE	Épitaxie par jet moléculaire " <i>Molecular Beam Epitaxy</i> "
CBD	Dépôt par bain chimique " <i>Chemical Bath Deposition</i> "
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie " <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> "
DRX	Diffraction de rayons X
q	Charge électrique élémentaire de l'électron

PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma " <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> "
PLD	Dépôt par laser pulsé" <i>Pulsed Laser Deposition</i> "
MOCVD	Dépôt chimique métal organique en phase vapeur " <i>Metal-Organic Chemical Vapor Deposition</i> "
R_H	Coefficient de Hall
ϵ	Déformation
Si	Silicium
Sol-Gel	Solution-Gélification
T	Transmittance
TC(hkl)	coefficients de texture
UV-visibles	Ultra violet-visible
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
(hkl)	Plan diffractant
α	Coefficient d'absorption
β	Largeur à mi-hauteur de pic de DRX " FWHM : <i>Full Width at Half Maximum</i> "
φ	Figure de mérite
I	Courant injecté
σ	Conductivité électrique
ρ	Résistivité électrique
R_s	Résistance surfacique (carrée)
μ	La mobilité des porteurs de charges
PL	Photoluminescence

Introduction générale

Introduction générale

Depuis longtemps, une forte activité de recherche s'est concentrée sur le développement des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ce sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le domaine du rayonnement visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des diverses applications du développement en photovoltaïque et en optoélectronique [1,2].

Le choix dans notre cas qui a porté sur l'activité « oxydes semi-conducteurs » est centré sur le dioxyde d'étain (SnO_2) grâce à ses propriétés semi-conductrices. Durant ces dernières décennies, SnO_2 fait l'objet d'intenses recherches afin de le développer sous forme de couches minces ou n'importe quelle forme de nanomatériaux (nanotube, nanofils,.....) en raison de leurs remarquables propriétés physiques: une faible résistivité électrique et une bonne transparence optique dans un large domaine visible et proche infrarouge.

Les travaux de recherche sur les films SnO_2 sont focalisés sur les conditions d'élaboration, telles que les traitements thermiques ou les températures de dépôt, l'effet des substrats, l'influence du dopage afin de réaliser des couches minces d'une haute qualité, d'une excellente conductivité, d'une transparence élevée, et d'une réduction du coût de fabrication.

Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications scientifiques et industrielles telles que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, les capteurs de gaz, les électrodes transparentes conductrices et les varistances (varistors).

Plusieurs méthodes connues sont couramment utilisées pour préparer des couches minces de SnO_2 . Il s'agit une très grande variété de techniques d'élaboration de couches minces du SnO_2 . Nous citons à titre d'exemple, la pulvérisation cathodique, la méthode Sol gel, l'ablation laser, l'évaporation thermique et spray pyrolyse. Cette dernière a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces de dioxyde d'étain. Cette méthode simple, non encombrante et surtout peu coûteuse présente l'avantage de produire des matériaux oxydes avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable.

Dans ce contexte, la thèse porte essentiellement sur d'une part l'élaboration des couche de dioxyde d'étain SnO_2 à l'aide de la méthode Spray pyrolyse et, d'autre part, porte sur l'étude de l'influence de la concentration de la solution et du dopage massique avec le

antimoine (Sb), comme paramètres physiques, sur les propriétés structurales, optiques, et électriques de nos couches. Les techniques expérimentales d'analyse mises en œuvre sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) et Microscopie électronique à balayage (MEB) pour les caractérisations structurale et morphologique, la spectrophotométrie UV-Vis, l'effet Hall pour l'étude des propriétés optiques et électriques.

En plus de l'introduction, de la conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus et d'une liste des ouvrages et revues de référence, ce manuscrit est articulé autour de quatre chapitres:

- ✓ Le premier chapitre a été consacré aux notions de couches minces, les techniques de leurs élaboration et aux oxydes transparents conducteurs;
- ✓ Le deuxième chapitre est une étude bibliographique sur les propriétés essentielles (structurales, optiques et électriques) de dioxyde d'étain et le domaine de leur application;
- Dans le troisième chapitre, nous présentons dans une première partie les méthodes expérimentales adoptés dans notre travail pour la réalisation des couches minces de SnO₂ en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons les méthodes des caractérisations effectuées sur les couches minces de SnO₂;
- ✓ Enfin, le dernier chapitre expose les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques) sur des couches minces de SnO₂ élaborées par la technique de spray pyrolyse et les discussions.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces et les Oxydes transparents conducteurs



I.1. Les Couches minces

I.1.1. Notion de couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (appelée épaisseur) est fortement réduite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). Cette épaisseur (en nanomètres) entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension [3]. L'intérêt des couches minces est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple [2] :

- ✓ **conductivité électrique** : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- ✓ **optique** : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.
- ✓ **Economique** : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.

C'est pourquoi, les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies.

D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins refermant beaucoup de défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (**figure I.1**). Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince.

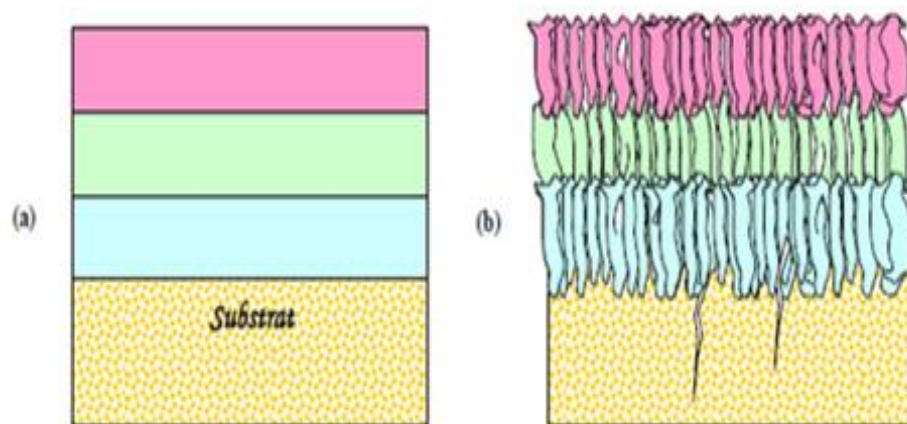
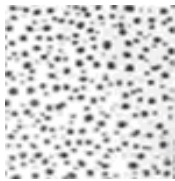
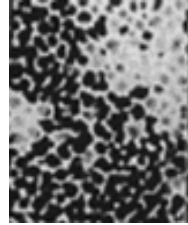
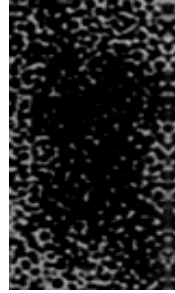


Figure I.1: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [4].

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (**tableau I.1**). En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elles sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente [3].

Table I.1: Évolution d'une couche mince lors du dépôt [4].

<i>Etape</i>	<i>Processus</i>	<i>Structure</i>	<i>Epaisseur</i>
<i>Nucléation</i>	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'adatoms.		< 5nm
<i>Aggregation</i>	Croissance des îlots isolés ; formation d'un réseau macroscopique continu (<i>percolation</i>). <i>Mécanisme</i> : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin .le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur surface.		10-14nm
<i>croissance</i>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température de fusion du matériau à déposer.		>20

L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient continue, varie essentiellement suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface.

I.1.2. Méthodes d'élaboration des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en général classées en deux grandes familles: (i) les méthodes physiques, et (ii) les méthodes chimiques.

Parmi les méthodes physiques, les plus connues sont la pulvérisation sous toutes ses formes [2, 5, 6,7]: l'évaporation par effet joule [8-10], l'évaporation par faisceau d'électrons [11], et l'ablation laser [12,13].

Tandis que, les méthodes chimiques sont utilisées dans deux types de dépôts: en phase vapeur [2,12,14] (la technique pulvérisation chimique réactive (spray) [2,15,16]) ou en solution (le procédé Sol-Gel [17,18], l'électrodéposition [19]).

La **figure I.2**, résume le classement de ces méthodes. Un des avantages de ces techniques est qu'on peut optimiser au mieux l'utilisation de la matière première [20].

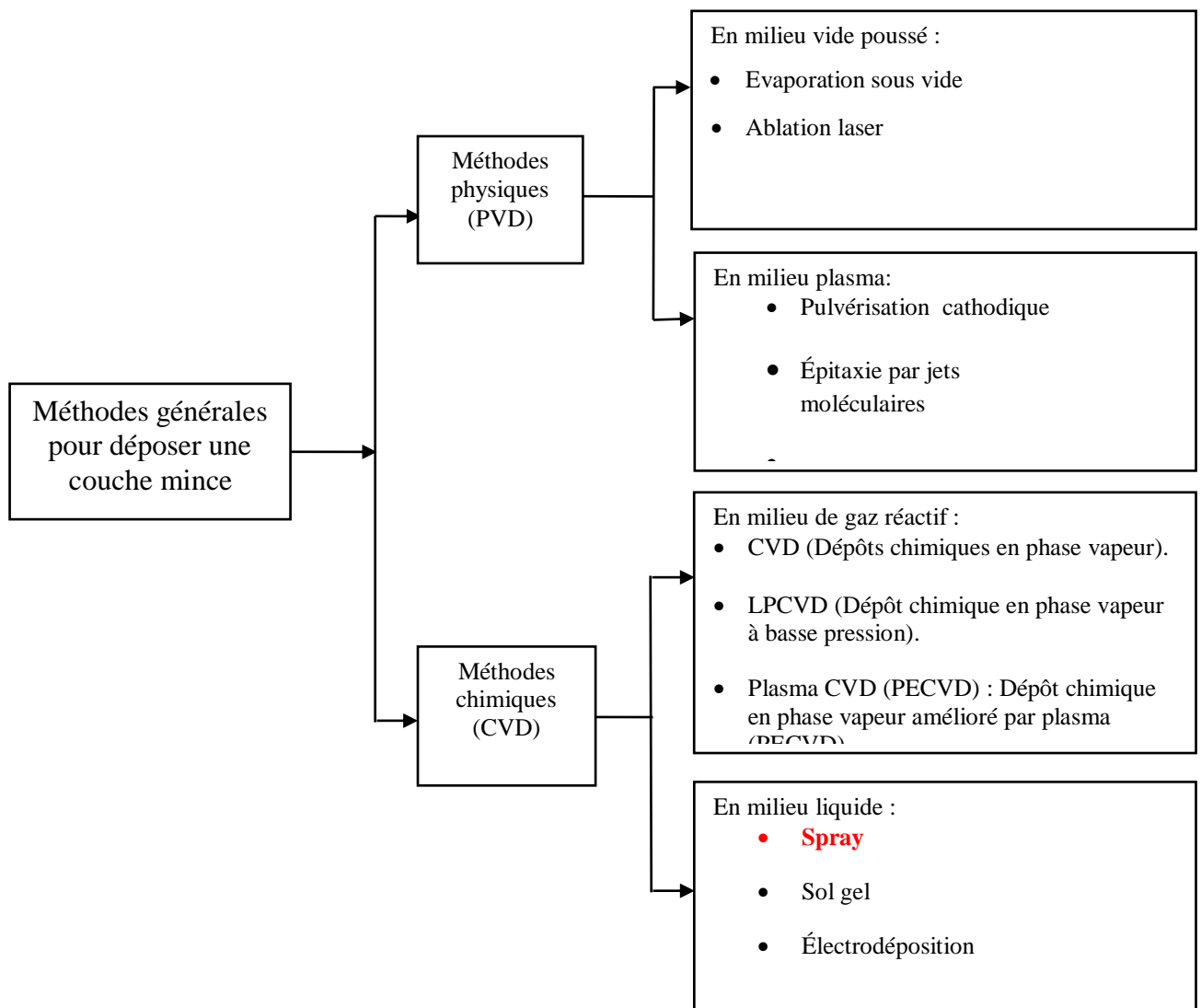


Figure I.2: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces [21].

I.1.2.1. Méthodes physiques de dépôt

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD [22].

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [23].

Dans la partie suivante nous exposerons de façon générale le principe de quelques méthodes de dépôt utilisées actuellement.

I.1.2.1.1. L'évaporation sous vide

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons [24].

L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont:

- la dissociation des oxydes,
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact,
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer,
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ. L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. Différentes couches minces ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [25].

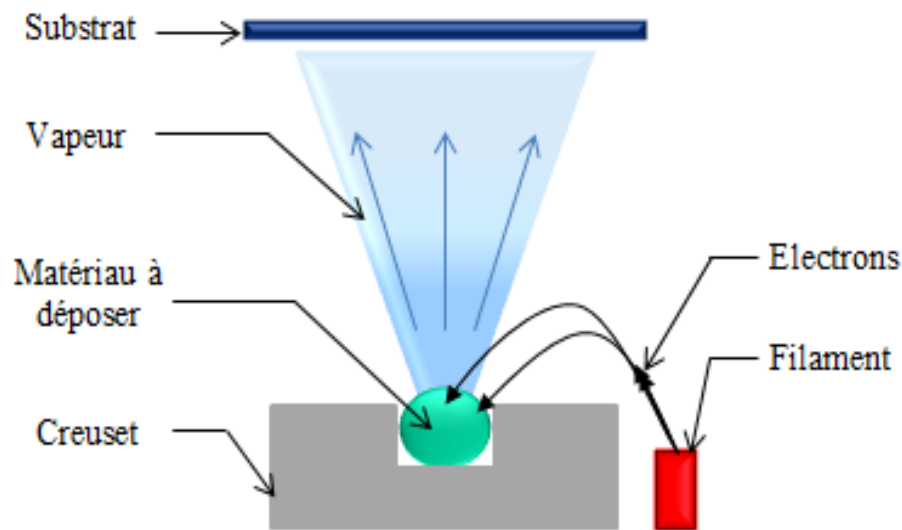


Figure I.3 : Schéma de principe de l'évaporation au canon à électrons [26].

I.1.2.1.2. Ablation laser : (Pulse Laser Déposition PLD)

Principe :

par rapport à la plupart des autres techniques. La déposition de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente .

Le principe de ce dépôt, représenté sur la **figure I.4** est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt des couches minces de SnO₂ par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [27].

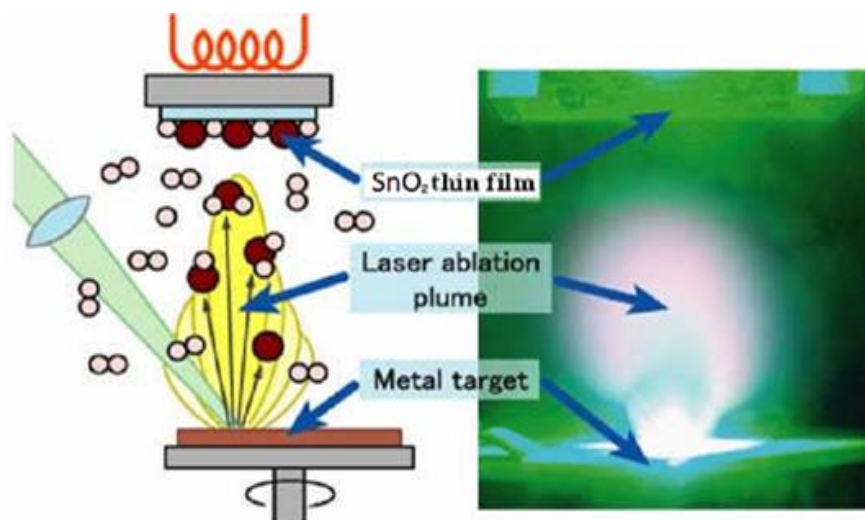


Figure I.4: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [28].

La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de SnO₂ sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [29]. Matsubara *et al.* [30] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de SnO₂. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures.

Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [31]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. « Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique ».

I.1.2.1.3. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [32,33]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [34].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [35].

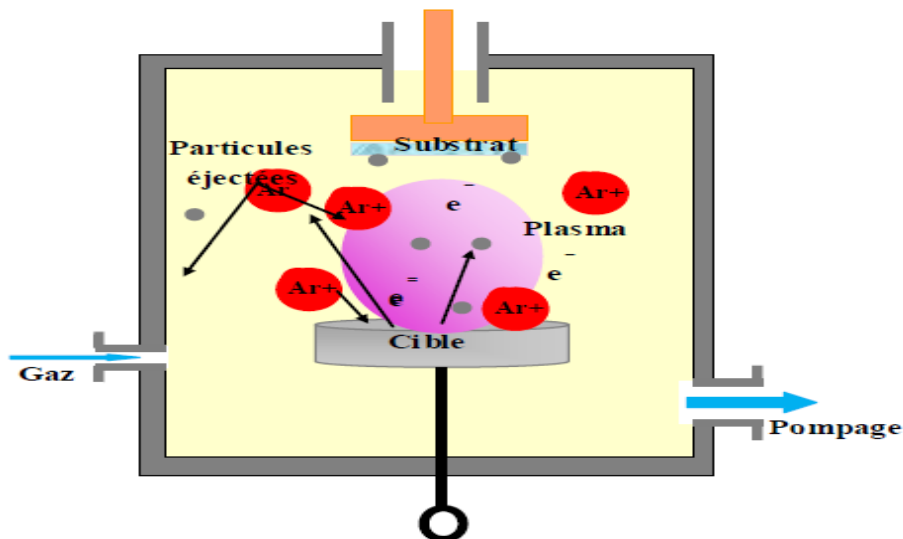


Figure I.5: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [36].

I.1.2.1.4. Épitaxie par jet moléculaire (MBE)

« Épitaxie » a une étymologie grecque qui associe les mots "épi" qui signifie « par-dessus » et "taxis" qui signifie ordre.

La croissance par épitaxie est définie comme le dépôt d'un cristal dont l'orientation est fixée par un substrat. C'est une étape technologique consistant à faire croître une couche mince sur un substrat, par un apport d'éléments qui vont la constituer.

Lorsque les natures du substrat et du dépôt sont :

- identiques, on parle d'homo-épitaxie (exemple : croissance de diamant sur un substrat de diamant) ;
- différents, on parle d'hétéro-épitaxie (exemple : croissance de diamant sur un substrat de silicium) [37].

Cette technique consiste à envoyer des molécules à surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de *Knudsen*) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte substrat. Par le contrôle cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat; on peut ainsi réaliser, couche par couche, des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est donc très couteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée [38].

Ce système ultravide, 10^{-10} Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations *in-situ* dont les principes nécessitent un vide poussé: diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc. on peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallisation du cristal en cours de croissance.

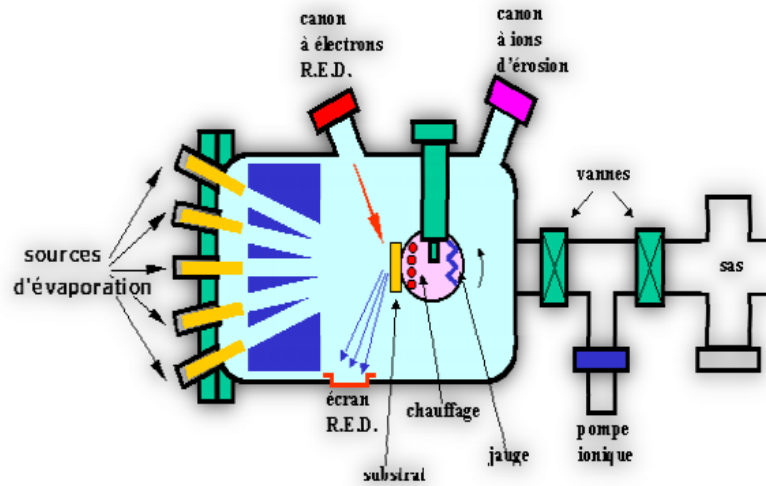


Figure I.6: Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire [39].

I.1.2.2. Les méthodes chimique

I.1.2.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats (figure. I.7).

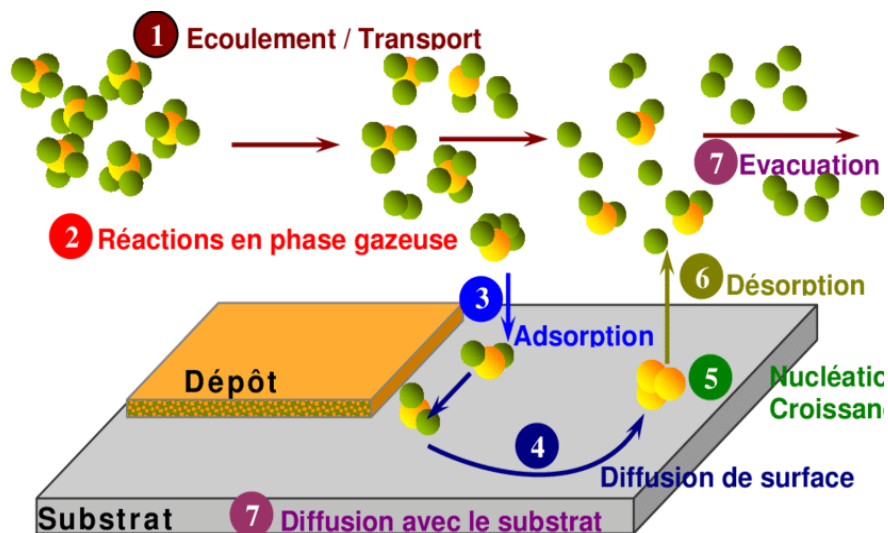


Figure I.7 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD [40].

La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont [9]:

- la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition); c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).
- l'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones – le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.
- également l'utilisation de composés inorganiques.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

- a- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.
- b- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

La technique CVD permet le dépôt de métaux, borures, oxydes, nitrures, siliciures.

Cette technique est utilisée également pour l'obtention de films minces de matériaux : conducteurs, semi-conducteurs ou magnétiques. Le choix des matériaux à déposer est immense, les dépôts multicouches sont possibles, La qualité des dépôts obtenus est bonne, la pièce revêtue peut être de géométrie variable ou complexe. Cependant, elle nécessite des températures élevées (1000 °C) qui peuvent déformer les pièces. Par le CVD assisté par un plasma, par cette méthode les molécules du gaz précurseur sont fragmentées en appliquant une décharge électrique ce qui par conséquent réduit la température de substrat qui ne dépasse pas 500°C. Cependant ce procédé reste onéreux [9].

I.1.2.2.2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD)

I.1.2.2.1.1. Méthode Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse des matériaux semi-conducteurs et céramiques à l'état solide sous forme de couche minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées : les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates,

chlorures,...) et les métal-organique (alcoxydes, acétates,...). Lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimique qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont le 'spin-coating' et le dip-coating (**figure I.8**) [41].

Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant) [42].

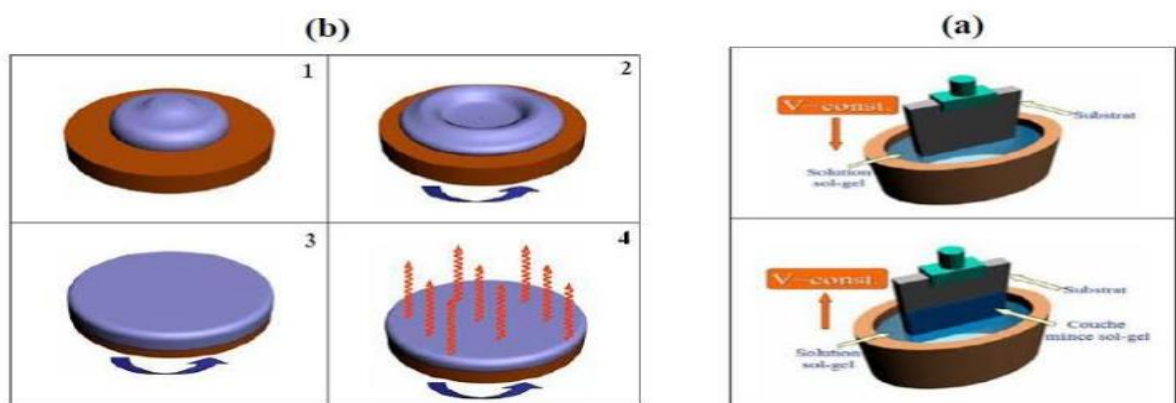


Figure I.8 : Schéma représentant le principe de sol-gel ; a) du trempage (dip-coating) b) de la centrifugation (spin-coating) pour la préparation de film mince [43].

Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédon du liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel tout comme pour coating [43].

I.1.2.1.2. Électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique consiste à déposer une couche minces sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé (0 et 200 μA pour une tension variant de -10 V à $+10\text{ V}$), soit à potentiel imposé [22,44,45]. Les dépôts ont été réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle de la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus, le dépôt se fait à basse

température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [22,45].

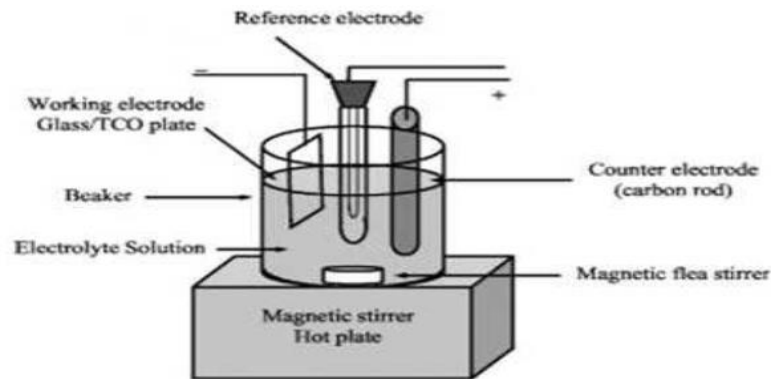


Figure I.9: Dispositif expérimental de dépôt par électrodéposition [46].

I.1.2.2.1.3. Dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [47].

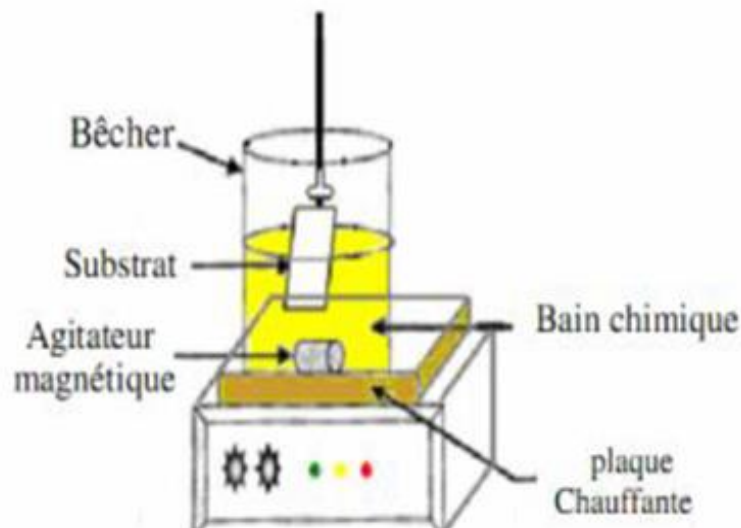


Figure I.10: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [48].

I.1.2.2.1.4. Spray pyrolyse

Définition :

«Spray pyrolyse» est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse.

- "**spray**" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

- "**pyrolyse**" on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est : " la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [49].

➤ **Pulvérisation:**

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- **La pulvérisation pneumatique:**

La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.

- **La pulvérisation ultrasonore :**

L'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geysier dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geysier s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol [50].

➤ **La pyrolyse:**

En fonction de la température du substrat, *Spitz et Viguié* ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (**tableau I.2 et figure I.11**) [50,51].

Tableau I.2: Présentation des différents processus Spray [50,51].

<i>Processus</i>	<p><i>Processus I</i> : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses (<1 μm). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.</p>
	<p><i>Processus II</i> : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.</p>
	<p><i>Processus III</i> : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.</p>
	<p><i>Processus IV</i> : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et/ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD).</p>

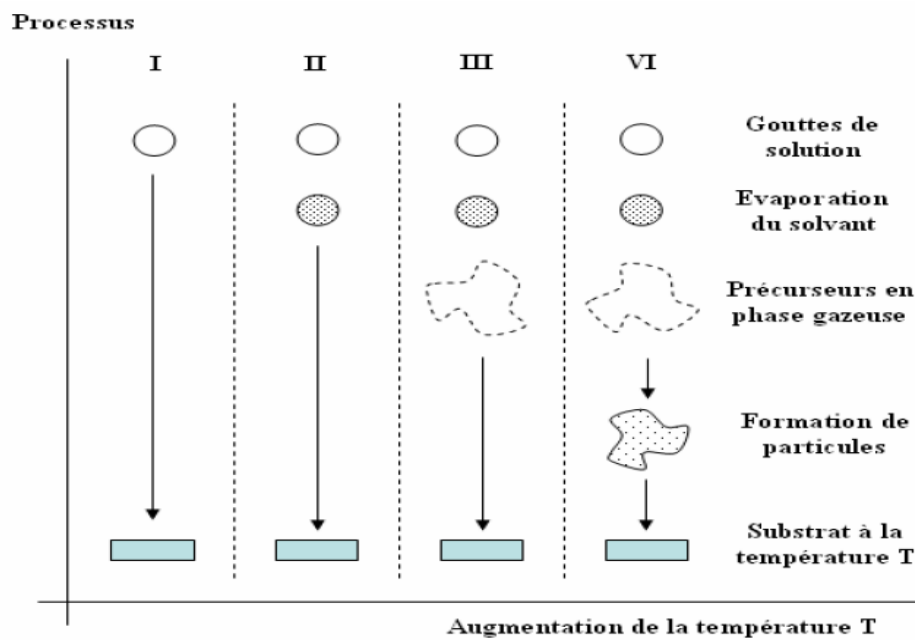


Figure I.11: Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt [21].

➤ **Principe général du procédé spray (pulvérisation) :**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [52,53]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans un enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide, environ, de 50 torrs [54].

La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumée comme suit :

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

• **Solution de départ (source) :**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ). Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates de zinc qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [55].

L'alcool (méthanol) et l'eau distillée employés comme dissolvants [56]. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, il faut ajouter une petite quantité d'acide (par exemple :

nitrique). La concentration de la solution généralement peut être variée de 0,01 à quelque mol/l [57]. Dans le littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [58].

- **Génération des gouttelettes (transport)**

L'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [59]. Concernant l'atomiseur (bec), dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse [60], par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique [61], par gravitation,... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduit de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [62].

- **Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans la condition expérimentale appropriée, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [63].

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Notre choix a été motivé au regard de nombreux avantages parmi lesquels nous citons: [64, 65, 66,67] :

- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de haute et bonne qualité.
- ✓ Une excellente adhérence.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- ✓ Elle est industrialisable.
- ✓ On peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.
- ✓ Elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi-totalité des méthodes des dépôts de couche mince.

Ce sont tous ces avantages qui nous ont motivés à sélectionner ce procédé d'élaboration pour réaliser notre travail. Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que la nature de précurseur, la nature de solvant, la concentration de la solution, la nature du substrat, la température de dépôt, la distance bec-substrat, le débit de pulvérisation,...etc. [1, 12, 65,68].

I.2. Les oxydes transparents conducteurs

Les oxydes qui sont à la fois transparents et semi-conducteurs avec une grande conductivité électrique (TCO: *Transparent Conductive Oxide*) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : la conduction électrique et la transmittance dans le domaine visible de la lumière.

La découverte des TCO remonte au début du XX^{ème} siècle, quand *Büdeker* [69] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) obtenues par pulvérisation à partir d'une oxydation thermique des couches de Cadmium ont les propriétés de transparence

et de conduction. Cette observation a donné naissance à un nouveau thème de recherche qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont ensuite apparus. Citons en particulier: In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, ZnO , $\text{ZnO}:\text{Al}$, Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , CdInO_x , ...etc. L'obtention de tels matériaux est guidée par le choix d'un bon compromis entre transparence dans le visible, une grande réflexion dans l'infrarouge, une bonne conductivité électrique [69], et de faibles densités de porteurs intrinsèques jusqu'aux hautes températures (1000 °C). Ceci constitue un enjeu industriel important [69].

Les propriétés physiques d'un TCO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. On les trouve parmi les composés II-VI. Un bon TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'Infrarouge. Les TCO les plus connus sont les oxydes de zinc, de cadmium, d'étain, d'indium et de gallium [70].

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité Q, mais, pour chaque matériau on utilise dans le domaine correspondant d'autres paramètres, tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental en ce qui concerne l'injection des porteurs). Tous ces paramètres jouent un rôle clé dans le choix des TCO [69].

Les oxydes ont cependant une limite supérieure, de conductivité (σ) et de transmission(T), déterminée par la théorie du transport des électrons dans un métal [70].

$$\frac{\sigma}{T} = 4 \pi^2 \varepsilon_0 c^3 n (m^* \mu)^2 \lambda^{-2} e^{-2} \quad (\text{I.1})$$

Où ' ε_0 ' est la permittivité du vide, ' c ' la vitesse de la lumière, ' n ' l'indice de réfraction du film, ' m^* ' la masse effective des électrons de conduction, ' μ ' leur mobilité de Hall, ' λ ' la longueur d'onde et ' e ' la charge électronique.

Puisque les TCO ont des indices proches de 2 dans le visible, le meilleur TCO présentera le plus grand produit de mobilité et de masse effective. Par ailleurs dans de nombreuses applications et, en particulier, dans les systèmes d'affichage, il est souhaitable et nécessaire que le film ait une épaisseur minimale afin de conserver une surface aussi lisse que possible. Le paramètre important devient alors la conductivité, c'est à dire le produit de la mobilité par la concentration de porteurs. Cependant en accroissant le nombre de dopants, ces derniers se comportent alors comme des défauts neutres qui limitent la mobilité [70].

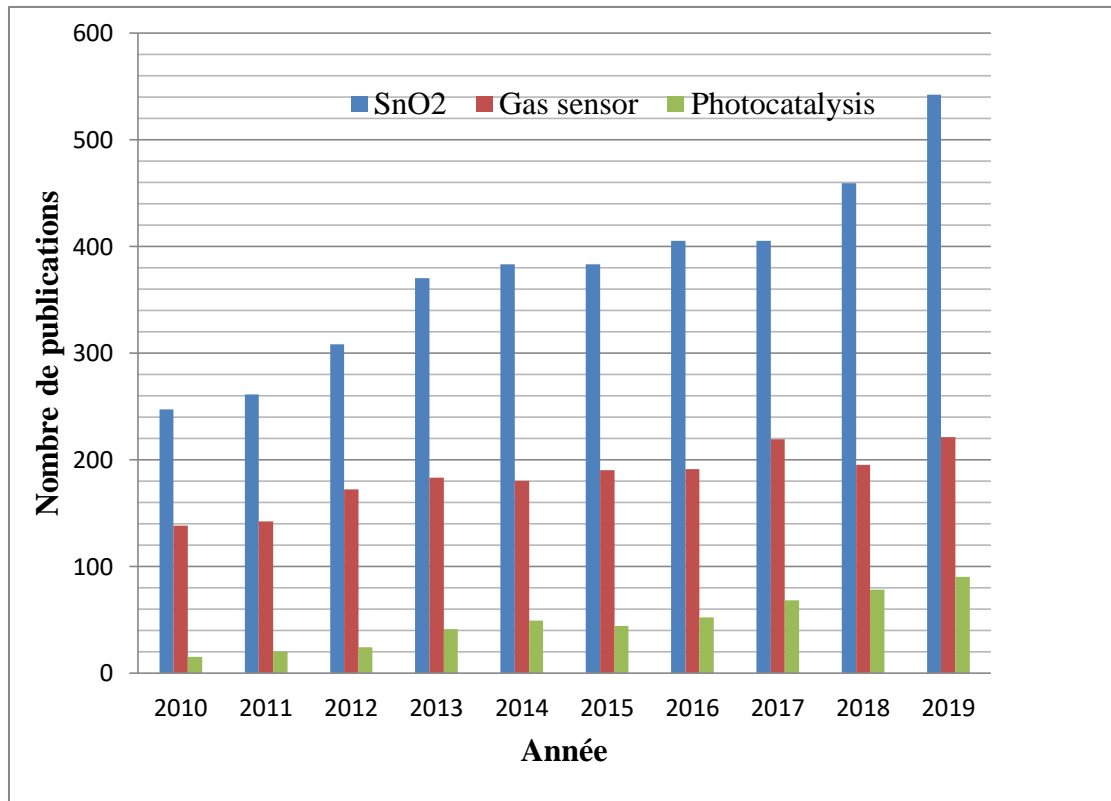


Figure I.12: Nombre de publications concernant le SnO₂ et ses applications: Capteur de gaz et photocatalytiques (source Science Directe).

La **figure I.12** montre l'évolution des publications concernant l'oxyde d'étain depuis les années 2010 jusqu'en 2019 [71]. Cet oxyde métallique c'est les plus étudiés car ils possèdent des propriétés optiques et électriques intéressantes.

I.2.1. Définition des TCOs

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : conducteur, isolant et semi-conducteur (**figure I.13**). Dans le conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant ainsi la libre circulation des électrons, Le semi-conducteur, quant à lui, une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans la BC. Pour un gap supérieur à 4 eV, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide [72].

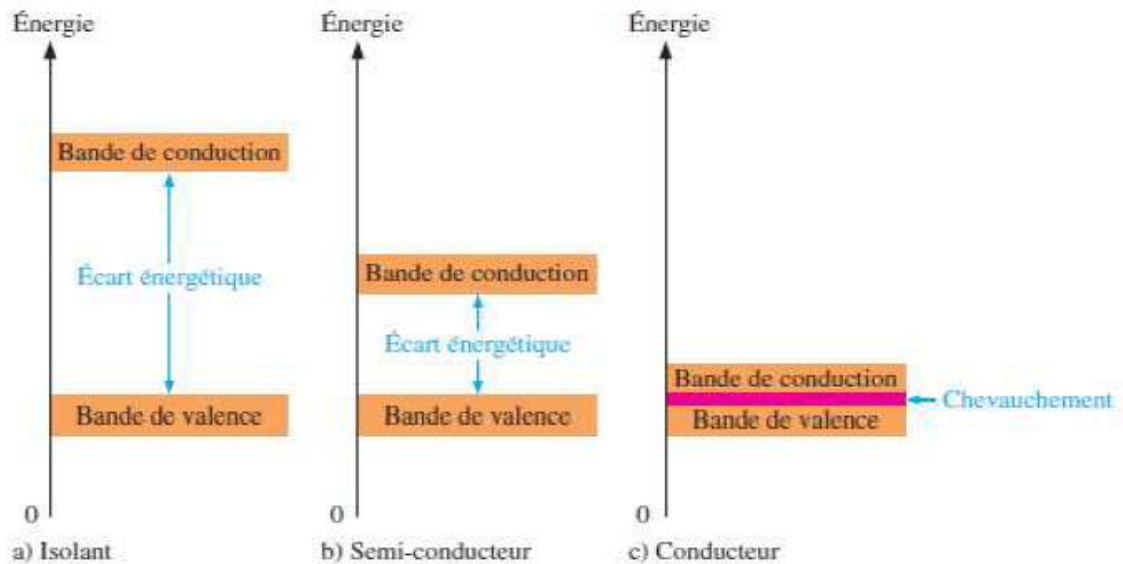


Figure I.13: Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux [73].

Un matériau, avec une transparence optique dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs, tels que les métaux, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dans la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, *i.e.* sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible [74].

I.2.2. Oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

I.2.2.1. Les TCOs intrinsèques

Les TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. la conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement à la non stœchiométrie de ces matériaux sous forme de couches minces dans lesquelles appariassent des lacunes d'oxygène lors de leur synthèse.

Ces lacunes augmentent la conduction du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCOs non dopés [75].

I.2.2.2. Dopage des TCO

Afin d'améliorer la conductivité de matériau, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Par conséquent le dopage est un autre moyen qui permet de modifier la conductivité de l'oxyde. On remplace, lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers. Afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il est nécessaire que le rayon ionique de l'atome introduit soit aussi proche que possible de celui de l'atome substitué. Le premier dopage TCO type n est réalisé en 1947 par *J.M. Mochel* [76], qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb).

Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCO dopés.

I.2.2.1.1. Dopage type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme: le Fluor (F) [77-81], l'Antimoine (Sb) [82-85], le Niobium (Nb) [86], le Tantale (Ta)[87], ainsi que par certains métaux comme: le Cuivre (Cu) [88], le Fer (Fe) [89, 90], le Cobalt (Co) [91] et le Nickel (Ni) [92, 93].

I.2.2.1.2. Dopage type p

Le dopage des TCO de **type p** ne possède pas des propriétés électriques et optiques assez performantes pour être utilisés au sein de composes actifs industrialisables. Ces dernières années le dopage **type p** fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène [94], par l'aluminium-azote Al-N [94, 95] et par l'azote N [96].

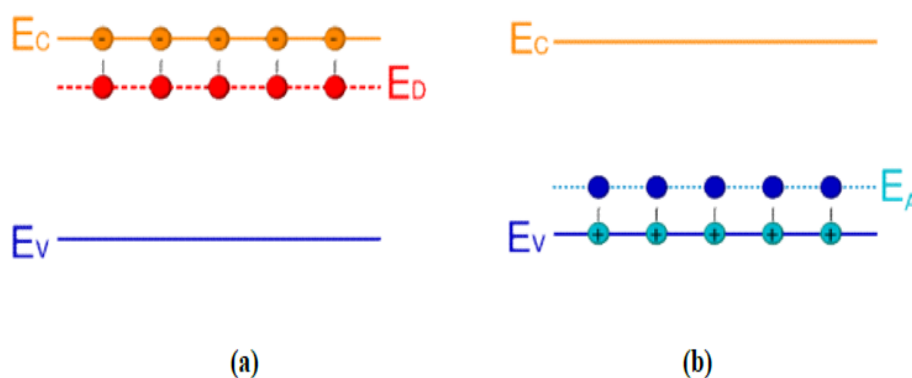
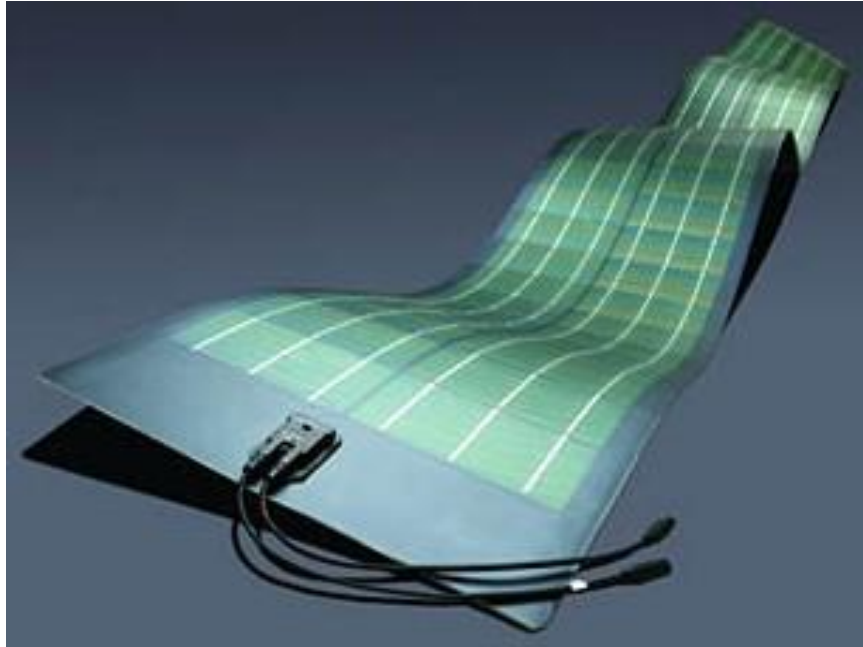


Figure I.14: représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p [21].

Chapitre II

Etude bibliographique

sur SnO₂



II.1. Le dioxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » SnO₂ se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale de couleur variable entre le jaunâtre et le noir. Son nom issu du grec *kassiteros*, "étain" lui a été attribué par le minéralogiste français *Beudant* en 1832. Cependant, la cassitérite dure et lourde est connue depuis plus de 5000 ans. Le dioxyde d'étain SnO₂ est relativement réfractaire et fond à 1620 °C [1].

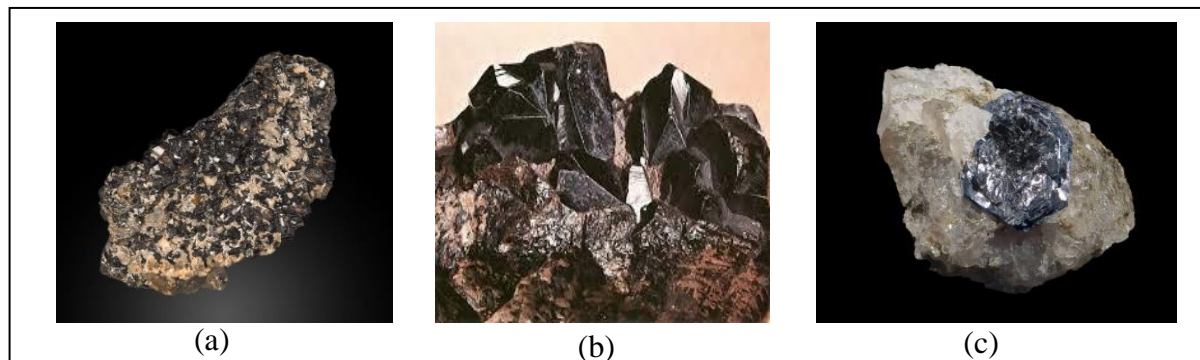


Figure II.1: Espèces minérales formée dioxyde d'étain: (a) cassitérite minérale; (b), (c) étain.

II.2. Les propriétés de SnO₂

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type-n à large bande interdite, le **tableau II.1** résume quelques propriétés physiques de ce matériau :

Tableau II.1: Quelques propriétés physico-chimiques du SnO₂ [2,3].

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétraгонаl
Poids moléculaire	150.69g/mol
Aspect	Solide cristallin
couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)
Température de Debye	760°C
Résistivité à l'état pur	3.10 ⁸ Ω.cm
Indice de réfraction	2,093

II.2.1. Structure cristalline

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [4] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P4/mnm[5]. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn^{4+} , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O^{2-} , tandis que chaque O^{2-} est entouré par trois Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en (figure II.2).

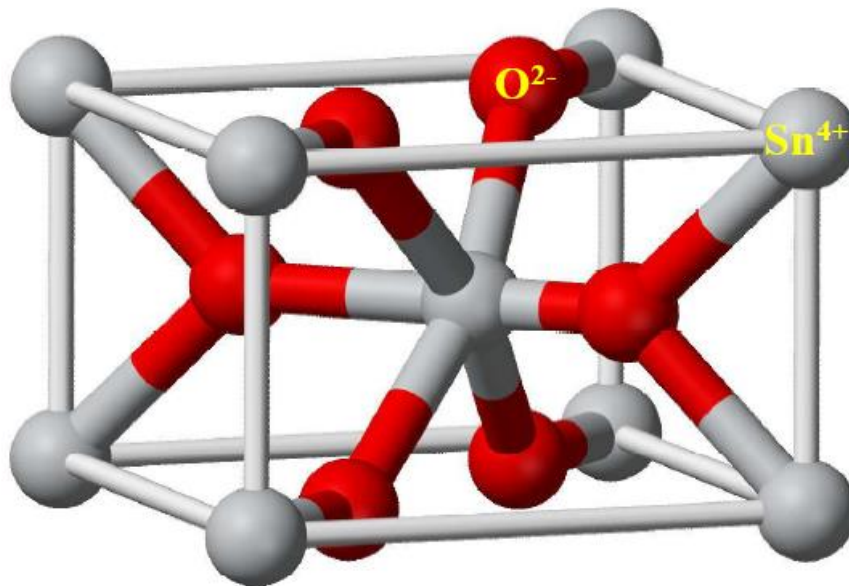


Figure II.2: maille élémentaire du réseau du dioxyde d'étain [5].

Très majoritairement, lors de la synthèse de SnO₂ on trouve la structure rutile. D'autres phases existent, mais résultent de la déformation de la structure rutile à haute pression. Des études ont montré que SnO₂ subit des transitions de phase en fonction de la pression appliquée au système (figure II.3) [6].

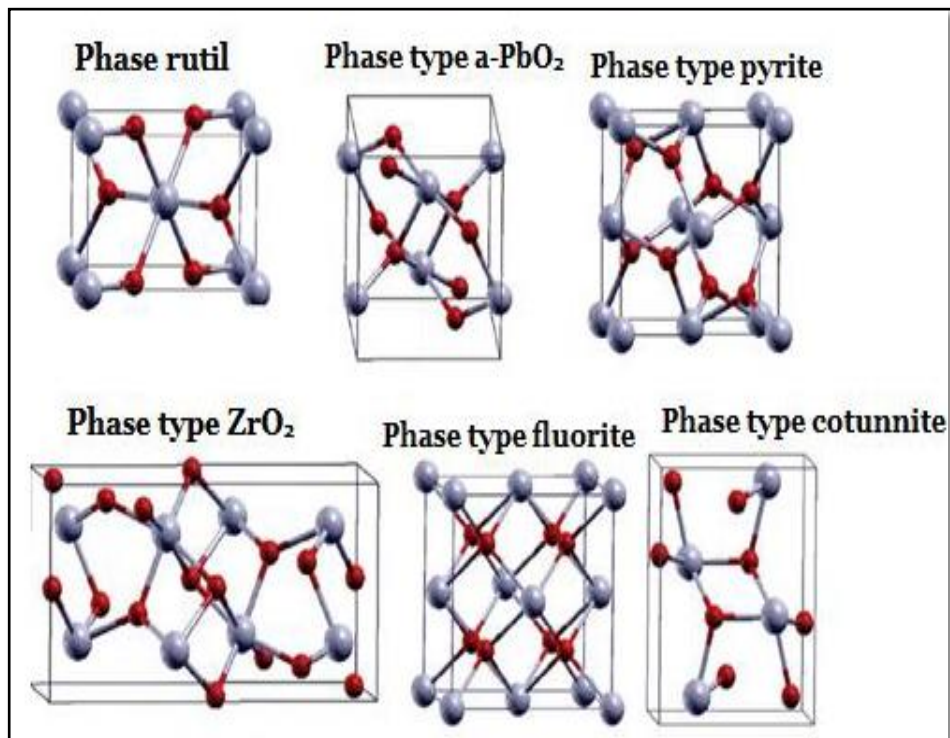


Figure II.3: Structures cristallographiques de différentes phases de SnO₂ [6].

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [7, 8] la plupart des auteurs signale une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation [9] et (101) mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration et autres paramètres tel que les méthodes d'élaboration le taux de dopage [10]. Ainsi, comme il a été constaté que pour des températures inférieures à 375°C, les films déposés sont amorphes [11,12]. Une étude couvrant une gamme de température de 400 à 500°C a montré que les films déposés sont poly cristallines et changent de direction en fonction de la température de substrat sur lequel les couches minces sont élaborées [13].

II.2.2. Structure électronique

Sous sa forme stœchiométrique, SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de 3,6 – 4,2 eV [14 ,15]. La structure de bandes est caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O_{2p}).



- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement Sn_{5s}, Sn_{5p}), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas.



Sur le diagramme correspondant au SnO₂ (**figure II.4**), on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le cristal. Le plus haut niveau de la bande de valence est un état p de l'oxygène et le plus bas niveau de la bande de conduction est un état s de l'étain [16].

Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons [17].

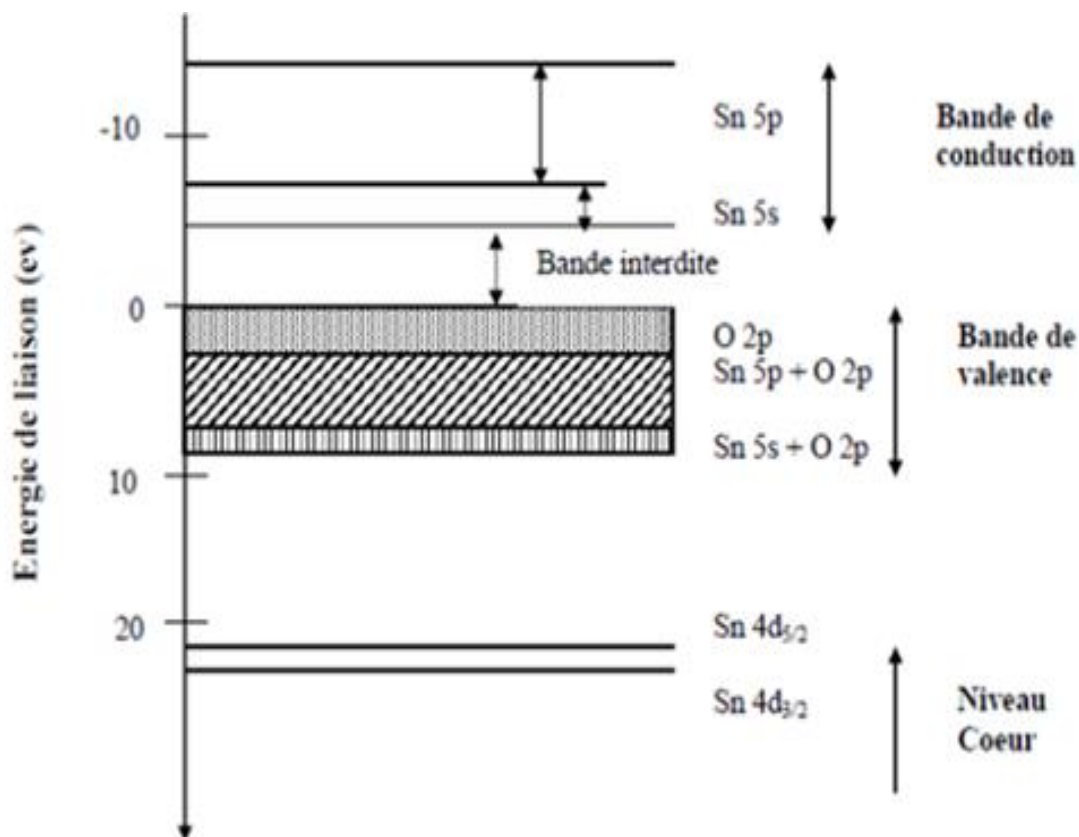


Figure II.4: Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂ [16].

Dans la gamme de température 200-1350°C, *Mizusaki et al.* ont mis en évidence l'existence dans SnO₂ d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique.

La densité de lacunes, définie par x dans SnO_{2-x}, dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10⁻³ et 10⁻² % at. [17].

II.2.3. Propriétés Optiques

Le dioxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission [18].

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain sont fortement liées aux propriétés électriques de l'oxyde et peuvent être interprétées à partir du modèle de bande suite à l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap) [19].

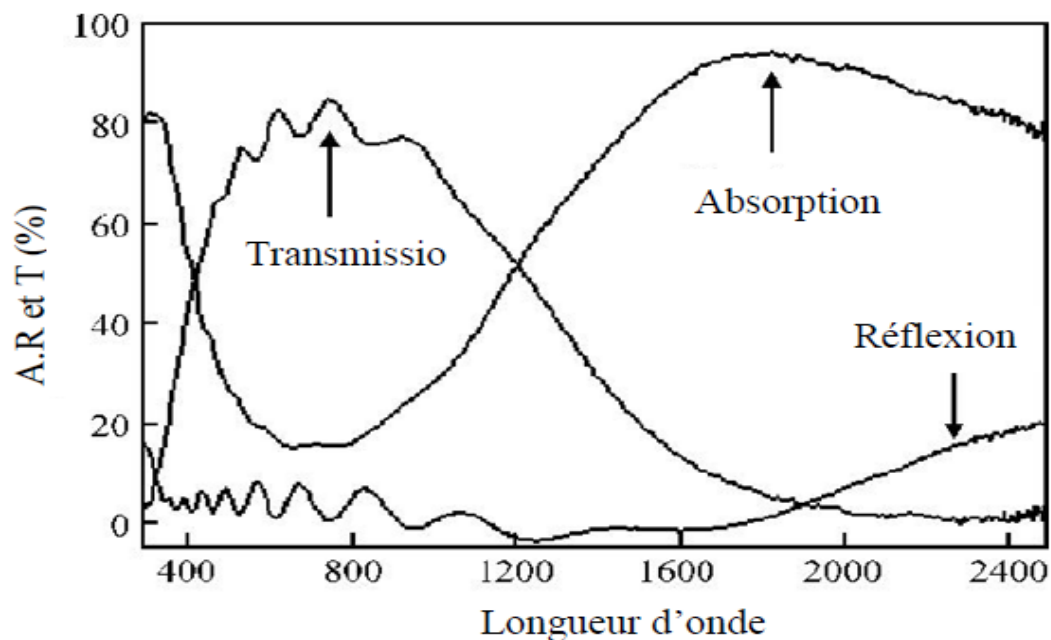


Figure II.5: Transmittance, réflectance et absorbance du SnO₂ d'après [20].

L'étude de la courbe de transmission, dans le domaine de l'UV-Visible, d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde permet de définir trois paramètres importants : l'indice de réfraction du film, l'épaisseur et l'énergie de gap. L'énergie de gap peut être

déduite en traçant par exemple $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (voir **figure II.6**) et sa valeur s'obtient au point d'intersection de la droite avec l'axe (énergie) [18].

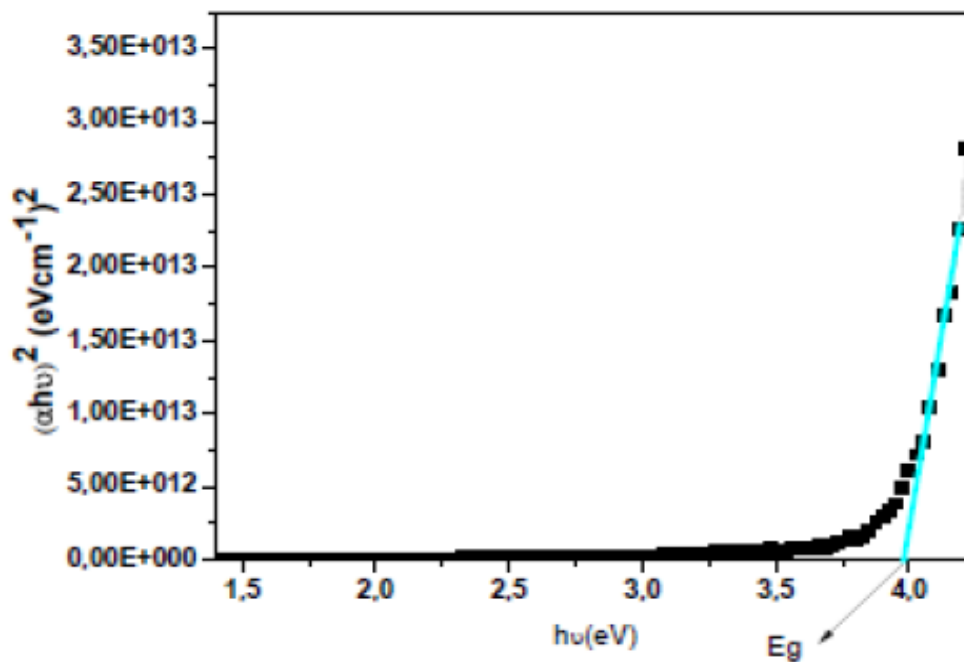


Figure II.6: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ ou l'énergie de gap des films SnO₂ recuite à 600°C pendant 1h [21].

II.2.4. Propriétés électriques

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

- Méthode de quatre pointes ;
- Effet hall.

Le dioxyde d'étain SnO₂ pur, est un matériau semi-conducteur avec un gap $\sim > 3.6$ eV. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO₂ stœchiométrique) mais une fois il est loin de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique) ce cas est appelé dopage intrinsèque c'est les vacances d'oxygène qui génèrent des électrons dans la bande de conduction. Aussi le dopage est réalisé en introduisant des atomes des colonnes différentes de II-VI et qui ont environ les mêmes rayons ioniques que les ions d'étain Sn⁺⁴ (0,071nm) ou l'ion oxygène (0,140 nm).

L'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau de SnO₂ se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que soient les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence différente a pour conséquence

l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome de dopant. La résistivité de ce semi-conducteur de type *n*, ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmente suite aux dopages. Aussi l'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que les atomes O laissant la structure pratiquement identique en participant à une augmentation des électrons libres comme le cas du Fluore [22]. Il est très intéressant de dire que les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et poly-cristallin sont différentes. Les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO₂ déposées ont une structure poly-cristalline ont un mécanisme de conduction plus complexe.

Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par *Robertson* [23]. La structure de bandes de SnO₂ pur est représentée sur la **figure II.7**.

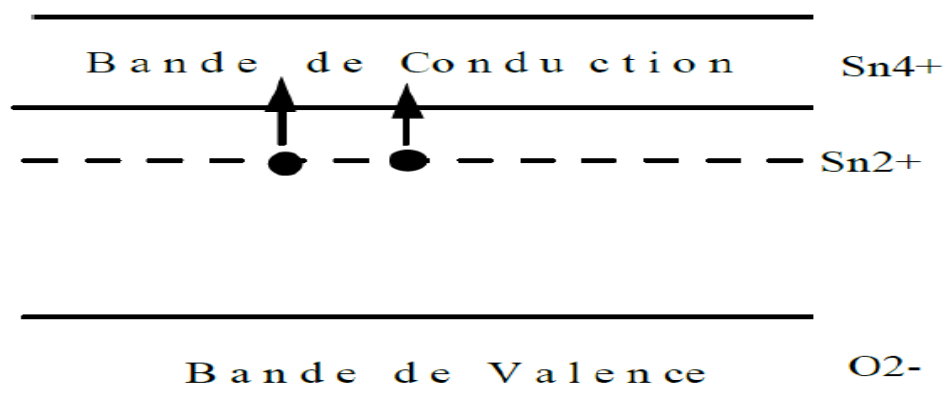


Figure II.7: Structure de bandes de SnO₂ pur [19].

II.2.5. Propriétés générales

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. *Gordon* a étudié les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [24].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces

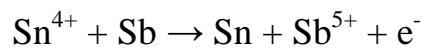
facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCO, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée.

Les TCO doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. *Haacke* [25] a défini un rapport entre le coefficient de transmission T et la résistance surfacique R_s , appelé la figure de mérite et notée Φ_{TC} s'exprimant en Ω^{-1} d'après la relation (II.1). Cette figure de mérite permet une comparaison entre différents TCO.

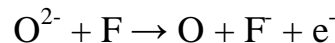
$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{II.1})$$

II.3. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain

L'influence du dopage ne se limite pas aux propriétés structurales des couches minces de SnO₂. Il peut engendrer une variation de la taille de grains, cette variation structurale provoque des modifications de propriétés électriques. Alors que le dopage améliore aussi les propriétés électriques et optiques des couches SnO₂, par du nombre de joints de grains qui engendre une augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Donc le dopage peut modifier de façon très importante, selon le dopant et le taux de dopage, la conductivité du matériau [26]. Les éléments utilisés pour le dopage sont principalement Sb [27] et F [28]. Les ions métalliques utilisés pour le dopage doivent être introduit avec une valence appropriée puisqu'ils remplacent les atomes d'étain, de valence IV. Ce type de dopage peut se faire, en substituant sur les sites Sn par l'antimoine Sb élément de groupe V:



Par substitution de l'oxygène par le fluor F élément du groupe VII.



On a une libération d'un électron de la bande de valence qui passe dans la bande de conduction.

Le dopage par l'antimoine se fait en introduisant des ions Sb⁵⁺ qui agissent comme des donneurs. Dans un second temps, lorsque la concentration d'atomes dopants atteint une certaine quantité, les ions Sb³⁺ remplacent les ions Sb⁵⁺. L'introduction des ions Sb³⁺ génère un niveau accepteur qui compense les donneurs et augmente la résistivité.

Le dopage par le Fer a été étudié comme application du capteur de gaz par la détection du méthane et du butane à une température de 350°C selon *Chakraborty et al* [29].

Les films de SnO₂ dopé au Fluor [28], l'Indium [30] ou l'antimoine, présentent une faible résistivité électrique et une forte transmission optique.

La **figure II.8**, montre l'effet du dopage à l'antimoine sur la résistivité électrique des films SnO₂ [31]. Les films SnO₂:Sb, montre une résistivité plus faible que celle des films SnO₂ [32].

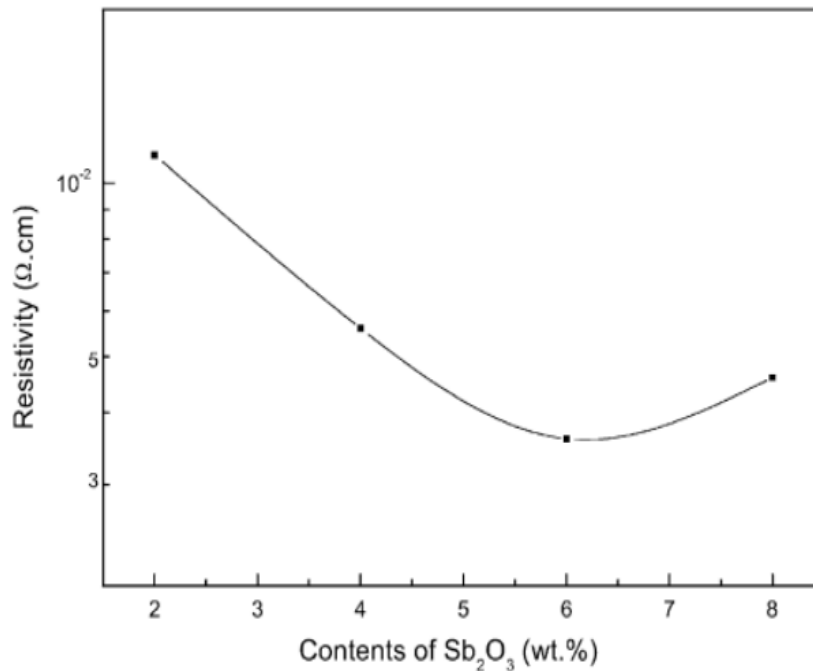


Figure II.8: Résistivité des films SnO₂:Sb en fonction du contenu Sb₂O₃ [31].

Le SnO₂ dopé à l'antimoine (SnO₂:Sb) est connu comme un matériau conducteur transparent, et un meilleur candidat pour les électrodes transparentes, il substitue l'ITO. Souvent on préfère doper le SnO₂ par le niobium (Nb), qui a le même rayon atomique que l'étain et agit comme un atome donneur dans SnO₂ au lieu de l'antimoine (Sb) à cause de la toxicité de ce dernier. *Kikuchi et al.* [33] montrent que les couches SnO₂:Nb, recuit sous air et sous azote présentent une faible résistivité électrique avec une forte transmission optique.

Un dopage à l'aluminium SnO₂:Al, montre une forte transmission dans le spectre visible (**figure II.9**). Une augmentation du gap optique [34]. *Elangovan et al.* [27] en étudiant les propriétés optiques et électriques des films (SnO₂:F) dans ses travaux, montrent que l'incorporation du fluor dans les films d'oxyde d'étain, déposé par spray provoque la diminution de la résistance carrée du film. Chaque anion F substitue un anion O²⁻ dans la matrice, et l'anion O²⁻ substitué, introduit un électron libre au sein de la matrice. L'augmentation de la concentration du fluor, provoque l'augmentation de la transmission optique des films.

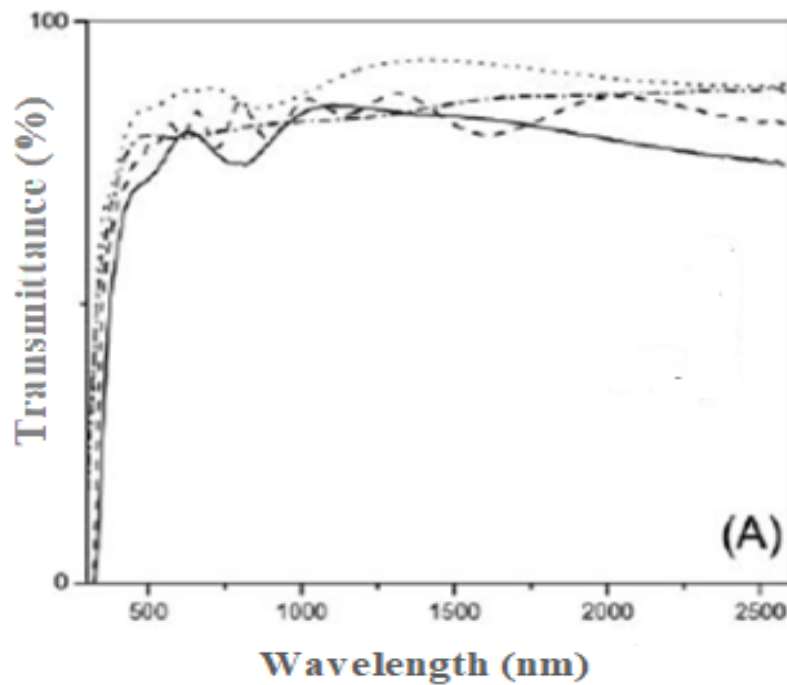


Figure II.9: Spectre de Transmission des films SnO₂:Al. Avec différentes concentration d'Aluminium [34].

Le **tableau II.2**, regroupe quelques propriétés électriques et optiques obtenues avec des différents dopants et selon des techniques d'élaboration et des conditions opératoires diverses.

Tableau II.2 : Valeurs des propriétés optiques et électriques des films SnO₂ suivant différents dopants.

Echantillon	Technique de dépôt	T (%)	E _g (eV)	$\rho(\times 10^{-3}\Omega .cm)$	Réf
SnO ₂ :Nb	Pulvérisation RF	80	7	[33]
SnO ₂ :F	Spray	T>85	4.08-4.55	0.8	[35]
SnO ₂ :In	Sol- gel	80	3.69-3.3.81	50	[30]
SnO ₂ :Mn	Evaporation Thermique	80	2.7-3.4	0.01	[36]
SnO ₂ :Sb	Pulvérisation RF	35-60	3.85-3.95	0.36-2.1	[37]

II.4. Applications du SnO₂

Le dioxyde d'étain est un conducteur transparent largement industrialisé, grâce à l'importance de ces propriétés physiques électriques et optiques: La faible résistivité

électrique ainsi que la grande transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n et la forte réflectivité dans la région infrarouge, permettent un grand nombre d'applications sous forme des poudres ou couches mince, du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications : cellules photovoltaïques, domaine électroniques et optiques, notamment, dans la conception nanocristallines à base de colorant.

Le dioxyde d'étain est sans doute le plus utilisé de ces oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [38].

II.4.1. Capteurs de gaz à semi-conducteurs

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes [39].

Dans un premier temps, la couche est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de dioxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme O^- (espèce la plus stable à haute température) par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

Dans un second temps, les molécules de gaz réducteur, à détecter, réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et faisant varier sa conductivité électrique en fonction du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface.

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation [39].

Un capteur de gaz est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible ou la couche sensible est l'endroit du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique).

Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus (**figure II.10**).

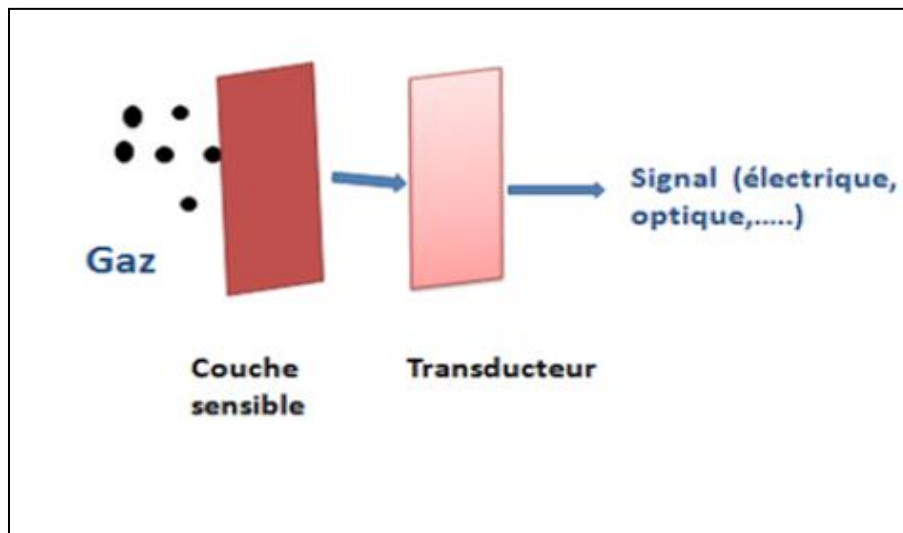


Figure II.10: Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz.

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO₂ est présenté à la **figure II.11** pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [40].

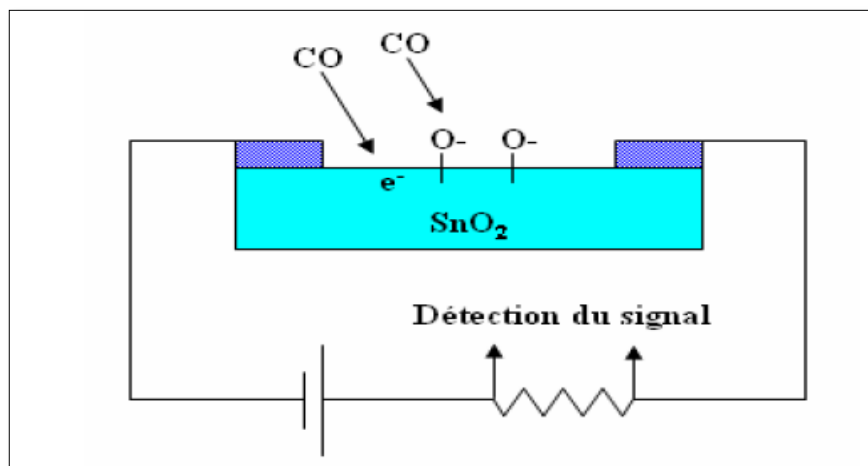


Figure II.11: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂ [21].

II.4.2. Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter

les échanges thermiques avec l'extérieur. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [41].

II.4.3. Piles au lithium

Depuis longtemps un grand intérêt a été donné à SnO₂ pour ses capacités importantes, il a été qualifié depuis 1997 comme remplaçant du graphite potentiel à cause de la haute capacité spécifique, un faible coût. Le lithium est utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique [19].

Aujourd'hui, les batteries lithium-ion sont omniprésentes et prédominent largement dans nos appareils électriques et électroniques mobiles. Cette batterie est constituée de deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide (contenant donc des ions mobiles). Lorsque la batterie est en charge, les ions lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, forçant ainsi une accumulation électrochimique accompagnée d'une différence de potentiel entre les deux électrodes. En situation de décharge, la batterie est connectée à un circuit extérieur, dans lequel un courant électrique - transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit extérieur - apparaît du fait de la différence de potentiel, tandis que les ions lithium retournent à la cathode via l'électrolyte (**figure II.12**). Ce courant électrique induit par la différence de potentiel disparaît avec celle-ci, et un nouveau cycle de chargement de la batterie est alors nécessaire [19].

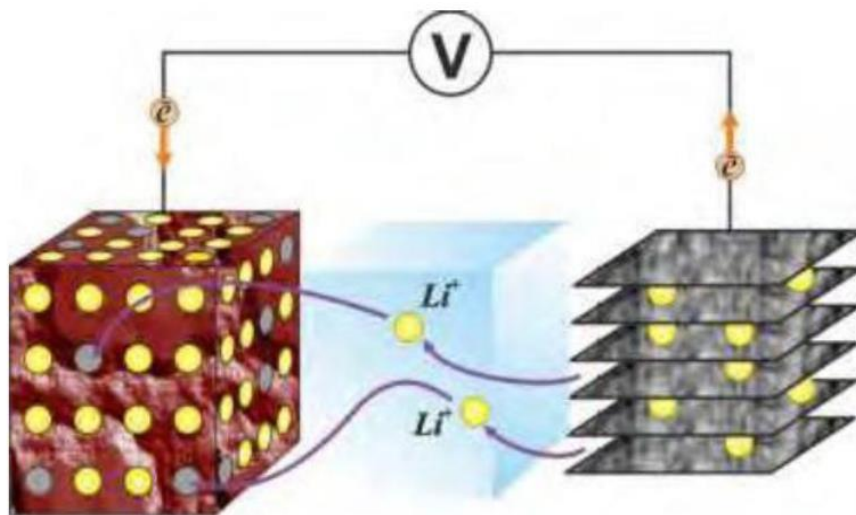


Figure II.12: Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion [42].

Les chercheurs ont travaillé vers l'association du lithium avec l'oxyde d'étain [43,44], sous forme de composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ [45], ou bien sous forme de multicouche Sn/LiO_2 [46], pour améliorer les performances de ces batteries [42,47] en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l'électrode positive, l'électrolyte et sur l'électrode négative).

II.4.4. La photo catalyse

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [48]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C [49]. Enfin, le dioxyde d'étain dope ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NOx (De NOx). *Teraoka et coll.* [50] ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO_2 est actif dans des réactions de NOx par CO en présence d' O_2 à 180°C.

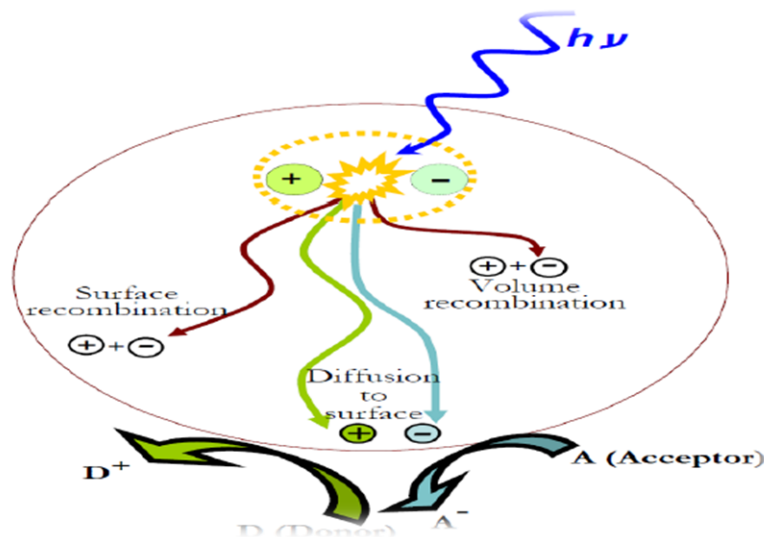


Figure II.13: photo excitation schématique du photocatalysts de semi-conducteur et réactions redox suivantes [51].

II.4.5. Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme une anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. *Kotz* montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na₂SO₄-0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en très faible quantité et sont plus rapidement détruits [18].

II.4.6. Cellules photovoltaïques

La conversion de la lumière en électricité, appelé effet photovoltaïque, a été découverte en 1839 par un physicien français, *Alexandre Edmond Becquerel* qui remarque la création d'un courant électrique lorsque la lumière excite certains matériaux. En 1954, *Chapin, Pearson et Prince* Ces chercheurs américains travaillant pour les laboratoires Bell découvre que les diodes PN au silicium génèrent un potentiel sous éclairage et développer un panneau solaire affichant un rendement de 6 %. A partir de 1980, la commercialisation des cellules photovoltaïques pris son essor avec des rendements qui augmentent régulièrement, celle à base de silicium dépassent les 20% [52].

Une cellule solaire est composé d'une jonction PN l'une ayant un excès de porteurs de charge négative appelé type N, l'autre ayant un déficit d'électrons appelé type P. En présence de lumière les photons interagissent avec leurs atomes, au point d'exciter des électrons qui vont alors se diriger vers une électrode. Ils laissent derrière eux des trous qui se comportent, de manière extrêmement simplifiée, comme des charges positives. Ils sont donc eux aussi récoltés par une électrode, ce qui donne naissance à une différence de potentiel entre les deux bornes de chaque entité électronique (que l'on mesure en volts). Une cellule photovoltaïque produit ainsi du courant électrique continu.

Les oxydes métalliques, constituent dans les cellules solaires une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la transformation des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes pour la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Ces couches doivent posséder une forte transmission optique associée à une forte conductivité électrique.

L'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule, comme couche conductrice, s'il est dopé au fluor ou bien à l'antimoine. L'oxyde d'étain peut aussi être utilisé comme barrière

de protection chimique, car il présente une bonne stabilité chimique ou encore comme couche antireflet. Le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur électrique, le SnO₂ est utilisé comme électrode transparente en remplaçant l'ITO, en raison de son faible coût [53-54]. Il possède une conductivité et une mobilité électronique très élevés, sous irradiation solaire, la création des paires électrons trous est faible à cause de l'absorbance élevée dans le domaine de l'ultraviolet (inférieur à 380nm) et un gap optique de 3,6 eV. Dopé au fluor, le SnO₂ présente une bonne conductivité et une forte transmission (plus de 85 %) dans le visible.

Des couches de dioxyde d'étain non dopées déposées par spray pyrolyse sont utilisées comme couche antireflet, dans une cellule solaire, afin de réduire la réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3% dans une gamme de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [55].

Utilisé en tant que couche métallique dans une cellule de structure MIS métal-isolant semi-conducteur (SnO₂/SiO₂/N-Si), dont le rendement de conversion énergétique obtenu est de 2.28% [56].

Chapitre III

Procédures expérimentale

III.1. Procédés de dépôt des couches minces de SnO₂

III.1.1. Préparation des substrats

Quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est la nature du substrat a une influence considérable sur les propriétés physiques de la couche mince déposée par rapport à celles du même matériau massif. Les propriétés physiques d'une couche mince varient selon que cette dernière est déposée sur un substrat isolant amorphe (structure atomique désordonnée, comme le verre) ou un substrat monocristallin (structure atomique ordonnée, comme un monocristal de silicium). Une couche mince est anisotrope par construction (ses propriétés varient suivant la direction considérée).

Les substrats utilisés sont des lames de verre (*TLC Silicagel 60F254*), découpés par un stylo à pointe en diamant après elles subissent un nettoyage. Ce choix de verre comme substrat de dépôt est à cause du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO₂ ($\alpha_{\text{verre}} = 85.10^{-7} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = 22.10^{-6} \text{K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat. En plus de sa transparence qui s'adapte bien à la caractérisation optique des films dans le domaine visible. Les raisons économiques ne sont pas négligées .

III.1.2. Nettoyage des substrats

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Rinçage à l'eau distillée,
- Lavage à température ambiante sous ultrason dans un bain d'acétone pendant 15 minutes, puis dans un bain de méthanol pendant 15 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat,
- ensuite nettoyage dans un bain d'eau distillée sous ultrason,
- Séchage avec un papier optique.

III.1.3. Préparation de la solution SnO₂

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux, tels que la concentration de la solution et le dopage avec l'antimoine (Sb), sur les propriétés

structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxydes d'étain SnO_2 élaborées par spray pyrolyse.

L'ensemble des réactifs utilisés lors de la synthèse des films SnO_2 sont mentionnés dans le **tableau III.1** suivant:

Tableau III.1: Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces SnO_2 par spray pyrolyse.

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
déchlorure d'étain di hydraté <i>Source de SnO_2</i>	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.99
Méthanol <i>dissolvant</i>	CH_3OH	Aldrich	99
Trichlorure d'antimoine <i>Source de dopant (Sb)</i>	SbCl_3	Aldrich	99.99

La solution apte à subir une transformation spray pyrolyse à SnO_2 a été préparée selon le protocole schématisé ci-dessous (**figure III.1**) :

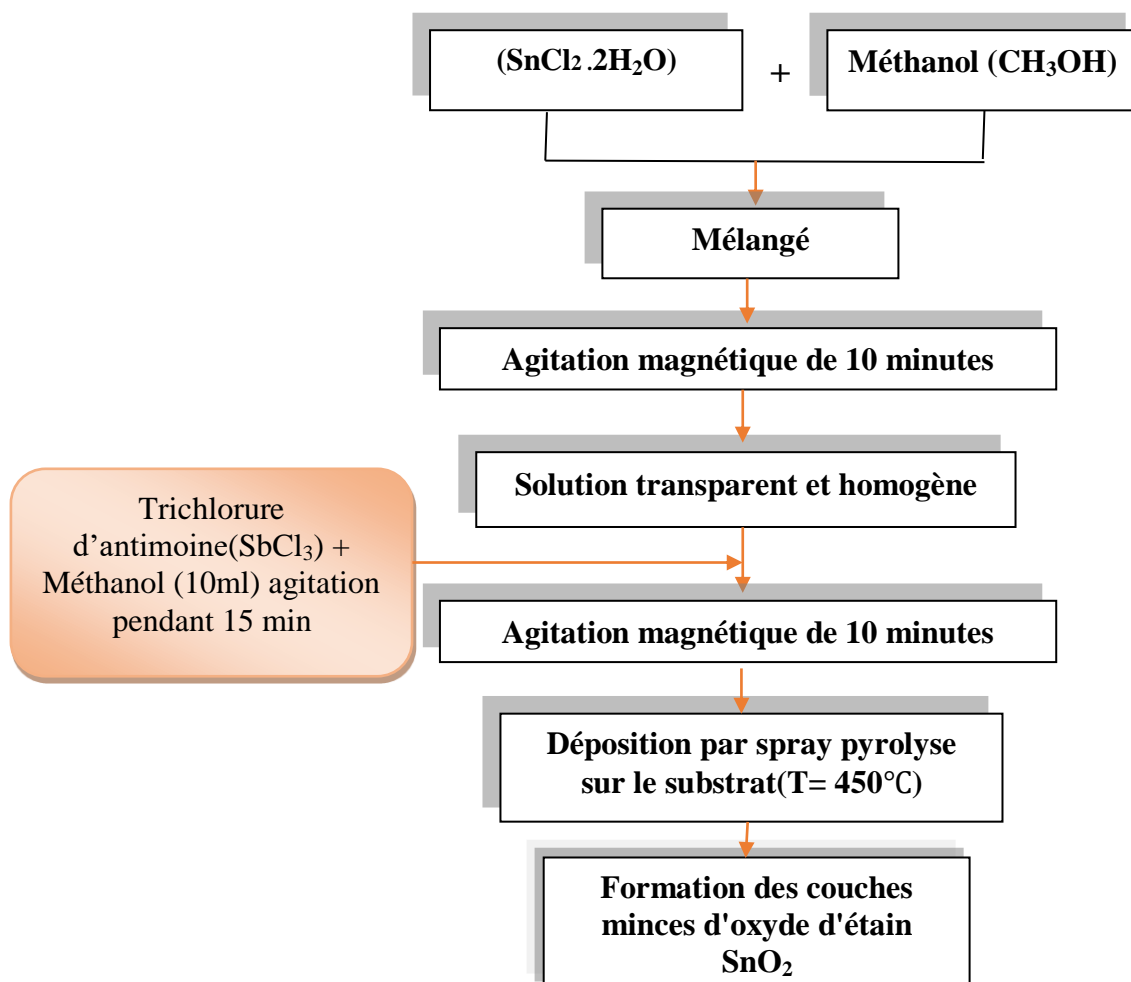


Figure III.1:Diagramme d'élaboration des couches minces de SnO_2 dopé et non dopé.

L'élaboration des couches minces SnO_2 a été effectuée au niveau du laboratoire pédagogique département des sciences de la matière de l'Université Larbi Tebessi-Tébessa. Le schéma de principe de système de dépôt est présenté par la **figure III.2**.

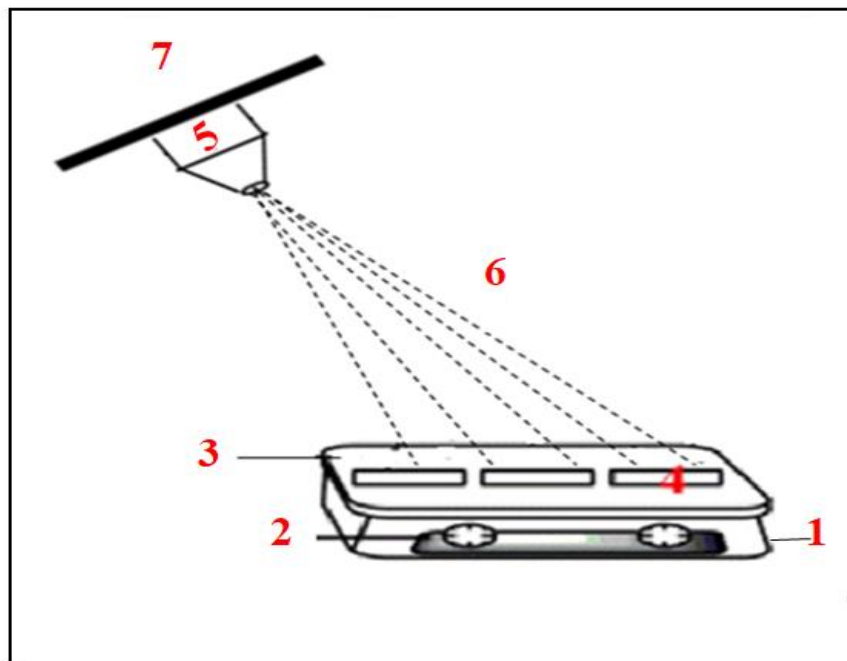


Figure III.2: Schéma de principe de la technique spray pyrolyse .

Les principaux composants du dispositif de spray pyrolyse de dépôt sont:

- | | |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Plaque chauffante. | 5. Flacon porte la solution déposée |
| 2. Régulateur de température | 6. Le jet |
| 3. Thermocouple. | 7. support de flacon |
| 4. substrats de verre | |

L'ensemble est mis sous une hotte munie d'un ventilateur absorbant les gaz nocifs lors du spray.

Après nettoyage, on place directement les substrats au-dessus d'un porte substrat et pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie (450°C) pour nos dépôts. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

Nous avons préparé des séries d'échantillons des films minces de SnO₂ non dopés et dopés en Sb.

Les conditions expérimentales de deux séries de dépôt des couches minces de SnO₂ sont résumées en-dessous au **tableau III.2**.

Tableau III.2: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain SnO₂.

<i>Echantillon</i>	<i>Molarité de la solution (mol/l)</i>	<i>Temps de dépôt (min)</i>	<i>Température du substrat (°C)</i>	<i>Dopage en Sb (% Wt.)</i>
<i>Série 1</i>	0.05	5	400	--
	0.1			--
	0.15			--
	0.2			--
<i>Série 2</i>	0.2	5	450	0
				5
				7
				15
				25

III.2. Techniques de caractérisation

III.2.1. La diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours des divers traitements. Par ailleurs, la diffraction des rayons X par le réseau cristallin permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation [1].

III.2.1.1. principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la **figure III.3**. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur,

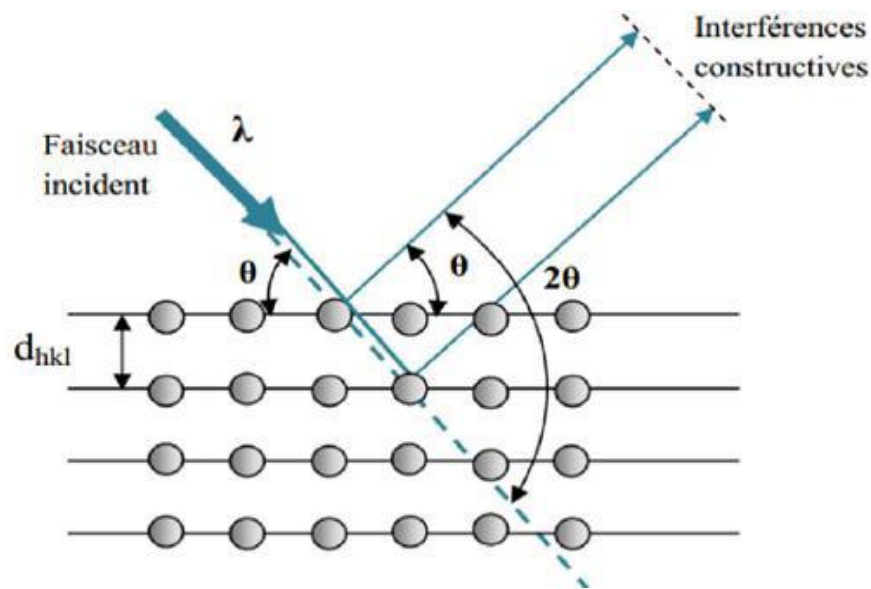


Figure III.3: Schéma de diffraction de Bragg [2].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg:

$$d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda , \quad (\text{III.1})$$

Où ' d_{hkl} ' est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l) ; ' θ ' angle d'incidence des rayons x par rapport à la surface de l'échantillon ; ' λ ' longueur d'onde du faisceau de rayons X incident et ; ' n ' est un entier qui représente l'ordre du mode de diffraction.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, la macro et micro-contraintes et la présence d'une texture [3].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type: **Bruker D8 ADVENCE** (*Université Mohamed Khider Biskra*); les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$, ayant une longueur d'onde de 1.541838 \AA , avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.



Figure III.4: Diffractomètre de type (*BrukerD8 ADVENCE*).

III.2.1.2. Les paramètres de maille

Par comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM de dioxyde d'étain cristallin, on utilise la *loi de Bragg* on peut déterminer les distances inter réticulaires d_{hkl} .

Pour calculer les paramètres de maille (a et c), on prend le pic le plus intense qui correspond à l'orientation préférentielle de la maille tétragonale de SnO_2 et appliquer la relation [4]:

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

Où d_{hkl} : distance inter réticulaire; c, a : paramètres cristallin; (hkl) : indices de Miller.

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs de la fiche *JCPDS No. 41-1445* ($a_0 = b_0 = 4.7382 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.1871 \text{ \AA}$, et $c_0/a_0=0.672$ donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée [5].

III.2.1.3. Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de cristaux de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [6,7] :

$$D = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (\text{III.3})$$

Où ' D ' la taille moyenne des cristallites, ' θ ' l'angle de diffraction, ' λ ' la longueur d'onde de la raie $\text{Cu}_{K\alpha}$ et ' β ' le *FWHM* (la largeur à mi-hauteur) exprimée en radian (**figure III.5**).

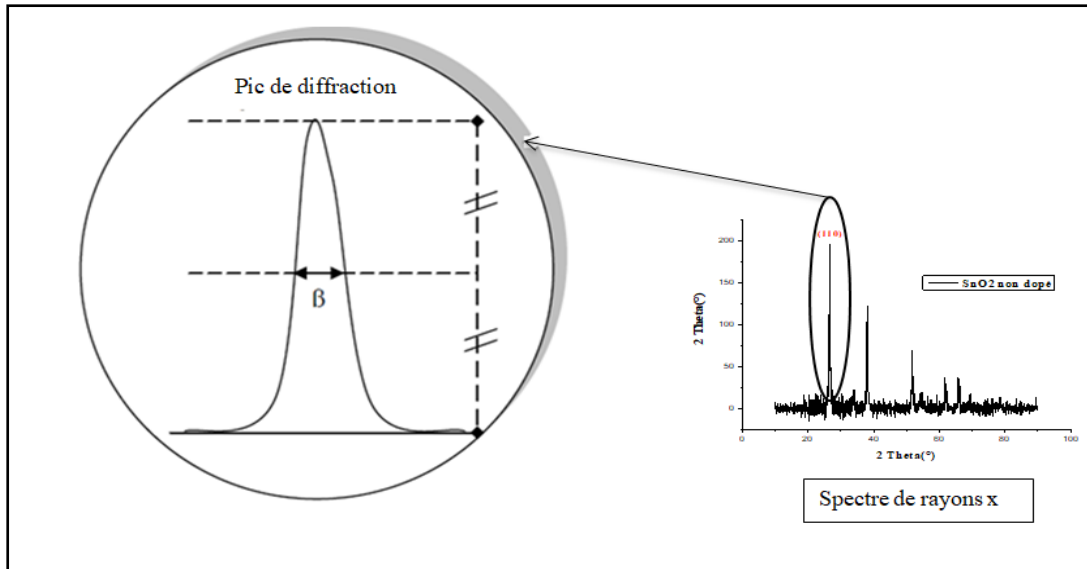


Figure III.5: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

III.2.1.4. Déterminations des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation, élastique), elles vont faire varier les distances inter réticulaires ' d ', et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [8,9].

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les déformations (ϵ_{kl} [Pa]) et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}, \quad (\text{III.4})$$

Les constantes d'élasticité de certains matériaux (par exemple SnO_2 , TiO_2 et In_2O_3) ne sont pas disponibles dans la littérature. La densité de dislocation ' ρ_D ' [10], les micro-contraintes [11], ' ϵ ' peuvent être calculées à l'aide des formules suivantes:

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{\sin \theta} \right) \left[\left(\frac{\lambda}{D} \right) - (\beta \cos \theta) \right], \quad (\text{III.5})$$

$$\rho_D = \frac{1}{D^2}, \quad (\text{III.6})$$

III.2.1.5. Coefficient de texture TC (hkl)

Le coefficient de texture TC (hkl) représente la texture du plan particulier, et c'est à partir de la déviation de l'unité qui implique la croissance préférée. Les différents coefficients de texture **TC (hkl)** ont été calculés à partir des données de rayons X en utilisant la formule suivante [12] :

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_{(hkl)}}, \quad (\text{III.7})$$

Où ' $I_{(hkl)}$ ' est l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl). 'N' est le nombre de réflexion.

III.2.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron, d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique [13]. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [14].

Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de **UV-Visible de type (Jasko V-750)**, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma UV-Vis de la **figure III.6**. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 200 nm et 1200 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

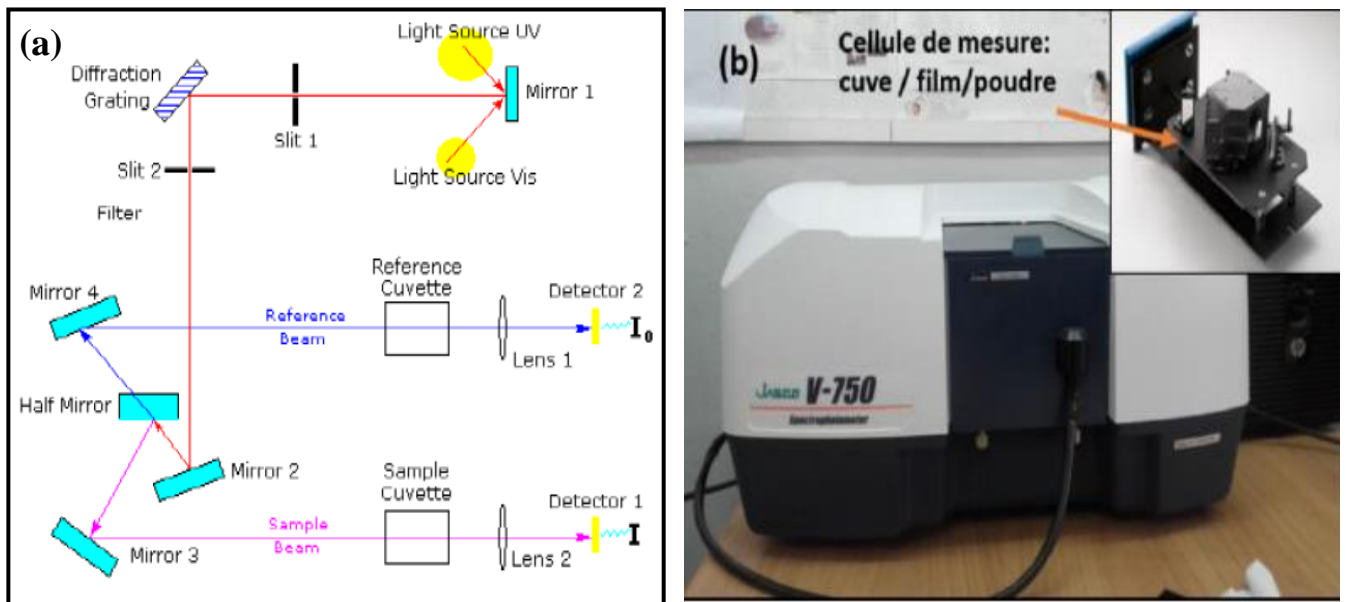


Figure III.6: (a): Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [15],
(b): Photographie du spectrophotomètre UV-Vis (Jasco V-750).

A partir des spectres UV-Visible il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche et les indices optiques et de déterminer le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) ainsi que l'énergie *d'Urbach*.

III.2.2.1. Mesure de l'épaisseur

Pour notre travail et pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des franges d'interférences. Cette technique repose sur la croissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge.

III.2.2.1.1. La méthode des franges d'interférence

Une région de forte transparence, ou on a observé des franges d'interférence qui sont caractérisés, comme montré sur la **figure III.8**, par les ondulations de la transmission. Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la **figure III.7**

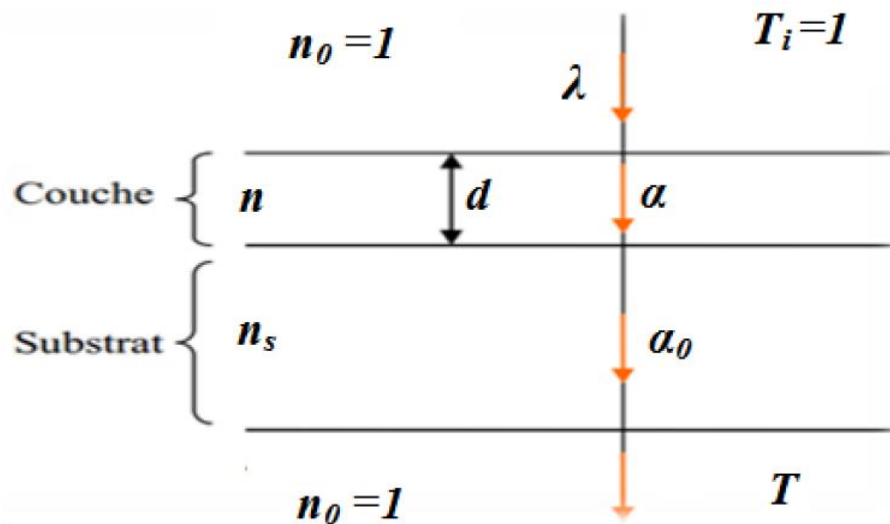


Figure III.7: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Le substrat transparent dont l'épaisseur est supérieure à celle de couche d , a un indice de réfraction 's' et un coefficient d'absorption ' α_0 '. L'indice de l'air est ' n_0 ', ' T ' est la transmission, ' α ' est le coefficient d'absorption du film, ' n ' et ' n_s ' sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

Si l'épaisseur ' d ' est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission avec ondulations tels que celui présenté sur la **figure III.8**.

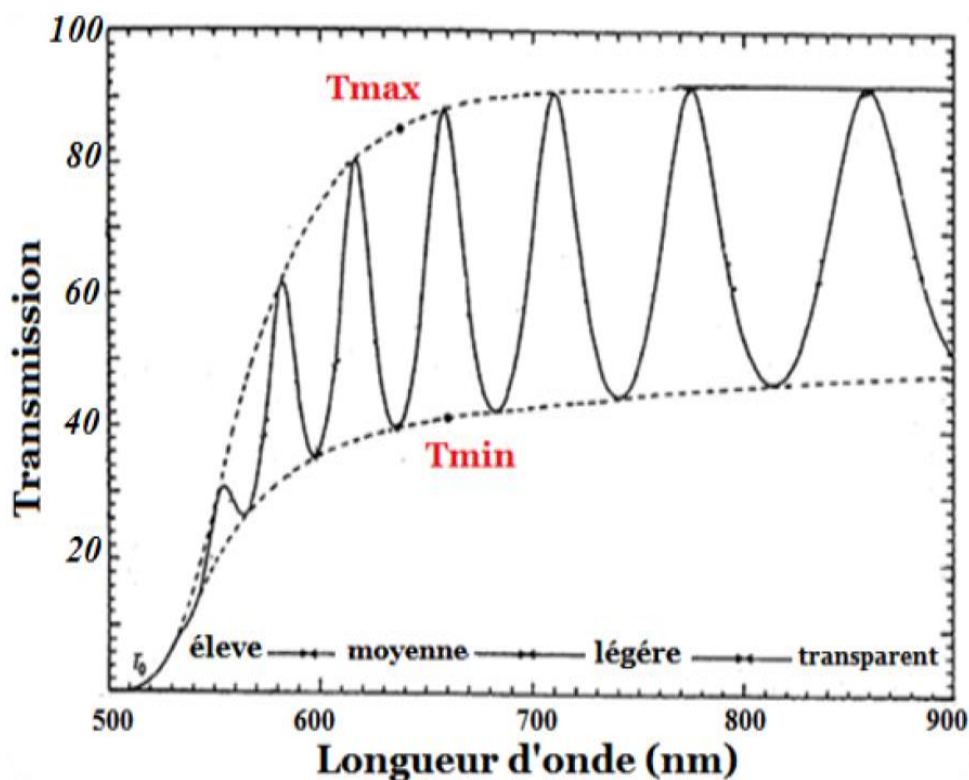


Figure III.8: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [16].

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit ' λ_1 ' et ' λ_2 ' les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et ' T_{M1} ' et ' T_{M2} ', Les transmissions respectives, ' T_m ' la transmission du minima qui se trouve entre les deux.

Soient ' n_1 ' et ' n_2 ' les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde ' λ_1 ' et ' λ_2 '. L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [17,18]

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (\text{III.8})$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \left[N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (\text{III.9})$$

n_s : indice de réfraction du substrat

Et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{n_s^2 + 1}{2} \right), \quad (\text{III.10})$$

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

III.2.2.2. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer,

Ou souvent appelée tout simplement la loi de *Beer* [19].

$$T = e^{-\alpha d}, \quad (\text{III.11})$$

Si on exprime la transmittance ' T ', en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)}, \quad (\text{III.12})$$

Où ' d ' est l'épaisseur de la couche et ' T ' la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait, une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise, mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer ' α ' pour des épaisseurs de couche très différentes [20].

III.2.2.3. Détermination du gap optique

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par *Tauc*, où E_g est relié au coefficient d'absorption ' α ' par [21]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m, \quad (\text{III.13})$$

' A ' est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide); ' E_g ' est le gap optique exprimé en eV ; ' $h\nu$ ' est l'énergie photonique en eV ; $m = 2$, pour un gap indirect et $m = 1/2$ dans le cas d'une transition directe.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ et on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$) [22], ce qui permet d'obtenir la valeur de E_g (figure III.9) [23]:

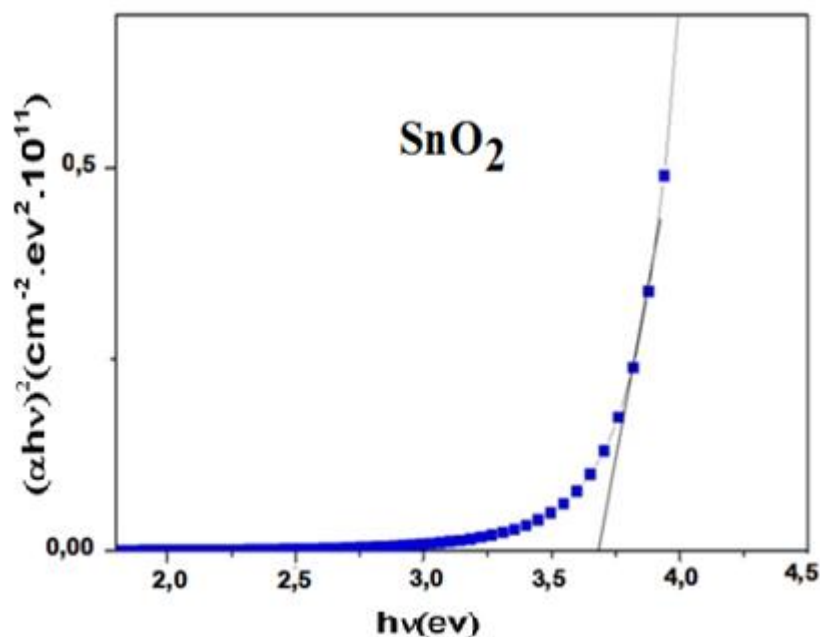


Figure III.9: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO₂[23].

III.2.2.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre)

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par 'Ev' et 'Ec' peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à Ec et inférieures à Ev, se trouvent les états étendus (**figure III. 10**).

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêtrer. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (Eu) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction [24].

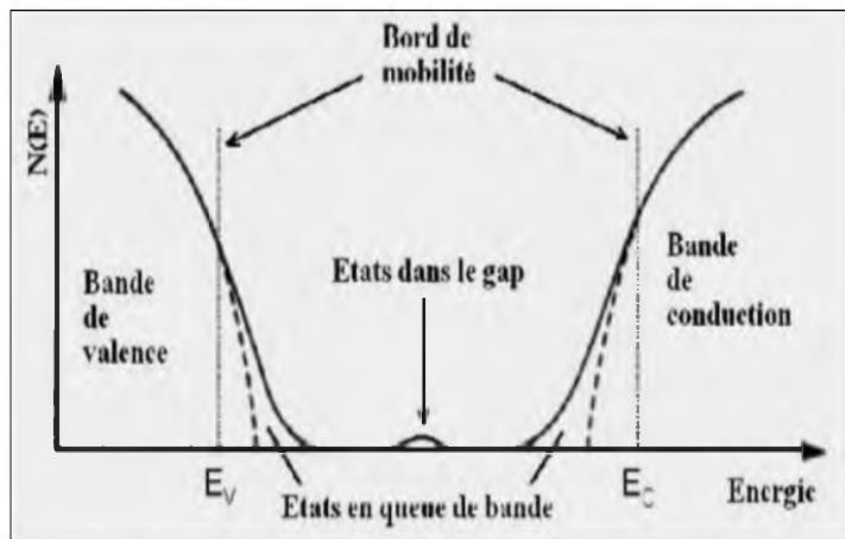


Figure III.10: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes
Empiètement des queues dans les bandes [24].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [25]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right), \quad (\text{III.14})$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_u :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u}, \quad (\text{III.15})$$

III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surfaces pour tous les matériaux solides des observations superficielles avec une résolution allant de

quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres une profondeur de champ très importante [26]. Il nous fournit une information sur la morphologie de la surface, la qualité, le mode de croissance du film, et mesurer par fois la taille et l'évolution des grains [27,28]. Cette méthode non-destructive, fonctionne sous vide [26].

III.2.3.1. Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage est basé sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons avec la surface du matériau à analyser. Le faisceau incident est produit par un canon électronique (cathode) placé dans une colonne maintenue sous vide. Le faisceau incident d'électrons ainsi formés est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon grâce à des lentilles et des bobines défectrices. Le point d'interaction avec la surface se déplace de manière à balayer point par point la surface de l'échantillon. Cette interaction électron-matière provoque l'éjection des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et l'émission des rayons X (figure III.11). Chaque émission d'électrons ou de rayonnements possède sa propre énergie et donne des renseignements spécifiques sur le matériau [29].

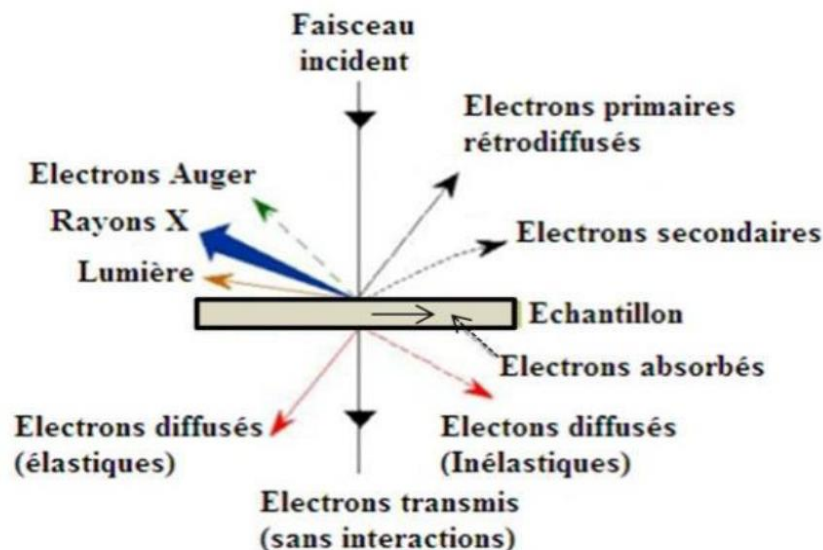


Figure III.11: Interaction entre les électrons incidents et l'échantillon [29].

Pour l'acquisition de ces informations, chaque émission nécessite l'utilisation d'un détecteur spécifique. Généralement dans ce type de microscopie, il y a au moins deux détecteurs : un détecteur qui collecte les électrons secondaires et un détecteur des électrons rétrodiffusés (figure III.12). Ces détecteurs comptent le nombre des électrons recueillis et affichent sur l'écran une image de la zone balayée, en représentant chaque point par un pixel affiché en niveau de gris différent selon la quantité d'électrons détectée [24].

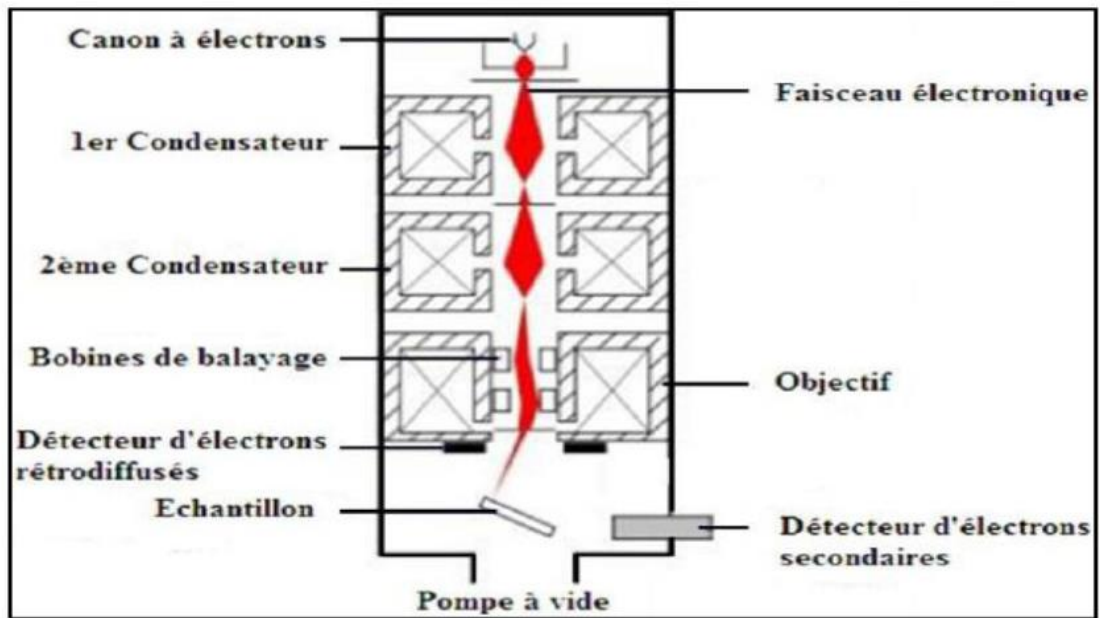


Figure III.12: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [29].

Les images morphologiques de la surface de nos échantillons ont été obtenues en utilisant microscopes électroniques à balayage à effet de champ couplés à la microanalyse X de type *TESCAN Vega3* « *JEOL, JAPAN* » Scanning Electron Microscope SEM (Figure III.13) à l'Université Mohamed Khider-Biskra.

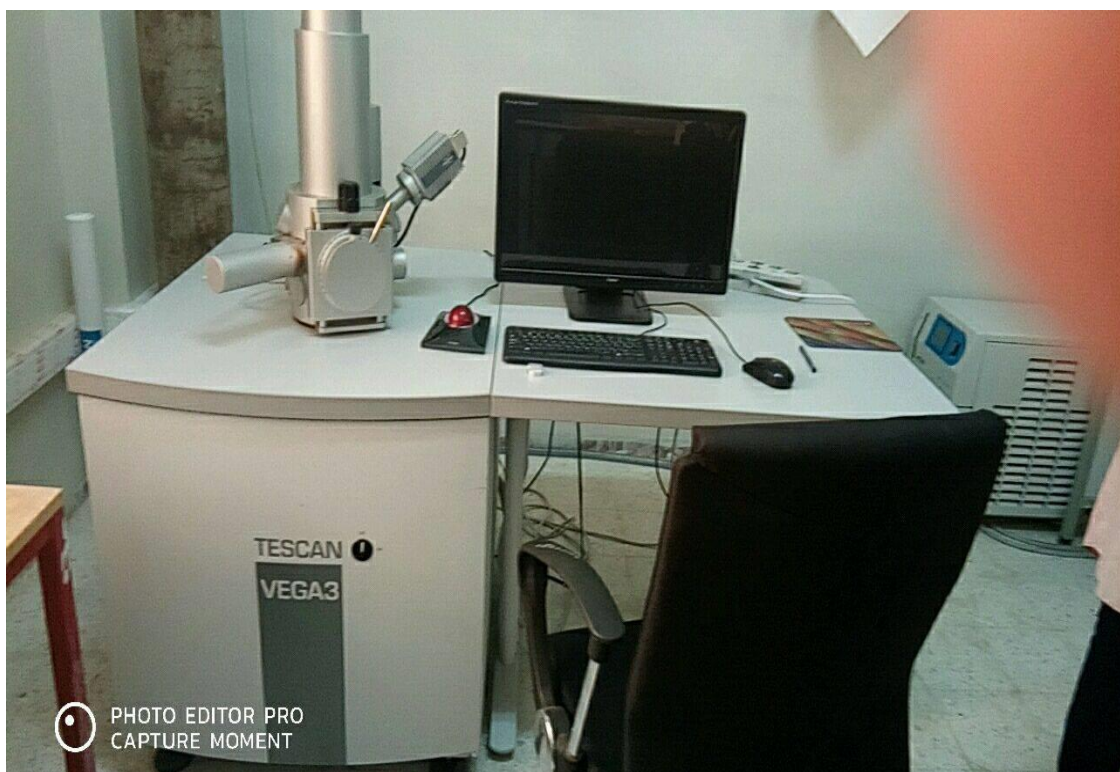


Figure III.13 : Vue du MEB *TESCAN Vega3* « *JEOL, JAPAN* » (LCA. Univ. Mohamed Khider-Biskra).

III.2.3.2. Préparation des échantillons

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, il doit être plat et doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimension relativement petite. Nous travaillons sur des substrats isolants. Plusieurs méthodes peuvent résoudre ce problème. Il est possible de métalliser les échantillons, c'est-à-dire de les recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or ou encore d'utiliser une résine afin d'obtenir de meilleurs résultats. Pour améliorer l'étude nous plaçons du scotch carboné sur le porte échantillon pour faire un pont afin d'évacuer les électrons restés sur le dessus de l'échantillon [27].

III.2.3.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) a été utilisée pour analyser la composition chimique des couches minces déposées. Cette méthode permet de détecter les rayons X produits par suite de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. La cartographie de la répartition des différents éléments chimiques constituant l'échantillon et toutes impuretés ou particules existants peut être obtenue comme complément des images MEB [26,30]. Lorsque les particules du matériau analysé sont bombardées par les électrons du microscope, celles-ci réémettent, entre autres, des rayons X (de fluorescence) d'énergies spécifiques caractéristiques des éléments chimiques présents dans le matériau: le spectre ainsi obtenu décrit sa composition chimique.

III.2.4. La spectroscopie de photoluminescence (PL)

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semi-conducteurs et isolants. Lorsque la lumière passe à travers le matériau une partie est absorbée en cédant son énergie au matériau, l'énergie du matériau augmentera et on dit alors que le matériau est excité. L'état excité est un état métastable, le matériau doit retourner dans son état d'équilibre en émettant de l'énergie sous forme de photon ($h\nu$) ou de chaleur (Phonons ou vibration du réseau). Par émission d'un photon ou luminescence cette énergie est dissipée de la part de ce matériau. Dans le cas de la photo excitation, cette luminescence est appelée photoluminescence abrégée en (PL) [31].

La photo-excitation induit la transition des électrons dans le matériau de l'état d'équilibre vers des états excités permises. Quand ces électrons retournent à leurs états d'équilibre, l'excès d'énergie est émis soit sous forme de lumière (processus radiatif) soit sous forme de chaleur (non radiatif) ou émission de phonon optique. L'énergie du photon émis est

proportionnelle à la différence en énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition selon l'équation de conservation ($h\nu=\Delta E$). L'intensité de la lumière émise est proportionnelle à la contribution relative des processus radiative.

La photoluminescence est une mesure directe des propriétés énergétiques du matériau notamment la population des éléments dopants, des défauts et leurs niveaux énergétiques. Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL (**Figure III.14**) consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur. Dans notre travail nous avons utilisés un appareil du type *LS50B Perkins-Elmer* équipé d'une lampe à Xénon de longueur d'onde, utilisée pour le cas de nos expériences, est 266 nm [31].

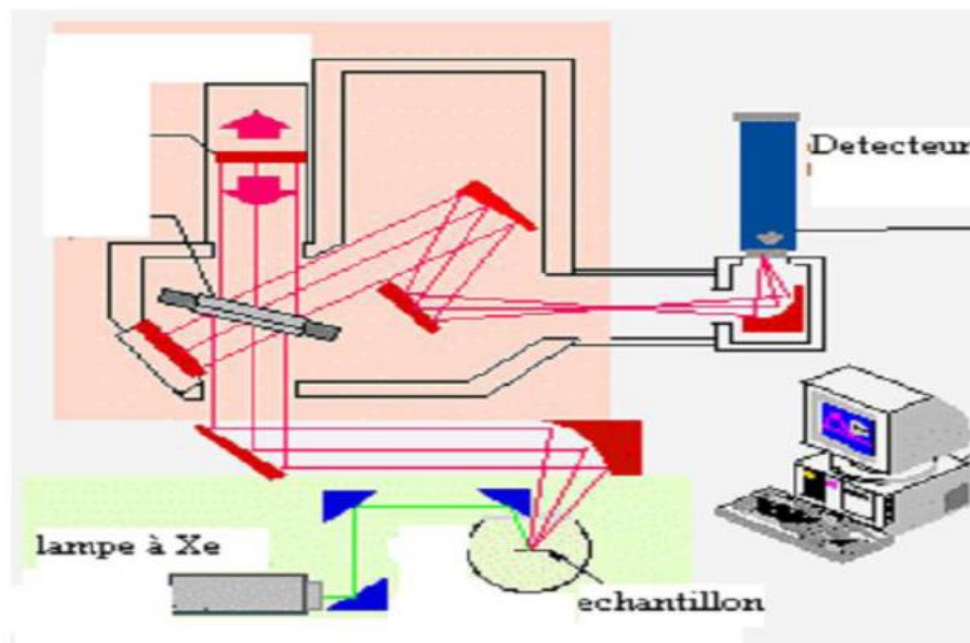


Figure III.14: schéma de principe de spectromètre de photoluminescence [31].

III.2.5. La spectroscopie FTIR

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (**IR**) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement **IR** traverse la molécule. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule (ou partie de molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. A chaque mode de vibration correspond une fréquence propre qui est la signature d'une liaison chimique et de son environnement. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide

d'un spectromètre à transformée de Fourier qui consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesurer les intensités du rayonnement transmis. Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde le rapport des intensités, avec ou sans échantillon. Ce rapport est appelé transmittance 'T'. Il est ensuite possible de déterminer l'absorbance A puis l'absorption [15].

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une même fréquence ν autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode normal de vibration [15].

Dans le cadre de cette thèse, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un Spectromètre de transformation de Fourier combiné : infrarouge *Vertex 70 (FT-IR) avec le module RAM II Bruker (Raman)* au sein de laboratoire de LCAM, université d'Oum el Bouaghi (**Figure III.15**). La configuration RAM II couvre la gamme spectrale de 3600 à 50 cm^{-1} (déplacement Stokes). Il a une source laser solide Nd - YAG de 1064 nm, un détecteur Ge refroidi à l'azote liquide N_2 et résolution de 0,4 cm^{-1} .



Figure III.15: Photographie du spectromètre de transformation de Fourier infrarouge Vertex 70 avec le module RAM II Bruker.

III.2.6. Dispositif à quatre pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique R_{sq} , nous avons employé un dispositif à quatre pointes. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (**Figure III.16**). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [32]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{III.16})$$

Où : ρ la résistivité de la couche; d : l'épaisseur [33].

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation et R_{sq} : est participé par (*Ibe and Mgbenu, 1997*) [34]:

$$R_{sq} = K \frac{U}{I} = \frac{\rho}{d} \quad (\text{III.17})$$

A un coefficient K prêt, R_{sq} est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\frac{\ln(2)}{\pi}$ est égale 4.532. D'après la relation (III.17) et les considérations précédentes, nous avons la formule (III.18) pour déduire la résistivité ρ de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left(\frac{\ln(2)}{\pi} \cdot \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_{sq} \cdot d \quad (\text{III.18})$$

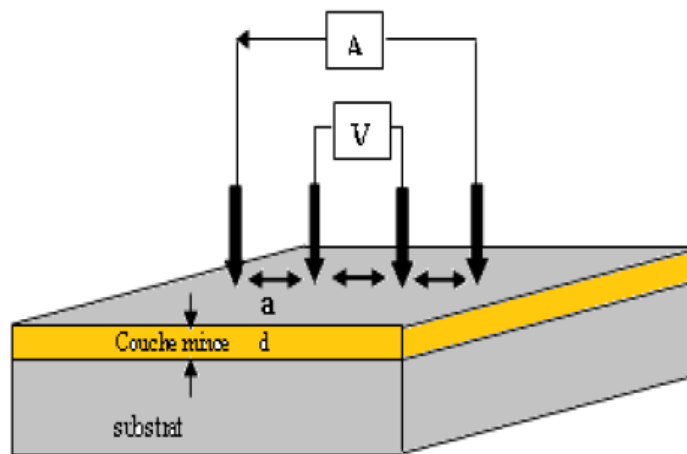


Figure III.16: Schéma de principe quatre pointes [32].

III.2.7. Effet Hall et résistivité

Grace à la mesure de l'effet Hall, on peut déterminer : la conductivité σ , la résistivité ρ , la densité N et la mobilité μ des porteurs de charges dans les films minces. L'effet Hall est un Phénomène bien connu dans le domaine de l'électromagnétisme des matériaux. Il porte le nom de son découvreur en 1879, l'américain *Edwin Hall*.

III.2.7.1. Principe

Lorsqu'un courant électrique traverse un matériau conducteur immergé dans un champ Magnétique perpendiculaire à celui-ci, il apparaît une tension, appelée tension de Hall, dans une direction perpendiculaire à la direction du courant et du champ magnétique. Cette expérience permis à *Edwin Herbert Hall* de déterminer le type des porteurs de charge dans un matériau conducteur grâce au signe de la tension de Hall. En effet, les porteurs de charge (électrons et trous) sont déviés de leur trajectoire dans le plan de manière différente par la force de Lorentz exercée par le champ magnétique (**figure III.17**) [73, 74].

Pour effectuer la mesure, on fait donc circuler selon \vec{x} un courant électrique I_x dans l'échantillon que l'on place dans un champ magnétique \vec{B} (**figure III.17**). A l'équilibre, le courant ne pouvant s'échapper dans la direction \vec{y} , la force induite par le champ électrique transversal \vec{E}_{Hall} et la force induite par le champ magnétique (force de *Lorentz*) doivent s'annuler.

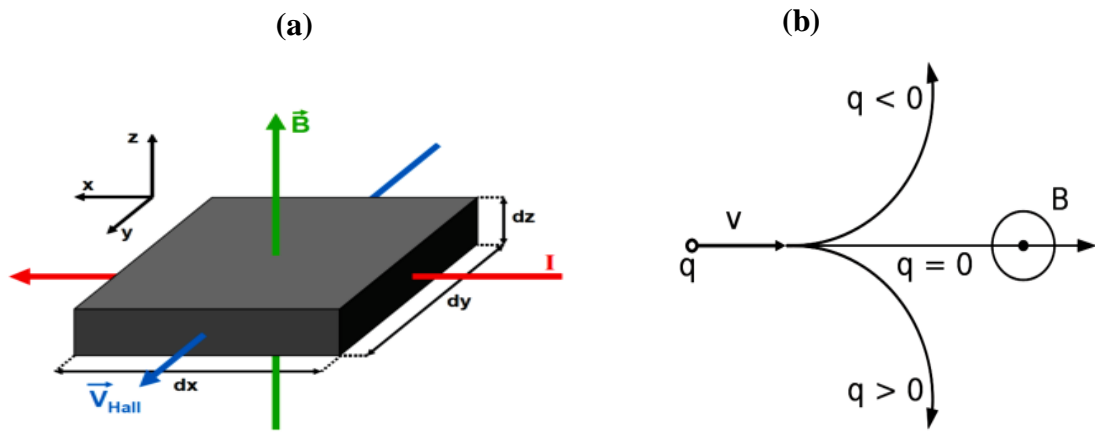


Figure III.17: (a) Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif, (b) Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique. [74].

L'expression de la tension de Hall V_{Hall} en fonction du courant injectée du champ magnétique appliquée est donnée par,

$$V_{Hall} = \frac{I_x \cdot B_z}{N \cdot q} = K_{Hall} \cdot I_x \cdot B_z \quad (\text{III.16})$$

Avec 'N' la densité surfacique de porteurs en (m^{-2}) et K_{Hall} en (ΩT^{-1}) le coefficient de Hall. La constante de Hall nous renseigne donc sur la charge des porteurs (négatif pour les électrons et positif pour les trous), mais aussi sur leur concentration. Cependant, la mesure de la tension de Hall ne permet de mesurer que la densité surfacique de porteurs 'N'. Pour pouvoir obtenir la densité volumique de porteurs, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de la section traversée par le courant. Ceci peut parfois être problématique lorsque le courant peut circuler par différents canaux de conduction. La surface, les interfaces ou les échantillons constitués d'un empilement de plusieurs couches conductrices peuvent induire des canaux de conduction parallèles. La non homogénéité des échantillons peut aussi entraîner une non homogénéité du transport électrique et une sur estimation de la section de l'échantillon traversée par le courant.

L'équipement utilisé pour l'effet Hall est le modèle *Ecopia (HMS-3000 Hall Measurement System)*, qui est un système complet pour la mesure de la résistivité ρ , de la concentration volumique des porteurs Nv et de la mobilité des semi-conducteurs μ .

Le **HMS-3000** comprend un logiciel avec une fonction de courbe I-V pour vérifier l'intégrité ohmique des contacts d'échantillons créés par l'utilisateur. Ce dispositif « HMS-3000 » (**figure III.18**) a été utilisé au sein de laboratoire LCAM, *Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi* pour analyser les propriétés électriques des couches minces élaborées.



Figure III.18: (a) : Montage expérimental de l'effet Hall se compose de : (b) Ensemble d'aimants et cryostat avec densité de flux magnétique de 0.55T et 1.0T, (c) La carte à clipser Spring SPCB-1 comme un support d'échantillon, et (d) : logiciel.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux

et interprétations

Dans ce chapitre divisé en deux parties, nous essayons de présenter et commenter les résultats des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électrique obtenus grâce à l'utilisation des diverses techniques de caractérisation dont le principe général et la description ont été rapportés d'une manière détaillée dans le chapitre précédent.

La première partie de cette étude concerne les couches minces de dioxyde d'étain SnO_2 non dopé traitant l'effet de la concentration de la solution ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sur les propriétés physiques, élaborées par spray pyrolyse. Dans la deuxième partie, nous présentons les principaux résultats de l'étude réalisée sur des couches minces SnO_2 dopé antimoine élaborées par spray pyrolyse.

IV.1. Propriétés physiques des couches minces du dioxyde d'étain : Effet de la concentration du ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Pour cette étude concernant à l'influence de la molarité de solution sur les propriétés physique des couches minces de dioxyde d'étain, nous avons réalisé une série d'échantillons avec différentes concentrations de la solution du ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) variant de 0,05 à 0,2 mol/l, avec un pas de 0,05 mol/l.

IV.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La **figure IV.1** montre les spectres de diffraction des rayons X des films de SnO_2 élaborées par spray pyrolyse en fonction de différentes concentrations de solutions. D'après la **figure IV. 1a**, il est évident que la structure obtenue au 0.05 M est partiellement cristallisée, on constate seulement l'apparition d'une raie caractéristique de dioxyde d'étain à $2\theta = 27,03^\circ$. C'est le pic qui correspond au plan (110). Il est attribué à la présence de la phase rutile du dioxyde d'étain [1,2].Après l'augmentation de la concentration (**Figure IV.1b, c et d**), on constate que les spectres de diffraction des rayons X des couches mines de SnO_2 représentent plusieurs pics correspondent aux plans (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) et (321). Ces pics sont en bonne accord avec les données du fichier JCPDSN° 41-1445 qui confirmera la structure tétragonal-cassitérite (rutile) de nos dépôts. Tous les films ont l'orientation préférée (110). Cette orientation est due à l'énergie de surface minimale à laquelle les cristallites de SnO_2 correspondent au plan le plus dense [3,4].Comme on peut le voir (**Figure IV.1**), l'intensité du pic augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution .

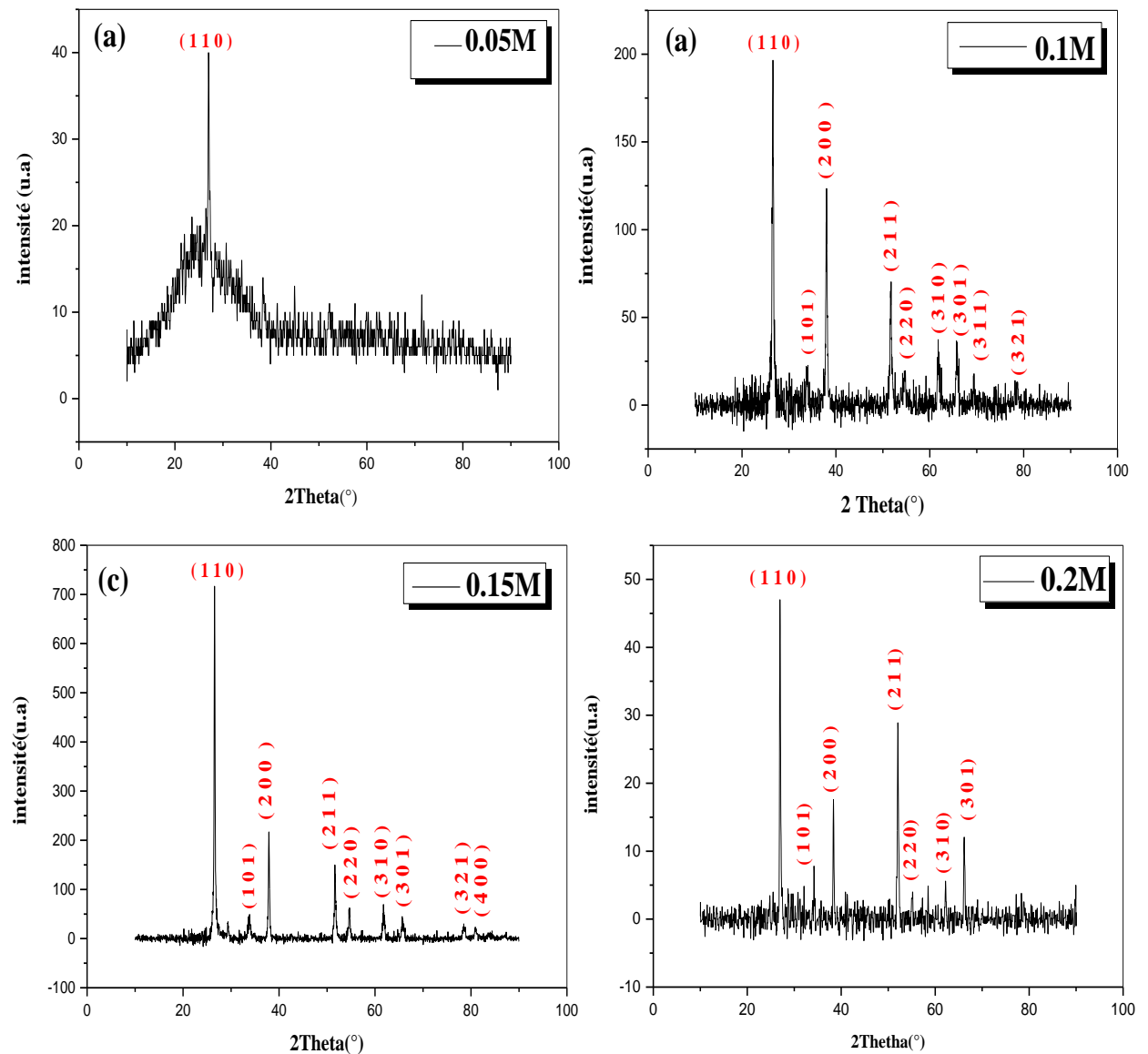


Figure IV.1: Spectres DRX des couches minces de SnO₂ en fonction des différentes concentration (a) 0.05M, (b) 0.1M , (c) 0.15M, (d) 0.2M .

La taille des cristaux a été estimée d'après les acquisitions en employant la formule de Scherrer (**Equation III.3**) à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie (110) de SnO₂ rutile. La taille des cristallites de SnO₂ est estimée entre 50 et 85 nm (**Tableau IV.1**), ce qui est en accord avec une étude antérieure [4,5].

Tableau IV.1: Valeurs de la taille de cristallite , l'énergie de gap, le désordre et l'épaisseur des couches minces de SnO₂ avec différentes concentrations de la solution.

Concentration de solution (mol/l)	Taille des cristallite (nm)	Gap Optique (eV)	Désordre (eV)	Epaisseur (nm)
0.05	77.7	4.0	0.3	230
0.1	51.6	3.94	0.32	265
0.15	86.6	3.92	0.34	297
0.2	64.22	3.6	1.58	318

Sur la **figure IV.2**, nous avons rapporté la variation de la taille de cristallite avec l'augmentation de la concentration. Comme on peut le voir sur la **figure IV.2** ; La taille de cristallite présente presque une variation sinusoïdale (diminution et augmentation successives de la taille de cristallite). La diminution de la taille de cristallite peut s'expliquer par la diminution de la qualité cristalline due à l'augmentation du désordre au cours de la croissance du film [1]. Tandis que, l'augmentation de la concentration de la solution s'accompagne toujours de l'augmentation de la taille de cristallite.

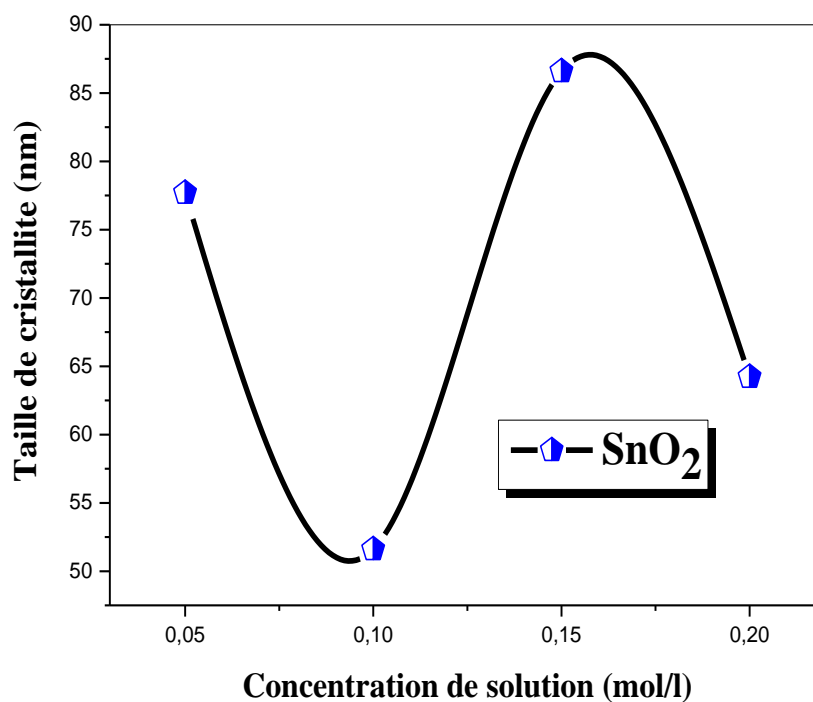


Figure IV.2: Variations de la taille de cristallite en fonction des différentes concentrations de (SnCl₂ .2H₂O) dans la solution du dépôt.

IV.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDS)

La morphologie de surface, l'homogénéité, et la composition chimique des couches déposées ont été étudiées à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X.

a. Analyse des images de MEB

L'observation des surfaces des échantillons élaborés en utilisant le MEB permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative et quantitative des couches. Les morphologies des films SnO₂ sont généralement influencées par la concentration du précurseur et dépendent aussi de la technique de dépôt qui contrôlent les mécanismes de croissance des films [5-9]. La tension d'accélération a été utilisée pour obtenir les images MEB de nos échantillons est 20 kV.

Les images MEB des couches minces déposées sur des substrats en verre avec des différentes concentrations du précurseur C (0.05-0.2 M) par la technique de spray pyrolyse représentées dans (**La figure IV.3a-d**). Ces images indiquent que nos couches ont une structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et nanométriques. Les films sont continus, tout en notant l'absence de porosité.

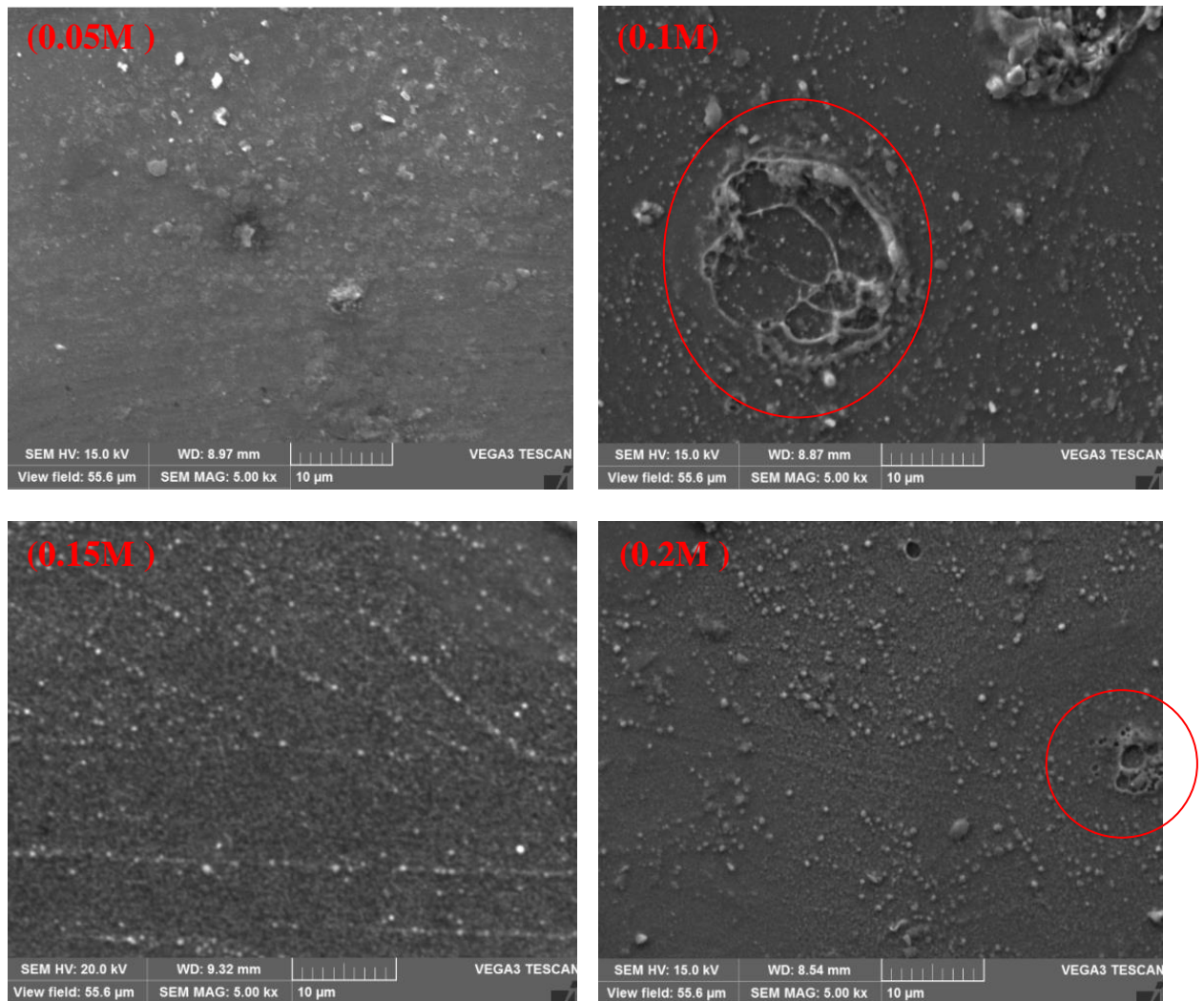


Figure IV.3: Images MEB des films SnO₂ non dopé obtenus par spray pyrolyse.

En outre, on observe sur ces images du MEB des anneaux du fait de l'impact des gouttelettes, cet aspect a été également noté par certains auteurs [10,11].

b. Analyse par EDS (Spectroscopie à dispersion d'énergie)

En plus de l'imagerie MEB, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) des films de SnO₂ a été analysée pour la composition chimique minéralogique des couches déposées.

Les spectres EDS réalisés sur des films de (a) 0.05M, (b) 0.1M, (c) 0.15M, (d) 0.2M sont représentés sur la **figure IV.4**. Les résultats montrent la présence des pics principaux sur tous les spectres caractérisant les éléments Sn et O du SnO [12].

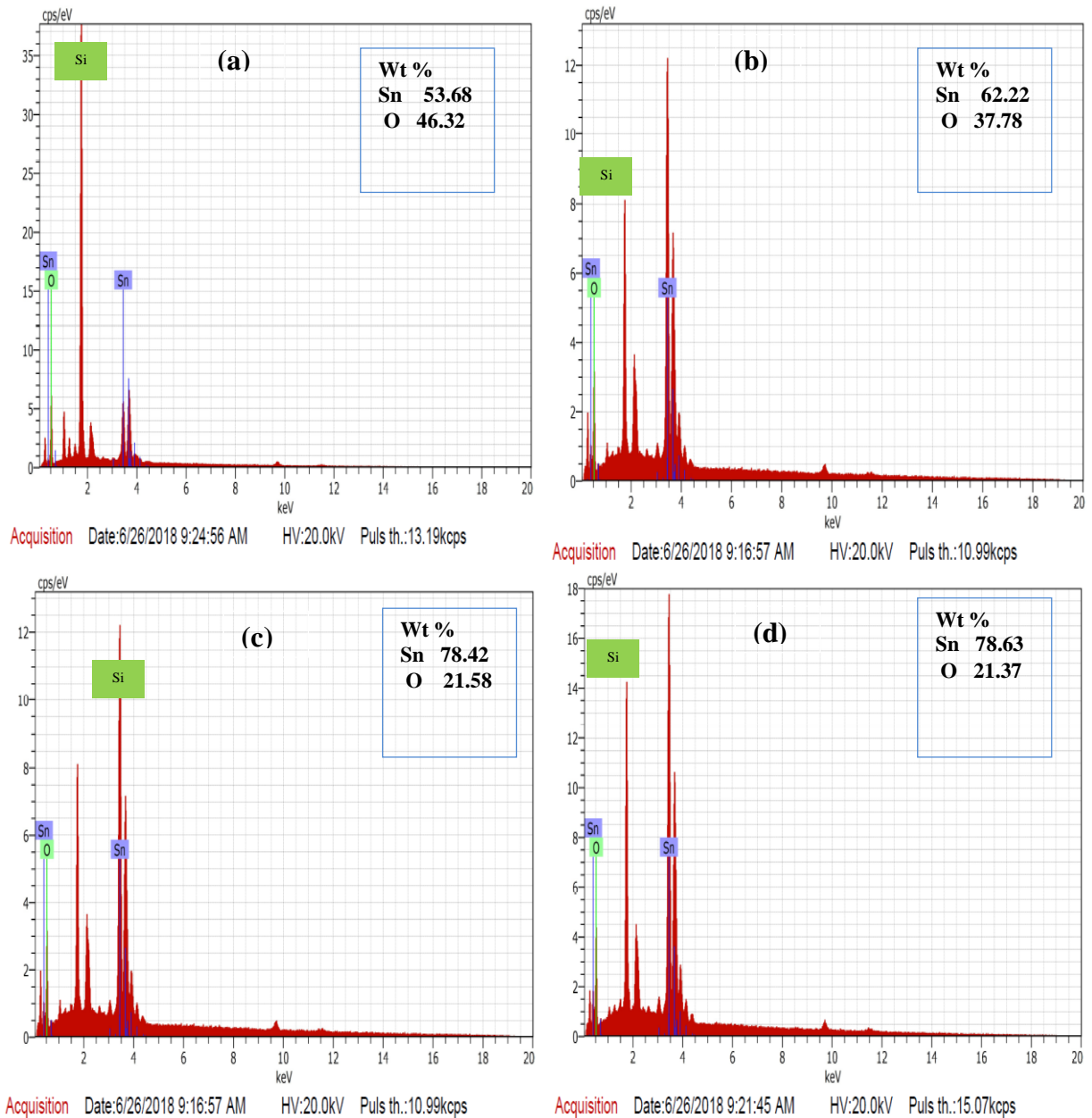


Figure IV.4: Spectre EDS pour différents échantillons déposés, (a) 0.05M, (b) 0.1M, (c) 0.15M et (d) 0.2M.

IV.1.3. Structure des films SnO₂ par la technique de FTIR

La formation de la phase de SnO₂ a été confirmée par les mesures *FTIR* (figure IV.5). L'analyse par spectroscopie *FTIR* a été effectuée car ses spectres peuvent donner une idée précise sur la nature des oxydes métalliques obtenus. En général, les oxydes et les hydroxydes des nanoparticules métalliques donnent des pics d'absorption dans la région des nombres d'onde inférieure à 1000 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations interatomiques [13].

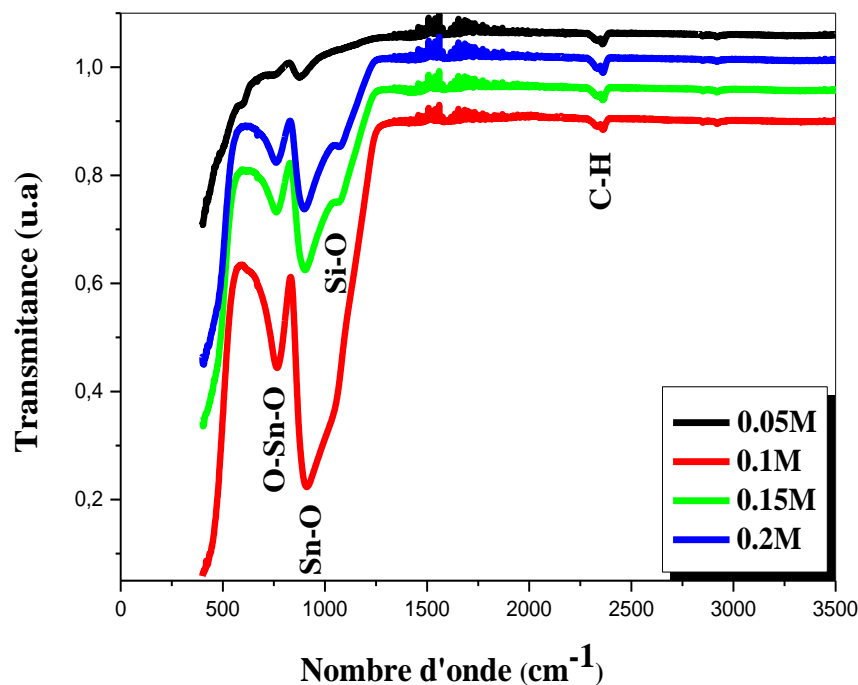


Figure IV.5: Spectres FT-IR des films minces SnO₂ non dopé en différentes concentrations C (0.05-0.2M).

La **figure IV.5** représente les spectres de la spectroscopie infrarouge (FTIR) des films minces de SnO₂ dans la gamme 4000 - 400 cm⁻¹. Dans les spectres FTIR, les bandes principales ont été observées dans les positions suivantes: ~ 2924, 2844, 2367, 2327, 1071, 897, 762 cm⁻¹. La bande localisée à 2924, 2844, 2367 et 2327 cm⁻¹ correspondent aux liaisons **C-H** des composés organiques[13,14]. Notant que notre température de dépôt est autour de 500°C, et ces dernières bandes peuvent être disparues aux hautes températures. La bande à 897cm⁻¹ est associée à la rotation des liaisons des modes vibrations de Sn-O[15]. La bande observée à 762 cm⁻¹ peut être due à la liaison O-Sn-O[16,17]. La bande à 1071 cm⁻¹ est attribuée à la formation de la liaison Si-O [18].

IV.1.4. Propriétés optiques

La **figure IV.6** représente une comparaison des spectres de transmission des couches minces de dioxyde d'étain en fonction de la molarité de solution variant de 0.05 à 0.2 M. Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que les films minces de dioxyde d'étain sont transparents dans les visibles et opaques dans l'UV. On obtient un coefficient de transmission moyen de 80 à 90% pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. La transmittance des couches minces de dioxyde d'étain diminue en fonction de la molarité. Cette diminution (noté par flèche (1) dans la **figure IV.6**) peut être

attribuée à des changements structurels de la formation de la phase rutile et à la variation de la taille des nanocristaux, ce qui a pu être observé auparavant aux résultats DRX.

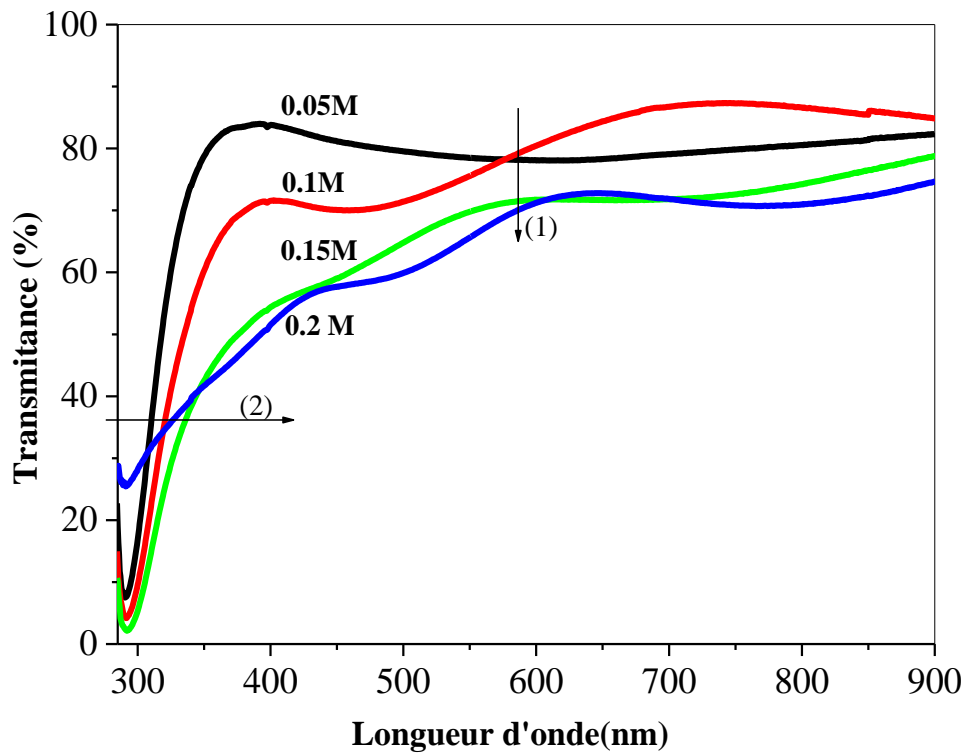


Figure IV.6: Spectres de transmittance optique des couches déposées avec différentes concentration de solution.

En plus, il faut noter la présence des franges d'interférences. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film [19], qui apparaît dans l'intervalle de longueur d'onde 400–800 nm.

On remarque aussi que l'augmentation de la molarité conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs (noté par flèche (2) dans la **figure IV.6**). Ces dernières sont une conséquence due aux augmentations des nanoparticules en nombres et en tailles [20].

Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses [21,22]. Ce qui est en parfait accord avec le résultat des observations au MEB. Ceci confirme que les différentes concentrations de la solution optimales permettant d'obtenir des films SnO₂ transparents, uniformes et stœchiométriques se situent au voisinage 0.2 M.

a. Gap optique et désordre

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique E_g et le désordre E_u de nos films suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent.

La variation du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) est représentée sur la **figure IV.7**. L'intersection de l'extrapolation de la partie inéaire des courbes avec l'axe des énergies permet la détermination du gap optique. Les valeurs déduites du gap et du désordre sont présentés dans le **tableau IV.1 (page 64)**.

D'après le tableau les valeurs de gap optique sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs [23-25].

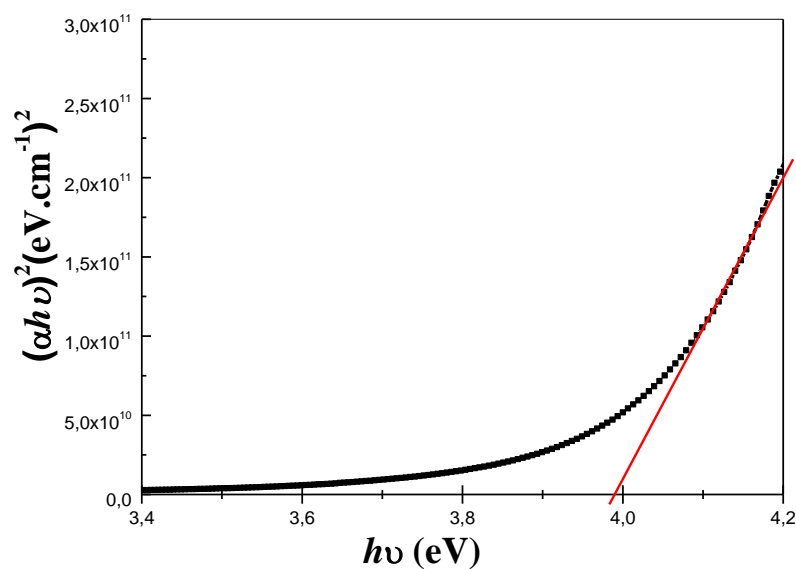


Figure IV.7 : La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation.

La **figure IV.8** présente la variation du gap optique E_g et le désordre E_u des couches minces de SnO_2 en fonction des différentes concentrations. Les valeurs du gap optique varient en inverse par comparaison à celle des valeurs de l'énergie d'Urbach; cette dernière est caractéristique du désordre dans le réseau du film [26]. Le désordre dans le film (ou Urbach énergie) traduit la déviation de la longueur ou l'angle de liaison par rapport à sa valeur standard dans le cristal [27].

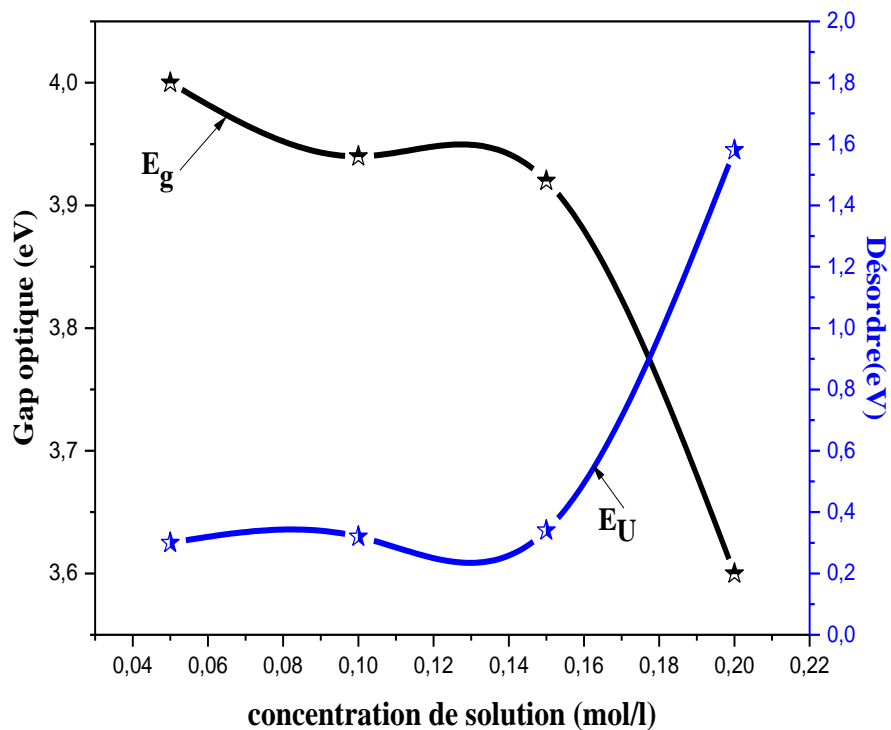


Figure IV.8: Variation du gap optique et du désordre en fonction de différentes Concentration de solution.

La variation inverse entre le gap optique et le désordre est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre, lorsque la concentration des atomes augmente, est accompagnée par une diminution du gap optique [28].

IV.2. Effet du dopage sur les propriétés structurale, optique et électrique des films minces de SnO₂ dopé par l'antimoine

Dans le but d'étudier l'effet de l'addition de l'antimoine sur les propriétés de dioxyde d'étain, nous avons été amenés à réaliser, toujours à l'aide de la méthode spray pyrolyse, une série de cinq échantillons de SnO₂:Sb non dopé (0% wt.) et dopé à l'antimoine avec des taux de dopage égales à 5, 7, 15 et 25 % wt. Ces échantillons ont été déposés sur des lames de verre à 450°C.

IV.2.. Propriétés structurales

Nous présentons sur la **figure IV.9**, les spectres de diffraction des films SnO₂:Sb non dopé et dopés à l'antimoine. A partir de la **figure IV.9** on constate que toutes les couches obtenues sont polycristallins avec une structure tétragonal-cassitérite (rutile) et convient bien avec le fichier international d'identification de SnO₂ (JCPDS N° 41-1445). Aussi l'augmentation de la teneur en Sb des couches (exactement à partir de 7% wt.) change significativement la croissance préférentielle suivant le plan (200). Pareillement, on remarque que l'intensité du pic (200) augmente avec l'augmentation de la concentration en Sb. Le changement préférentiel de l'orientation (200) au lieu de (110) durant la croissance des couches est possiblement dû à la nucléation causée par la présence de l'atome du Sb au départ de la croissance des couches déposées sur le substrat. En outre, cette nouvelle orientation est due à une minimisation de son énergie de surface minimale suivant le plan (200) [29-30]. A partir de ces diagrammes de diffraction nous pouvons conclure que l'incorporation de l'antimoine Sb comme élément dopant n'a pas causé la formation de nouvelle phase ; en d'autres termes la présence éventuelle des pics de diffraction d'un oxyde d'antimoine (Sb₂O₃, Sb₂O₅ ou Sb₂O₄) n'étaient pas détectée par diffraction de DRX. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de *Lehmann and Windmer* [31].

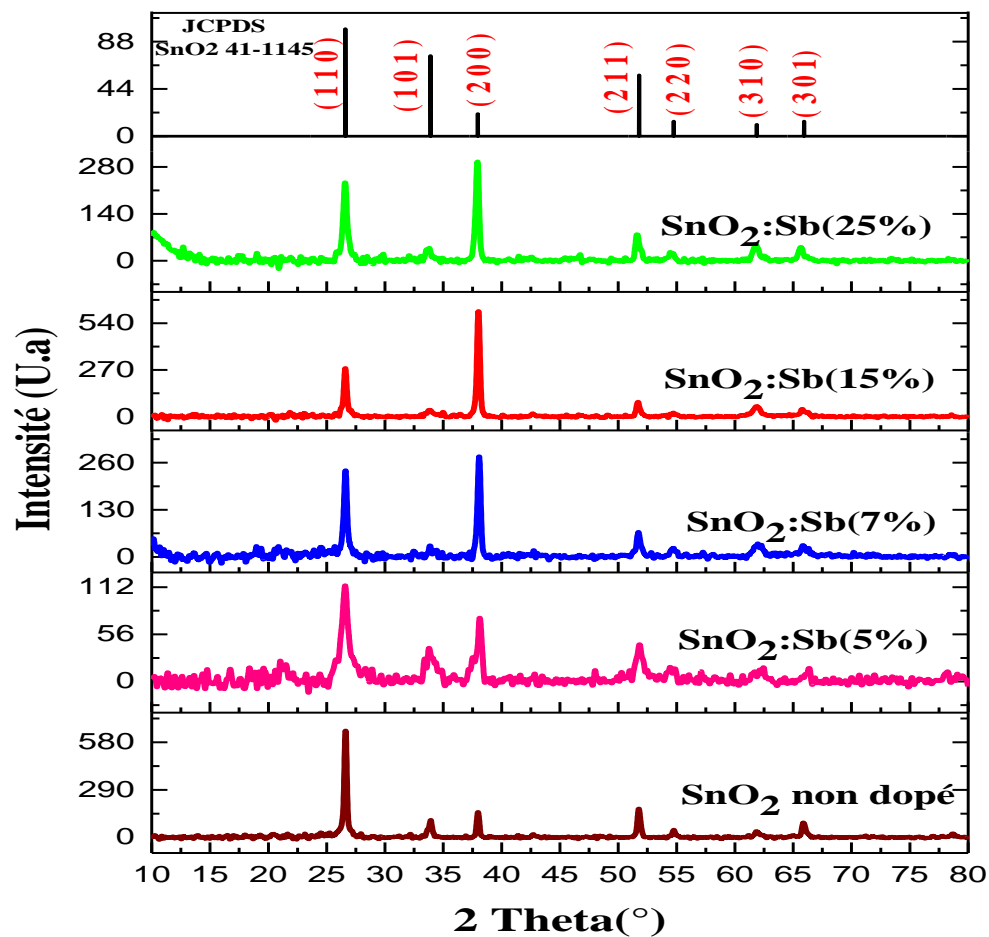


Figure IV.9: Spectres de diffraction des rayons X des films de SnO_2 dopé Sb avec différents taux de dopage.

Pour mieux comprendre les orientations sous lesquelles se fait la croissance est favorisée on fait appel aux taux de textures $TC(hkl)$. Toutes les valeurs de coefficient de texturisation $TC(hkl)$ des couches minces pour les plans (110), (200) et (211) en fonction de l'augmentation de la concentration de dopage de l'antimoine sont présentées dans la **figure IV.10** et récapitulés dans le tableau **IV.2** Les coefficients de texturisation $TC(hkl)$ ont été calculés à partir des données de rayons X selon la formule bien connue (voir chapitre **III Eq. III.7**). On voit que l'intensité des pics était inférieure à l'unité ce qui confirme la nature de poly-cristallinité des couches minces $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Il est clair que l'augmentation du pourcentage de dopage en antimoine des couches minces provoque une orientation préférentielle suivant le plan (200).

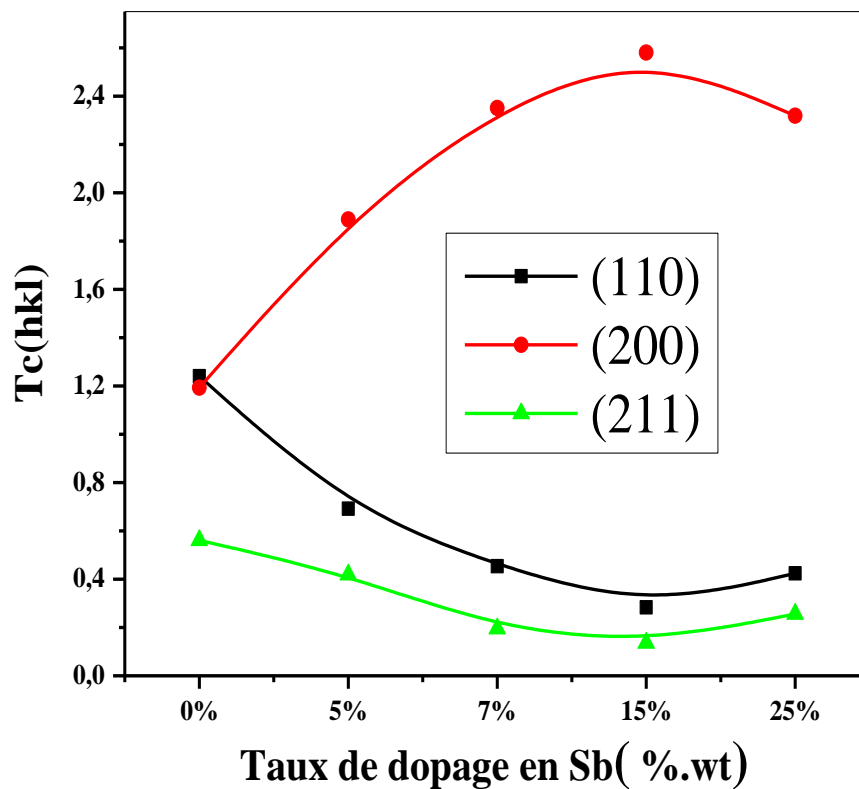


Figure IV.10: Variation de TC(hkl) des films minces SnO₂ avec différents taux de dopage d'antimoine.

La variation des paramètres de maille des cristallites en fonction de l'augmentation de la concentration de dopage de l'antimoine sont présentées dans le **tableau IV.2**. Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec le fiche ASTM de dioxyde d'étain et on a constaté qu'il y a une petite différence a été remarqué pour les distances inter réticulaires des pics et les constantes de maille. Ceci est probablement due à des contraintes causées par l'incorporation de l'antimoine dans le réseau cristallin des films ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille qui sont inférieurs ou supérieurs à celles des paramètres standard ($a_o = b_o = 4.7382 \text{ \AA}$, $c_o = 3.1871 \text{ \AA}$), d'où l'apparition des contraintes [28].

Tableau IV.2 : les paramètres de maille a et c , la distance inter réticulaire, la taille de cristallite et la déformation des films de SnO_2 .

Sb % en masse	Taille de cristallite (nm)	Paramètre de maille(Å)				TC (hkl)			$\varepsilon \times 10^{-3}$
		a	$\Delta_a = a - a_0$	c	$\Delta_c = c - c_0$	(110)	(200)	(211)	
0	58,04	4.740	-0.01	3.18528	0.00528	1,24	1,193	0,561	0.169
5	26,3	4.734	-0.016	3.18130	0.0013	0,692	1,889	0,419	0.823
7	48,11	4.731	-0.019	3.1790	-0.001	0,4537	2,351	0,195	0.507
15	49,63	4.740	-0.01	3.18520	0.0052	0,283	2,5802	0,136	0.514
25	39,167	4.740	-0.01	3.18528	0.00528	0,424	2,319	0,256	0.806

Il est intéressant de noter que la taille de cristallite moyenne est déduite de la largeur totale à la moitié du maximum (FWHM) de pic de plan (200) où on l'a estimée en utilisant la relation de Scherrer (voir chapitre III Eq. III. 8).

Tout d'abord, nous notons dans la **figure IV.11** que, quel que soit le pourcentage de dopage en antimoine, la taille de cristallite des échantillons dopés est inférieure à la taille de cristallite de l'échantillon non dopé (58,04 nm). Celle-ci atteint sa valeur minimale de 26,3 nm pour un dopage de 5% wt. Sb. Aussi, les valeurs de la taille de cristallite augmentent avec la concentration de dopage de 26.3 pour 5% wt.Sb à 49.63 nm pour 15% wt.Sb, puis une légère diminution à 39.16 nm pour 25% wt.Sb. L'augmentation de la taille de cristallite dans les couches minces dopées indique une amélioration de la cristallinité. Alors que, pour le cas de la diminution de la taille des cristallites 39.16 nm et due essentiellement à la détérioration de la cristallinité de films minces de SnO_2 .

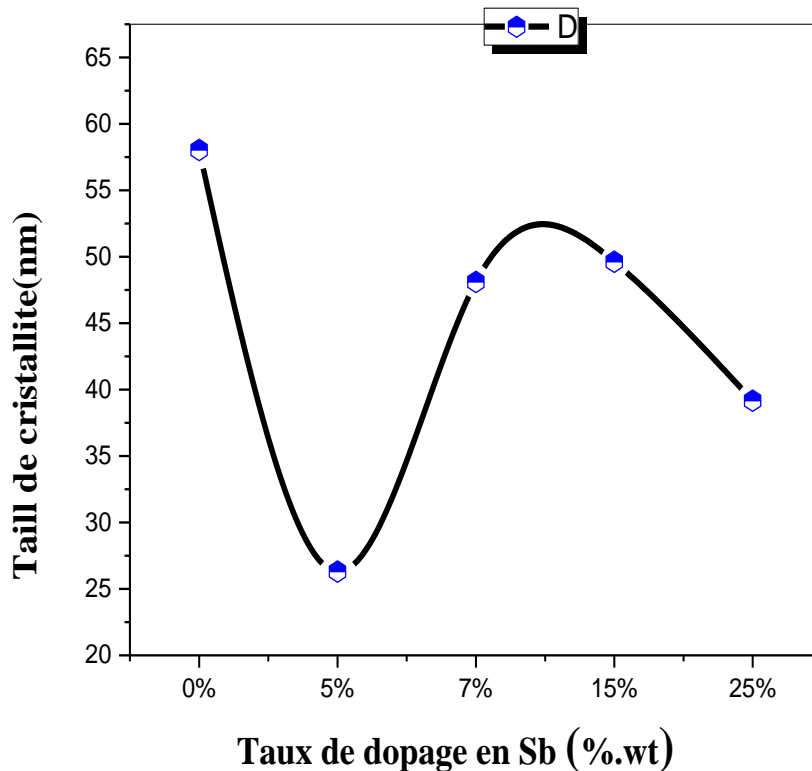


Figure IV.11: Variation de la taille de cristallite des films minces SnO₂ avec différents taux de dopage d'antimoine.

IV.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les échantillons obtenus ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier leurs aspects de surface. La morphologie (**figure IV.12**) de la surface des films dépend fortement de taux de dopage. Comme on peut le constater, les films sont sans fissures, continus et uniformes avec la distribution continue des grains. On constate que l'échantillon contient des grains de différentes tailles. La présence de gros grains suggère que les cristallites se forment par coalescence [32-34]. Les grains sont distribués de manière aléatoire, ce qui entraîne un effet de dispersion de la lumière, réduisant ainsi la transmittance (voir **figure III.5**). En outre, la taille des grains est réduite à mesure que le rapport de dopage augmente, ce qui est en bon accord avec l'analyse DRX qui indique la réduction de la taille de la cristallite dans le film dopé. Une telle morphologie de surface peut offrir une surface étendue, bénéfique pour les applications de super-condensateur et de détection de gaz [3]. La **figure IV.12f** montre que le film de SnO₂ dopé en 7%.wt Sb a une épaisseur de 264µm selon une coupe perpendiculaire vue par Microscopie Electronique à Balayage.

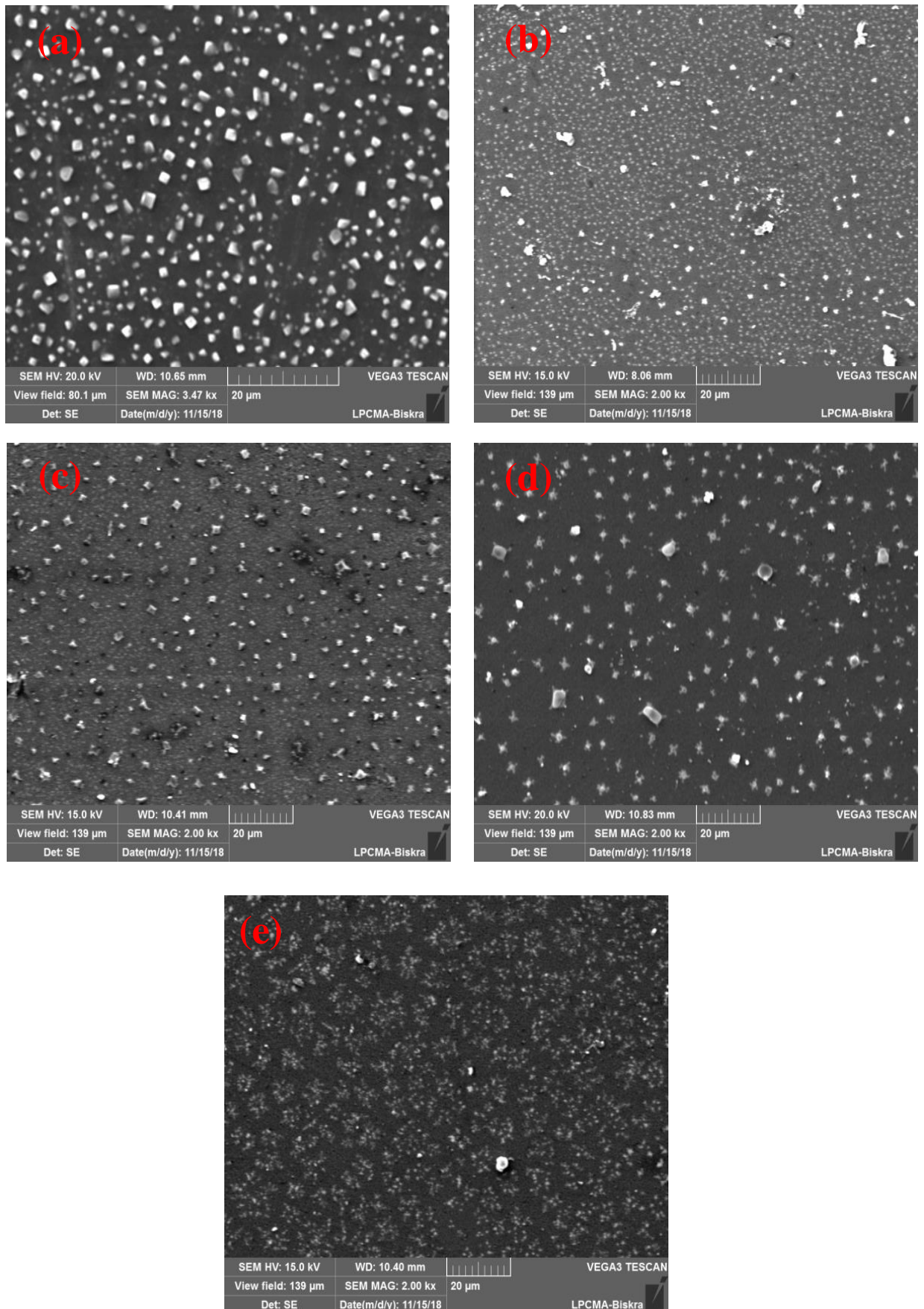


Figure IV.12: Images par MEB des couches minces de (a) SnO_2 , (b) SnO_2 dopé 5 wt.% Sb, (c) SnO_2 dopé 7 wt.% Sb et (d) SnO_2 dopé 15 wt.% Sb, (e) SnO_2 dopé 25 wt.% Sb.

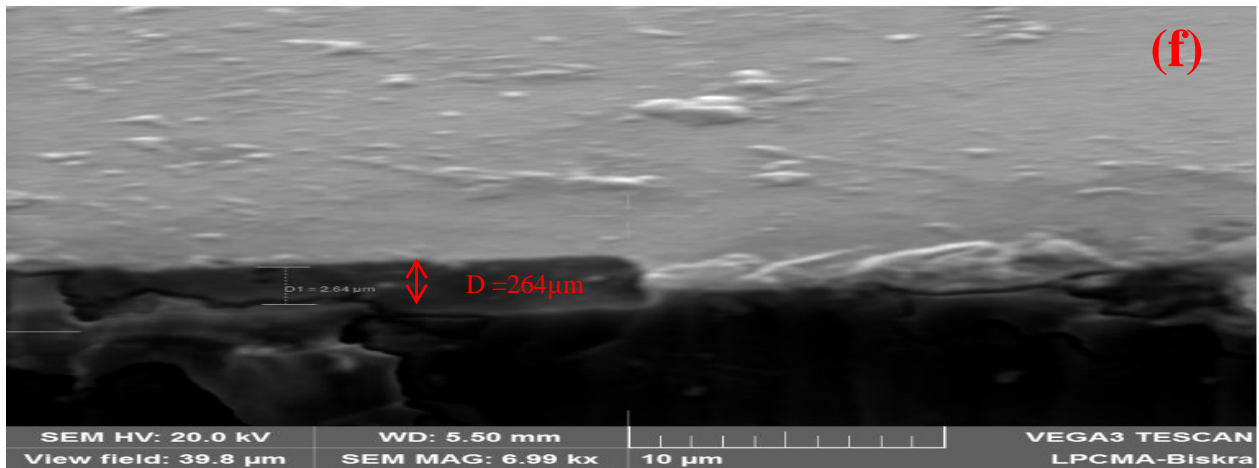


Figure IV.12 (f) : Vue en coupe perpendiculaire de la couche mince SnO₂ dopé 7 wt.% Sb.

IV.2.3. Analyse par la spectrométrie infrarouge (IR)

La figure IV.13 représente les spectres de la spectroscopie infrarouge (FT-IR) dans la gamme 3500- 500 Cm⁻¹.

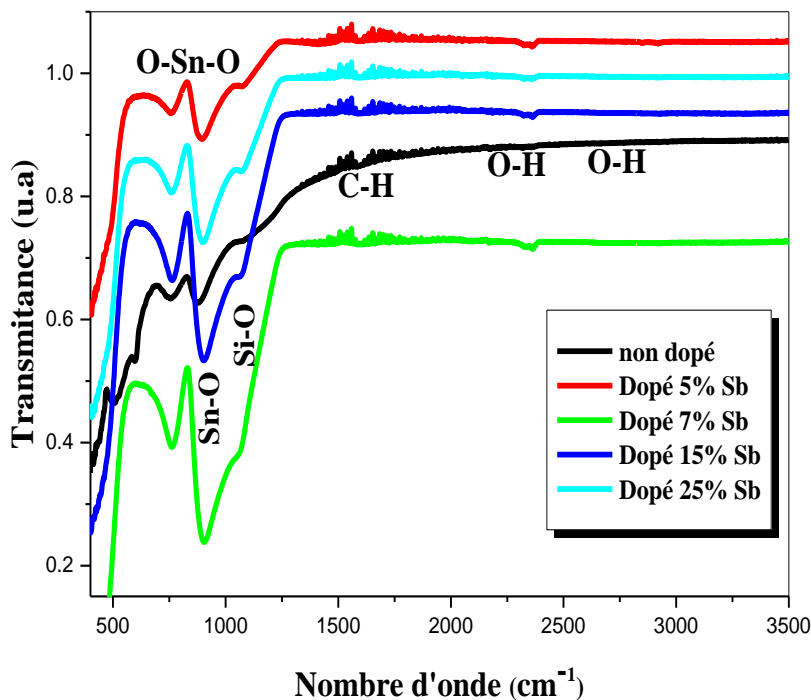


Figure IV.13: Spectres FT-IR des films minces SnO₂ avec différents taux de dopage d'antimoine.

De façon générale on remarque quatre zones d'absorption IR peuvent être identifiées dans les spectres FT-IR de nos échantillons.

Une large bande d'absorption située entre 470 et 680 cm⁻¹ qui peut être attribuée aux vibrations Sn-O et à la liaison pont O-Sn-O ou aux vibrations antisymétriques des liaisons M-

O-M (ici : Sn-O-Sn), et ceci en très bon accord avec la littérature [16,17]. Le pic situé autour de 1057 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations des résiduelles organiques C-H [14]. Le large pic centré autour de 2356 cm^{-1} attribué aux vibrations des groupes hydroxyles (O-H) de l'eau adsorbée à la surface du matériau [35].

L'absence de pic relatif à une quelconque liaison avec l'antimoine suggère que ce dernier ne forme aucune liaison avec les éléments disponibles tels que l'oxygène ou l'étain. Par conséquent l'antimoine occupe probablement des sites interstitiels.

IV.2.4. Propriétés Optiques

Sur la **figure IV.14**, nous avons regroupés les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 1000 nm. Tous les films dopés ont montré une transmission moyenne entre 60% et 86%, selon la concentration dans la région visible du spectre. En général, dans la partie visible du spectre, la transmission est très élevée (assez élevée pour observer les franges d'interférence). En raison du fait que la réflectivité est faible et qu'il n'y a pas (ou moins) d'absorption du fait du transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction en raison des effets d'interférence optique, il est possible de maximiser la transmission du film mince dans une région particulière des longueurs d'onde [36]. Une transmittance relativement plus élevée d'environ 87% à 700 nm pour les films à 5 et 7% Sb: SnO₂ a été observée.

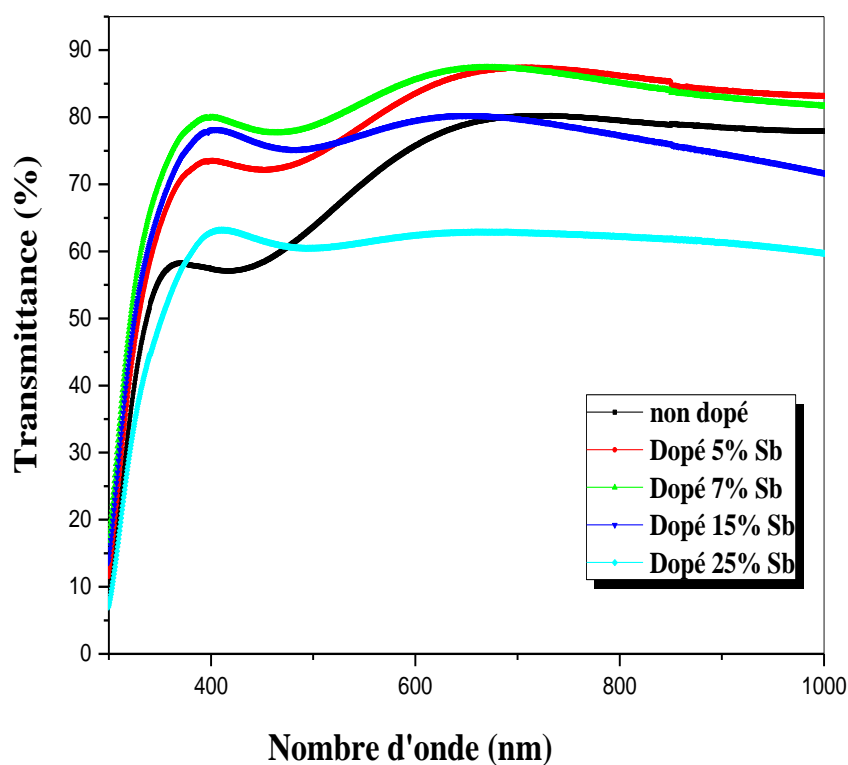


Figure IV.14: Spectres de transmission des couches minces SnO₂ dopé Sb préparées par spray pyrolyse.

a. Gap optique et désordre

A partir des mesures de la transmission, nous avons estimé la valeur de la bande interdite pour les couches préparées en utilisant la relation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$ l'extrapolation de la partie linéaire du graphe avec l'axe d'énergie a illustré à la (figure IV.15) .

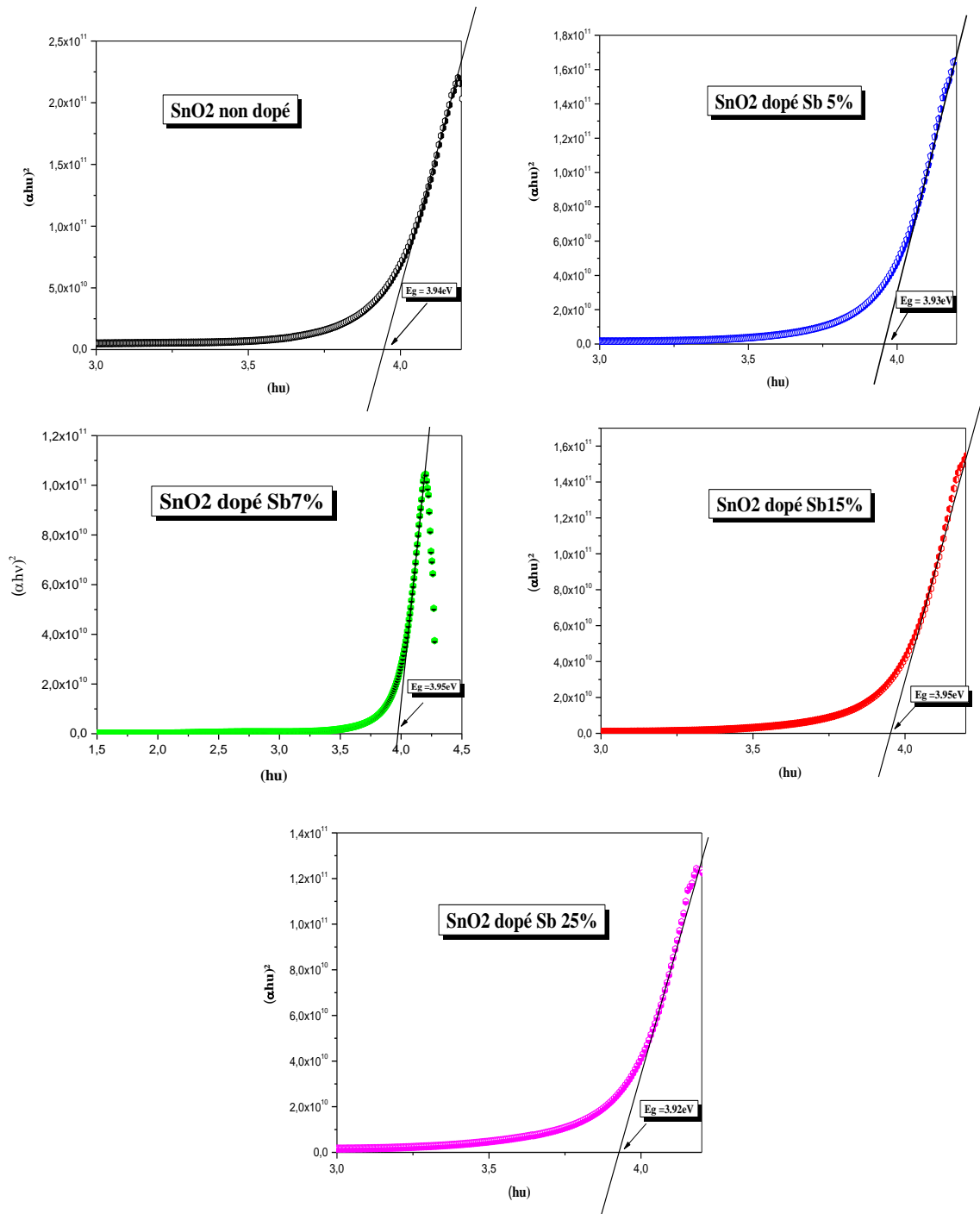


Figure IV.15: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation des couches minces de SnO₂.

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopés antimoine pour toutes les taux de dopage 0,5,7 ,15 et 25% en masse sont récapitulées dans le **tableau IV.3** suivant :

Tableau IV.3: les valeurs de l'énergie de gap, le désordre et l'épaisseur obtenue pour les films SnO₂ non dopés et dopés antimoine

Echantillon	Gap Optique (eV)	Désordre (eV)	Epaisseur (nm)
SnO ₂ non dopé	3,94	0.273	237.2
SnO ₂ dopé Sb 5%	3,93	0.318	246.4
SnO ₂ dopé Sb 7%	3,98	0.299	261.2
SnO ₂ dopé Sb 15%	3,95	0.296	238.3
SnO ₂ dopé Sb 25%	3,92	0.289	340.9

On peut voir sur le tableau que l'addition du dopant augmente légèrement le gap de l'oxyde d'étain dans l'intervalle de 5% à 7% en masse de dopant; cette augmentation du gap s'explique par le désordre dans le film (ou Urbach énergie) [37-38]. De plus, Les porteurs de charge introduits dans les couches de SnO₂ remplissent les états d'énergie situées juste au-dessus du minimum de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau. Après le taux de dopage 7% le gap se réduit.

La **figure IV.16** ci-dessous a été représenté la variation du gap optique E_g et le désordre (L'énergie d'Urbach (E_u)) en fonction du dopage de Sb des films minces de SnO₂. Les valeurs trouvées du gap optique sont été inversées aux valeurs expérimentales de l'énergie d'Urbach.

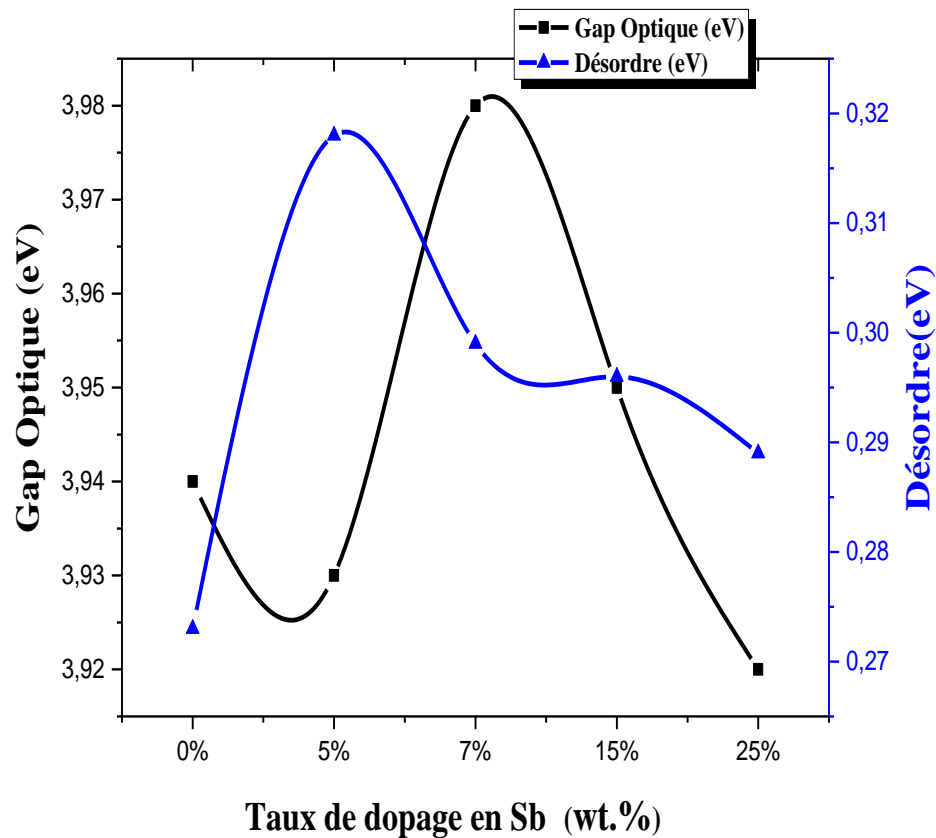


Figure IV.16: Variation du gap optique (E_g) et le désordre (E_u) en fonction du différents taux de dopage d'antimoine.

La variation du gap optique suit la variation du désordre contrairement à la première partie où nous avons noté que le gap varie en inverse par rapport au désordre ; ce qui nous conduit à suggérer que le gap des films dans le premier cas est contrôlé par le désordre. Dans le cas de films dopé par Sb le gap est contrôlé par l'augmentation des porteurs libres du au dopant Sb.

IV.2.5. Etude électrique des couches SnO₂ dopé Sb

IV.2.5.1. Conductivité électrique des couches SnO₂ et dispositif à quatre pointes

La sonde à quatre points est mieux utilisée pour mesurer de la résistance carrée (R_{sq}); dans cette technique, le courant (I) est appliqué entre les deux sondes extérieures et la différence de potentiel (V) est mesurée pour les deux sondes internes. Etant donné que la résistance du contact est négligeable et la résistance du matériau, on peut obtenir une estimation assez précise de R_{sq} en utilisant la relation du suivante: $R_{sq} = 4,532 (V/I)$. Dans la configuration précédente, un facteur de correction de 4,532 a été appliqué pour l'échantillon (1cm x 1cm) avec des sondes (≈ 1 mm) équidistants et l'épaisseur du film étant nécessairement inférieure à la distance entre les sondes. R_{sq} du SnO₂ non dopé est relativement élevé par

rapport à ceux dopés il est inversement proportionnelle à l'énergie du gap comme le montre la **figure IV.17**. Ceci s'explique par le fait que les électrons libres qui remplissent la queue de la bande de conduction ont un effet direct de minimiser la résistance carrée (R_{sq}) et confirme l'effet du dopage au-delà de 5% Sb.

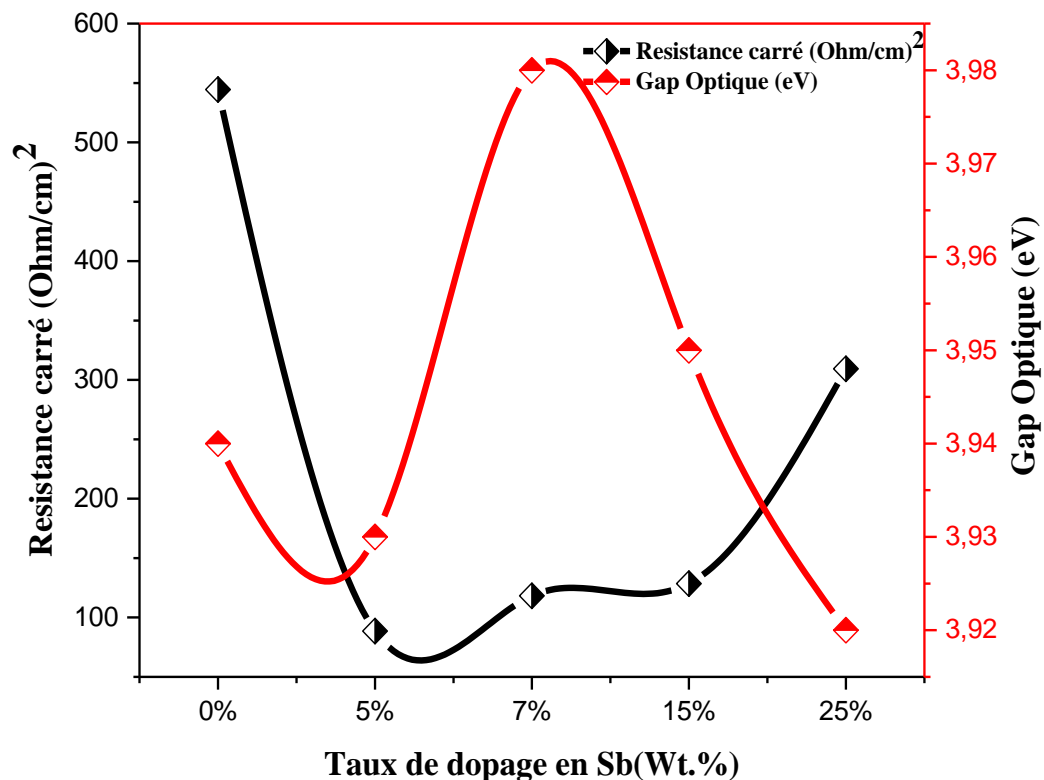


Figure IV.17: Evolution de la résistance surfacique (carrée) et l'énergie de gap en fonction du taux de dopage en antimoine.

La valeur de résistivité de toutes les couches SnO₂ dopé Sb est inférieure à celle du non dopé. par conséquent le dopage au antimoine des couches de SnO₂ réduit d'abord la résistance carrée en augmentant la concentration de dopage , puis atteint le minimum puis se stabilise a une valeurs proches de $100(\Omega/\text{cm})^2$ contre $544(\Omega/\text{cm})^2$ dans le cas d'un oxyde d'étain non dopé. A un taux de 25%, la résistance carrée augmente à la valeur de $309.9(\Omega/\text{cm})^2$ [5].

IV.2.5.2. Effet Hall

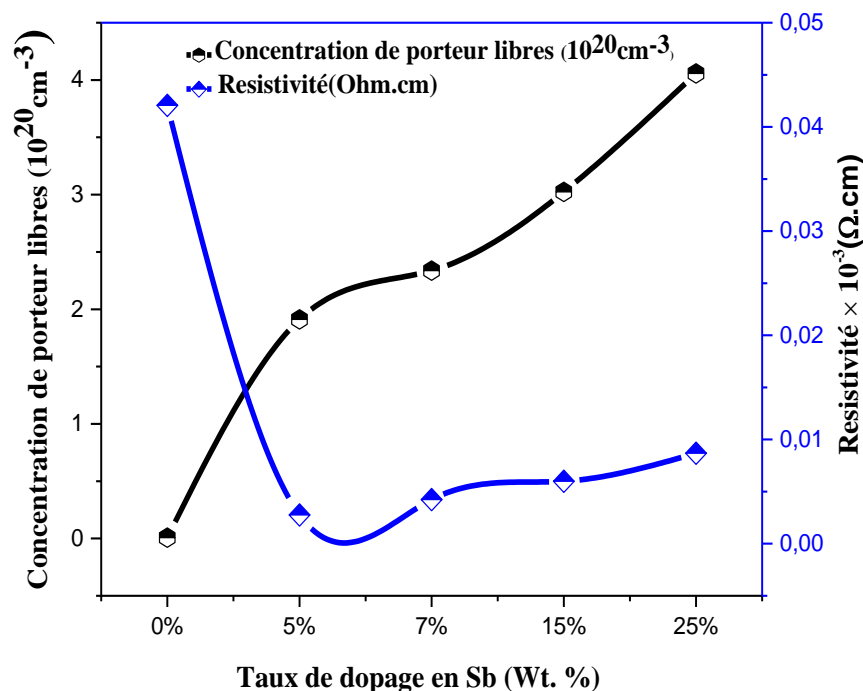
Afin d'évaluer les différents paramètres tels que la résistivité électrique, la mobilité et la concentration de porteurs libres. Les mesures par effet Hall, ont été récapitulées dans le **Tableau IV.4**.

Tableau IV.4: les paramètres électrique obtenus pour les couches de SnO₂ non dopés et dopés Sb.

Sb (Wt.%)	Résistance Surfaccique ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\rho \cdot 10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	n. $10^{20}(\text{cm}^{-3})$	Mobilité (cm^2/Vs)
0	544.92	42.07	23.77	-0.00708	209.2
5	88.55	2.758	362.5	-1.912	11.84
7	118.28	4.239	235.9	-2.337	6.301
15	128.48	5.987	167	-3.02	3.448
25	309.30	8.681	115.2	-4.058	1.772

Les propriétés électriques de nos échantillons sont mesurées à la température ambiante en utilisant un appareil à effet Hall (*HMS-3000*). Les mesures d'Effet Hall ont montré que la conduction de tous les films est de type n, signifiant que les porteurs de charges responsables de la conduction sont majoritairement des électrons libres. Les variations de résistivité et de la concentration de porteurs libres, en fonction de la concentration d'antimoine des couches minces de SnO₂:Sb varient en inverse comme le montre la **figure IV.18**. Ceci peut être expliqué de la manière suivante :

Le dopage par l'antimoine se fait en introduisant des ions Sb⁵⁺ (0.62Å) qui agissent comme des donneurs. Dans un second temps, Lorsque l'antimoine est incorporé dans les couches de dioxyde d'étain, chaque anion Sb³⁺ (0.93Å) remplacent les ions Sn⁵⁺. L'introduction des ions Sb³⁺ génère un niveau accepteur qui compense les donneurs et augmente la résistivité [39].

**Figure IV.18 :** Variation de concentration des porteurs libres et la résistivité de couches de SnO₂ en fonction du taux dopage en antimoine.

le dopage à l'antimoine des couches de SnO₂ entrainera initialement une diminution de la résistivité (en augmentant la densité des porteurs de charges). la résistivité électrique minimale de films minces SnO₂ obtenue pour la couche mince de SnO₂ dopé 5% Sb est d'environ 2.75×10^{-3} ($\Omega \cdot \text{cm}$). La concentration des porteurs libres des couches minces Elle augmente de la valeur $7.08 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ avec les valeurs d'antimoine comme dopant de SnO₂, pour atteindre $4.05 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour 25%. Ceci peut être interprété par la limitation de l'augmentation de la concentration de porteurs par rapport à l'ajout de l'antimoine en solution. Comme il est mentionné dans la littérature que, en déposition par le spray, des couches d'oxydes poly cristallines, l'oxygène vacants sont connus comme des défauts mais aussi peuvent jouer un rôle des donneurs [40,41]. Nous constatons que cette diminution de résistivité est due à l'augmentation des porteurs de charges libres du à l'augmentation des qualités des films. Après l'étude du dopage à l'antimoine de nos couches, les propriétés obtenues sont suffisantes pour utiliser ces dépôts en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ou écrans plats.

La **Figure IV.19**, montre la mobilité des porteurs majoritaires mesurée par effet Hall enregistrés pour des films minces de SnO₂ à différentes concentrations d'antimoine. La mobilité des porteurs diminue de 209.2 à 1,77 cm^2/Vs avec l'augmentation de dopage d'antimoine. Il est bien connu que la mobilité μ dans les semi-conducteurs dopés est généralement limitée par deux mécanismes de diffusion majeurs : (i) Effets de la taille et de dispersion des tailles de grain sur la limite et (ii) la dispersion par les impuretés ionisées [42,43].

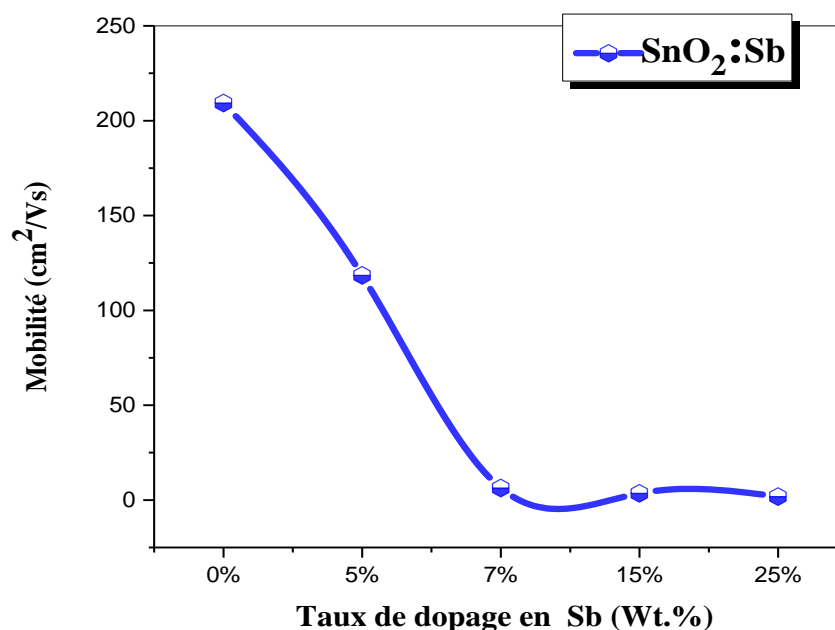


Figure IV.19 : Variation de mobilité en fonction du taux de dopage en antimoine.

IV.2.6. Figure de mérite

La **figure IV.20** présente les figures de mérite pour les différents taux de dopages en antimoine, l'échantillon SnO₂:Sb à 5% s'avérait être le meilleur candidat obtenu. Il possédait une $R_{sh} = 88.55 \Omega/cm^2$ avec une transparence supérieure à 82 % dans le domaine de visible (400-800 nm) donnant une figure de mérite supérieur à $\Phi = 2.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$. Ceci révèle à la formation d'un film de bonne qualité en termes de conductivité et de transmission [5].

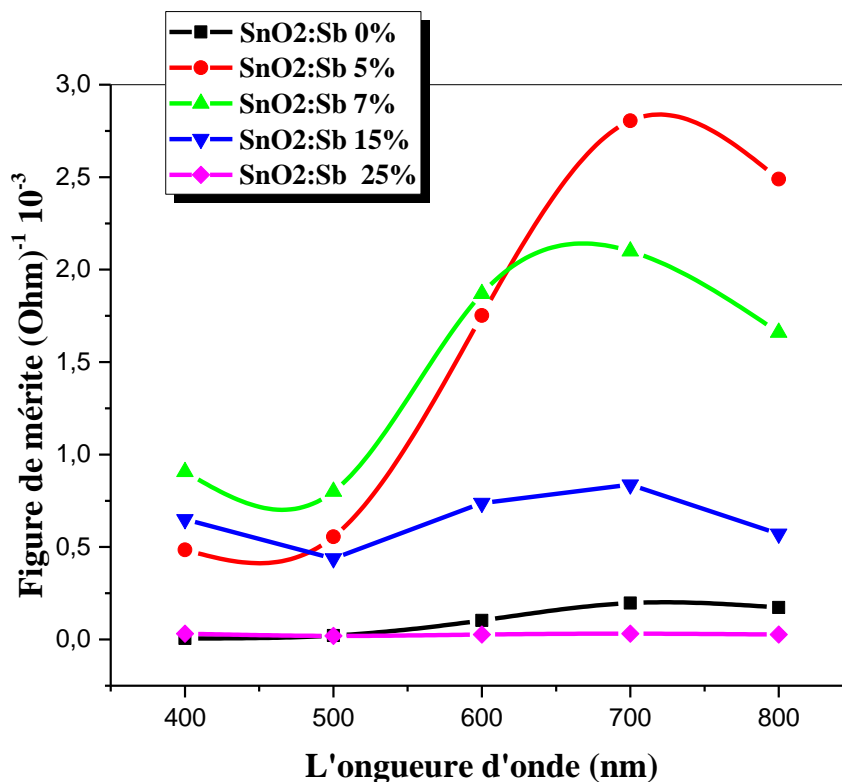


Figure IV.20: La variation de figure de mérite dans la région visible pour différents Taux de dopage en antimoine.

IV.2.7. Analyse par la spectroscopie de photoluminescence

La **figure IV.21** montre l'évolution des spectres de la photoluminescence des couches dioxyde d'étain dopé antimoine.

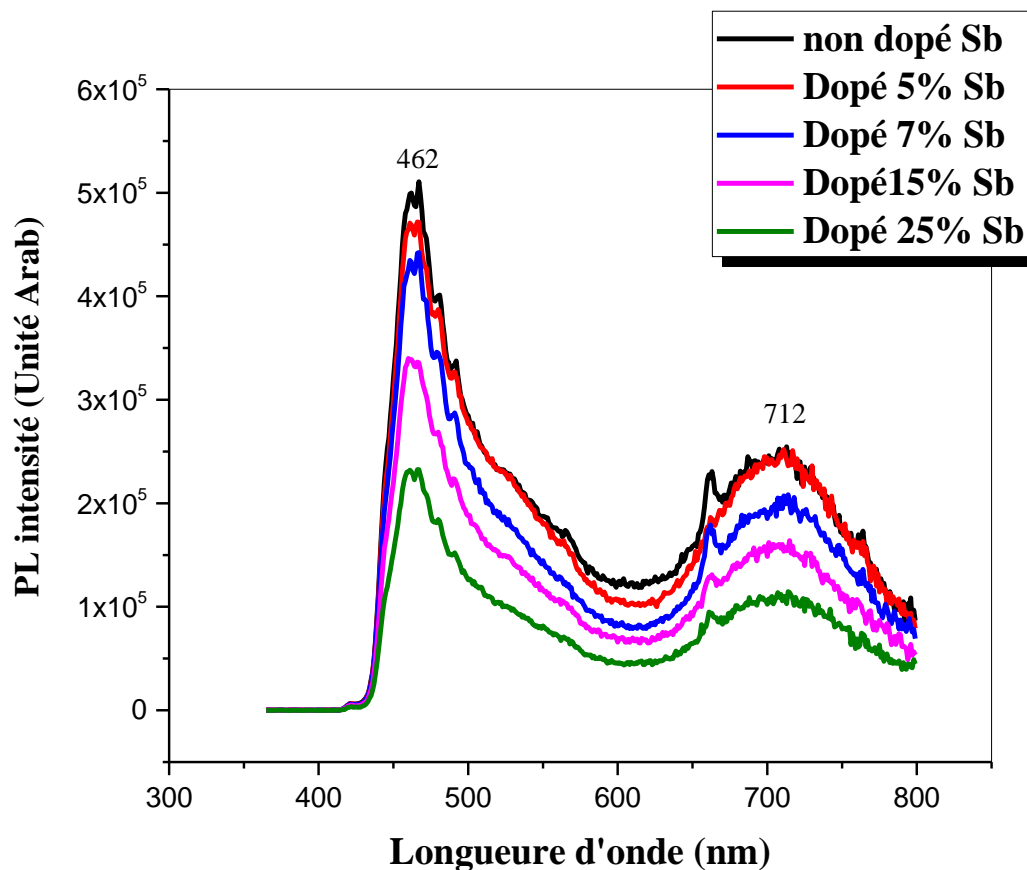


Figure IV.21 : Spectres de Photoluminescence des films SnO₂: Sb.

On remarque, sur cette figure deux pics : le pic principal autour de 462 nm qui est dû à défauts du matériau, notamment à cause de la présence de lacunes d'oxygène dans l'oxyde d'étain [44,45]. Un autre pic apparaît, centré autour de 712 nm dû attribué au défaut interstitiel dans le matériau [45].

De plus, il peut être clairement vu que le spectre PL sont fortement liés au niveau de dopage de Sb, donc l'intensité des spectres de photoluminescence diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage. Cela peut s'expliquer par un guérissant de certains défauts dans le matériau et prouve l'incorporation du antimoine dans les couches de SnO₂.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif principal d'une part l'optimisation de certains paramètres inhérents à la méthode de synthèse spray pyrolyse utilisée pour l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain (SnO_2) et, d'autre part, l'analyse de l'influence du dopage massique sur les propriétés structurales optiques et électriques des couches déposées.

Dans la première partie du travail nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différentes concentrations du précurseur ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) variant de 0,05 à 0,2 mol/l, dans le but d'étudier leur effet sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques. A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés montre que nos films sont poly cristallins avec une structure tétragonal-cassitérite type (rutile). Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance. Les pic les plus intense sont cèle relatif à l'orientation (110), qui situé autour de l'angle $2\theta = 27,03^\circ$. Nous remarquons une évolution des intensités des différents pics de diffraction en fonction des paramètres de dépôts. La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Scherrer. Elle varie de 51.6 à 77.7 nm pour les films de SnO_2 préparés à différents concentrations. L'étude morphologiques a révélé que la morphologie de la surface des films était presque homogène et bien couverte sans trous ni fissure. Nous avons examiné la pureté et la structure chimique par la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) on observe l'existence des liaisons chimiques de type Sn-O, O-Sn-O, Sn-O-Sn, et les deux liaisons adsorbées en surface de types C-H et O-H. La caractérisation optique sur une gamme de 200 à 1200 nm a montré que les films sont transparents avec une valeur de transparence moyenne supérieure à 80% dans la région visible. Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Les valeurs obtenues varient de 3.6 eV à 4 eV.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons élaboré des films minces de SnO_2 dopé Sb. Nous avons étudié l'influence du teneur d'antimoine sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces obtenues. Cette étude fait ressortir les résultats suivant:

- Les résultats de diffraction (DRX) montrent que les films SnO₂ non dopés et dopés sont polycristallins et tétragonal de type cassitérite avec une orientation préférentielle suivant la direction (200) ;
- L'observation morphologique MEB de la surface des films SnO₂ indique que la morphologie de la surface des films dépend fortement de taux de dopage ;
- Les résultats des analyses optiques montrent que les couches élaborées non dopées et dopées ont des valeurs de transmission qui dépassent 80% donc sont transparentes (86-60%) dans le visible et opaques dans l'UV. Et que leurs énergies de gap s'étalent dans la gamme de 3.92 à 3.98 eV ;
- L'étude électrique des couches SnO₂:Sb engendre une diminution de la résistivité ρ qui était de l'ordre de $(2,75 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm})$ pour le dopage de **5%** en **Sb** avec une valeur de R_{sq} la plus faible $R_{sq} = 88.85 \Omega/\text{cm}^2$;
- Les propriétés optiques et les défauts dans les échantillons ont été identifiés par la technique de la photoluminescence à l'ambiante (PL), plusieurs bandes d'émission dans la bande UV et dans le domaine du visible ont été observées. Les bandes d'émission dans le visible sont correspondent à des défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygènes et les interstitiels de l'étain.

Références bibliographiques



Références bibliographiques

Chapitre I

- [1] L. BERGEROT, Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, Thèse De Doctorat, Université De Grenoble, (2015).
- [2] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [3] F.HANINI, Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2014).
- [4] S. Ismat Shah, D. Glocker, Handbook of Thin Film Process Technology, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [5] T. Quang-Phu, F. Jau-Shiung, C. Tsung-Shune, Materials Science in Semiconductor Processing 40 (2015) 664-669.
- [6] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, Comparison of the structural and optical properties of zinc oxide thin films deposited by d.c. and r.f. sputtering and spray pyrolysis, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 293–296.
- [7] M. Guzewicz, J. Grochowski, M. Borysiewicz, E. Kaminska, J.Z. Domagala, W. Rzedkiewicz, B.S. Witkowski, K. Golaszewska, R. Kruszka, Ekielski, A. Piotrowska, Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering, Opt. Appl. XLI(2) (2011) 231–240.
- [8] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5594–5597.
- [9] S. Abed, Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2012).
- [10] R.Al Asmar, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, A. Foucaran, Fabrication and characterization of high quality ZnO thin films by reactive electron.
- [11] A. Madhavi, Ch. Seshendra Reddy, N.V. Ravindra, P. Lokeshand, P. Sreedhara Reddy, Effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical beam evaporation technique, Microelectron. J. 36 (2005) 694–699.
- [12] K. derrar, Effet de la Solution Précurseur sur les Propriétés Optiques et Structurales des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Pyrolyse, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2015).
- [13] Yue Hou, Ahalapitiya, H. Jayatissa, Thin Solid Films 562 (2014) 585–591.
- [14] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD, Superlattices Microstruct. 44 (2008) 127–135.
- [15] W.Hamad, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2009).
- [16] Y. Natsume, H. Sakata, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, Thin Solid Films 372 (2000) 30–36.
- [17] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, J. Alloy. Compd. 489 (2010) 667–673.
- [18] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, App. Phys. Lett. 80 (2002) 3518–3520.

- [19] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2011).
- [20] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale, Lausanne (2003).
- [21] A. Derbali, Effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra, (2011).
- [22] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra,(2014).
- [23] L. Herissi, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des application optoélectroniques, Thèse de doctorat , Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi(2016).
- [24] F.Ynineb, thèse de Magistère, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Université de Constantine (Algérie), (2010).
- [25] S.Tricot, Thèse de Doctorat , Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Université d'Orléans (France), (2008).
- [26] A. Hafdallah, thèse de Magister, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique,Université Mentouri Constantine, (2007).
- [27] S.Yahiaoui, Leffet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique,Mémoire de Magister,Université Mohamed Khider – Biskra, (2014).
- [28] L. Tomasini, (Sollac Group Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT, (2001).
- [29] S. S. Kim, B. T. Lee, Thin Solid Films, 446(2004)307.
- [30] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films, 369(2003) 431-432.
- [31] E. S. Shim, H. S. Kang, J. S. Kang, J. H. Kim and S. Y. Lee. App. Surf. Sci., 196 (2002) 474.
- [32] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579
- [33] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [34] Yan-mei Jiang, Pulverisation cathodique assistee par ordinateur, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [35] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [36] K. Medjnoun , Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour des application photovoltaïques, thèse doctorat , Université Mouloud Mammeri -Tizi-Ouzou ,(2015) .
- [37] N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull, L.E. Brus, Luminescence and photophysics of cadmium sulfide semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state, J. Phys.Chem. 90 (1986) 3393-3399.
- [38] E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, Phys. Rev, 93 (1954) 632.
- [39] Yoonjoon Choi, Subra Suresh, Size effects on the mechanical properties of thin polycrystalline metal films on substrates, Acta Materialia 50 (2002) 1881–1893.
- [40] POPESCU, Simona Andreia Jacota. Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd: microstructure et biocomptabilité, Thèse de doctorat, (2008).
- [41] N.Boufaa, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂), thèse de Doctorat, Université de Constantine (Algérie) ,(2012).
- [42] M. Khachba, Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2018).

- [43] A.Saad, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif1, (2015).
- [44] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, *J. Alloy. Compd.* 489 (2010) 667–673.
- [45] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄, Thèse de doctorat, Université Constantine1, (2013).
- [46] T. Takagahara, K. Takeda, Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 15578.
- [47] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, (2010).
- [48] K. Kamli, Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2013).
- [49] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, (2008).
- [50] A. Allag, Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray, thèse de doctorat, Université de Biskra, (2018).
- [51] R. Barir, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray, thèse de doctorat, Université de Ourgla, (2018).
- [52] F. Caillaud, A. Smith & J.F. Boumard, *Jour of Europ. Ceram. Societ.* 9(1992)447-452.
- [53] www.Crhea.Cnrs.fr/Crhea/ZnO.Opto.Spin.Htm.
- [54] L. Wnled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikno Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.37, (1998), L288-290.
- [55] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [56] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Science Direct, Physica; E.* 35, (2006) 131-138.
- [57] M. Hee Choi, T. Young Ma, *Materials letters*, (2007).
- [58] G. K. Wehner, *Phys. Rev.* (1971) pp.690.
- [59] E. Stauffer, *Science & Justice*, (2003) 43, 29-40.
- [60] A. Al-Ahmadi, Thèse pour obtenu grade de master de science, (2003).
- [61] U. Alver, T. Kilinc, E. Bacaksiz, S. Nezir, *Materials Chemistry and Physics*, 106(2007) 227-230.
- [62] R. Schrodter, *Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods*, University Blacksburg, (2001).
- [63] F. Jousef Haug, *Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich*, (2001).
- [64] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *J. Appl. Phys.* 83 (4) (1998) 2104–2111.
- [65] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi, (2008).
- [66] A. Hafdallah, K. Derrar, M.S. Aida et N. Attaf, *Afrique Science.* 12 (2016) 26–33.
- [67] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, UMR CNRS (2003).
- [68] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V, (2013).

- [69] K. Daoudi, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (2003).
- [70] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, UMR CNRS (2003).
- [71] www.scopus.com
- [72] A. Fathallah, Regroupement de techniques de caractérisation de matériaux destinés à l'énergie solaire pour optimisation et mesures industrielles, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, (2015).
- [73] Public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri_semiconducteurs_1.htm
- [74] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers de paris, (2009).
- [75] N.Boubrik, comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [76] J.M.M Mochel, US.patent 2, 564,706.
- [77] A.I. Inamdar, Solar Energy Materials & Solar Cells, 91(2007) 864-870.
- [78] E. Elangovan et al, Thin solid films, 476 (2005) 231-236.
- [79] T.H. Fang, Applied Surface Science, 220 (2003) 175-180.
- [80] G. Geoffroy et al, Active and passive Electronic Compounds, 14(1991) 111-118.
- [81] R. Tala-Ighil et al, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (2006) 1797-1814.
- [82] E. Fortunato, Solar Energy & Solar cells, 92 (2008) 1605-1610.
- [83] G.M. Nam et al/ Journal of Information Display, 9 (2008) 8-11.
- [84] E. Elangovan, Applied Surface Science 249 (2005) 183-196.
- [85] S. Assia, International Journal of Chemical and Biological Engineering 2:1 (2009) 48 51.
- [86] R. Parra et al, Materials Research Bulletin, 43(2008) 3202-3211.
- [87] E.N. Dattoli et al, Nano Letters, 7(2007) 2463-2469.
- [88] X.L. Wang et al, Journal of Physical Condensed Matter, 20(2008) 045214.
- [89] J. Joseph et al, Chinese Journal of Physics, 45 (2007) 84-97.
- [90] K. Galatsis et al, Sensors and Actuators B 93, (2003) 562-565.
- [91] M-M. Bagheri-Mohaghighi et al, Solid State Sciences, 11 (2009) 233-239.
- [92] K. Jain et al, Sensors and Actuators B, 113(2006) 823-829.
- [93] J. W. Heo et al, Electrochemical and Solid-Stat Letters, 7(2004) 309-312.
- [94] O. Maksimov, Revue of Advanced Materials Science, 24 (2010) 26-34.
- [95] S. Shet et al, J. Materials Research, 25 (2010) 69-75.
- [96] J. Wang et al, Thin Solid Films, 515 (2007) 8785-8788.

CHAPITRE II

- [1] M. Hellal, Elaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines, thèse de Magister, Université Constantine 1 (2014).
- [2] N. Boufaa, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂), thèse de Doctorat, Université de Constantine (Algérie), (2012).
- [3] M. Khachba, Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain thèse de Doctorat, Université de Constantine (Algérie), (2018).
- [4] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).
- [5] www.iu.fr/dif/3D8crystals.
- [6] V. Roge, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, (2015).
- [7] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h, J. Amouroux" Journal of Vacuum Science and Technology, A 16(4), p.2240, 1998.
- [8] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev" Sensors and Actuators, B 55, p. 55, 1999.
- [9] M. Batzill, U. Diebold, Prog. Surf. Sci. 79 (2005) 47–154.
- [10] M. Alberto Sánchez-García, A. Maldonado, L. Castanede, R. Silva-Gonzalez, M. de la Luz Olvera, Mater. Sci. Appl. 3 (2012) 690–696.
- [11] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura Japanese Journal of Applied Physics, vol35, part2, N°6A, p.722, 1996.
- [12] F. Hellegouarc'h, Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, (1998).
- [13] A. Rahal, S. Benramache, B. Benhaoua, J. Semiconduct. 34 No (8) (2013)
- [14] T. J. Stanimirova, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7(2005), 13335-1340.
- [15] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, Z. Ye, Journal of Crystal Growth 259 (2003) 282-285.
- [16] T. Kacel, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, (2007).
- [17] M. Gaidi, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique De Grenoble, (1999).
- [18] S. Laghrib, Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas– SETIF, (2018).
- [19] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol- Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra , (2014).
- [20] A. Benhaoua, caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans cellules solaires, (2016).
- [21] H. Sefardjella, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctorat en Sciences, Université 20 aout 1955- Skikda, (2015).
- [22] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, Superlattices Microstruct. 70 (2014) 61–69.
- [23] J. Robertson, Can. J. Phys., 92, (2014) 553-560.
- [24] R.G. Gordon, Criteria for Choosing Transparent Conductors, MRS Bulletin, 2000.
- [25] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, Journal of Applied Physics, Vol.47, N° 9, September 1976.

- [26] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258.
- [27] E. Elangovan, *Applied Surface Science* 249 (2005) 183-196.
- [28] A.I. Inamdar, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91(2007) 864-870.
- [29] S. Chakraborty, A. Sen , H.S. Maiti *Sensors and Actuators B* **115** (2006) 610–613.
- [30] S. Sujatha Lekshmeey, K.Joy, Springer Science Business Media New York, (2013).
- [31] Xiatao. Hao, Jin. Ma, Deheng. Zhang, Yingge. Yang, Xiangang. Xu, Feng.Chen, Honglei. Ma, *Applied Surface Science* **189**(2002)157-161.
- [32] Yue-Song He, Joe C. Campbell, and Robert C. Murphy, M. F. Arendt, John S. Swinnea, *J. Mater.* , Vol. **8**, No. 12, (1993)
- [33] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, *Vacuum* **66** (2002) 365–371.
- [34] Sk. F. Ahmed, S. Khan, P. K. Ghosh, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, *J Sol-Gel SciTechn* **39** (2006), 241–247
- [35] M. Girtan, A. Bouteville, g. G. Rusu, M. Rusu, *Journal of Optoelectronics And Advanced materials* Vol. **8**, No. 1, (2006), 27 – 30.
- [36] Rajeeb Brahma, M Ghanashyam Krishna and A K Bhatnagar, *Bull. Mater.Sci*, Vol. **29**, No. 3, (2006) 317–322.
- [37] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manaud , R. Decourt , C. Labrugere, T. Buffeteau, G. Campet, *Applied Surface Science* **253** (2007) 5240–5249.
- [38] G. Heiland, *Sensors and Actuators*, 2 (1982), 343.
- [39] F. Hellegouarc'h, Procédé plasma CVD de dépôt des couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques ,Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, (1998).
- [40] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers de paris, (2009).
- [41] Joret, Prost Vitrages à isolation thermique renforcée, *Techniques de l'ingénieur*, BE 9080, novembre (1999).
- [42] B.Laforge, Etude et développement de couches minces de germanium pour une utilisation comme électrode négative dans des microaccumulateurs, These de Doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine École des Mines de Nancy, (2006).
- [43] G. Goward, L. Nazar et W. Power, *Journal of Material Chemistry*, 2000.
- [44] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich et D. Schleich, *Journal of the Electrochemical Society*, 1998.
- [45] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasam et R. Karthikeyan, *Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society*, Toronto, 2000.
- [46] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun et K. Yun, *Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society*, Toronto, 2000.
- [47] Francesca Di Lupo, Claudio Gerbaldi, Giuseppina Meligrana, Silvia Bodoardo, Nerino Penazzi *Int.J.Electrochem. Sci*, **6**(2011)3580 – 3593.
- [48] Greenwood. N.N. and Earnshaw .A, *Chemistry of the Elements*, and Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK. 1997.
- [49] Fuller. M.J. and Warwick. M.E., Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide, *J.Catal.* 29, 441, 1973.

- [50] Amalric-Popescu. D. and Bozon-Verduraz F, SnO₂-supported palladium catalysts: activity in de NO_x at low temperature, Catal. Lett.64, 125, 2000.
- [51] A. benaboud, Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer, Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi - Oum ElBouaghi, (2018).
- [52] M.K.Nazeerudin, F.De Angelis, S.Fantacci, journal, 127 (ACS), 16835-16847.
- [53] Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, Sensors and Actuators B 98 (2004) 239–246.
- [54] D. Hatem, F. Nemmar et M.S. Belkaid, Revue des Energies Renouvelables Vol. 12 N°1 (2009) 77 – 86.
- [55] R.Tala-IghilM.Boumaour, K.Melhani, F.Ait Amar et A.Iratni, Revue des énergies renouvelables vol11n°2(2008)277-280.
- [56] Zerdoum et A. Gueddim, Rev. Energ. Ren. : Zones Arides (2002) 87-93.

CHAPITRE III

- [1] A. Zarefy, Nanostructure et couplage magnétique dans des couches minces (Pt=Co)₃=IrMn à anisotropie d'échange perpendiculaire, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, (2011).
- [2] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de Magistère, Université de Biskra, (2013).
- [3] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phy;31(1998).
- [4] A. Allag, Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray, thèse de doctorat, Université de Biskra, (2018).
- [5] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Université Mohamed Khider – Biskra, (2014).
- [6] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [7] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.
- [8] J. Am. Chem. Soc, Temperature—Its Measurement and Control in Science and Industry, Journal of the American Chemical Society, 78 (1956) 5707-5708.
- [9] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: Kolloidchemie Ein Lehrbuch, Springer, (1912) 387-409.
- [10] Jung-Hun Chae, Jae-Youl Lee, Sang-Won Kang, Sensors and Actuators 75(1999)222– 229.
- [11] N. R. Mathews, Erik R. Morales, M. A. Cortés-Jacome, J. A. Toledo Antonio, Solar Energy 83 (2009)1499–1508.
- [12] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, M.S. Aida, A.Sanchez Juarez, Synth. Metals 161 (2011) 1509-1516.
- [13] A. Rahal, S. Benramache, B. Benhaoua, The effect of the film thickness and doping content of SnO₂: F thin films prepared by the ultrasonic spray method, Journal of Semiconductors, 34(9), 093003.
- [14] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997) 4.
- [15] F.Hanini, Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2014)
- [16] H.Abdelkader, Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2016).
- [17] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters , 2002,**57**, 573-579.

- [18] Y.C. Goswami, V. Kumar, V. Ganesan, P. Rajaram, Citation : AIP Conf. Proc,2013 ,1512 -1290.
- [19] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, A Short Course for Engineers and Scientists, John Wiley et Sons (1972).
- [20] F. Ynineb, Thèse de Magister, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Université Mentouri Constantine, (2010).
- [21] T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [22] N. Boubrik, comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [23] N. A. Bakr, S. A. Salman, M. N. Ali, Advances in Materials 5(4) (2016) 23-30.
- [24] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider -Biskra, (2008).
- [25] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.
- [26] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V (2013).
- [27] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol- Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).
- [28] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2013).
- [29] Ch. NASSIRI, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor), thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat. (2017).
- [30] S. Benkara, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda, (2014).
- [31] A. Benhaoua, Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaborées par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ourgla, (2016)
- [32] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Mémoire de Magister, Université Achahid Hamma Lakhdar-El-Oued, (2013).
- [33] I. Guesmi, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymères de forme complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, Université Paris Sud-Paris XI, (2012).
- [34] Ibe, U.O, and Mgbenu, E.N, Activation energy in the annealing of silver films, Nig. Journ. of physics 9, 37-40 (1997).
- [35] L. J. Van Der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Philips Res. Rep 13 (1958) 44.
- [36] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat, Université de Grenoble (France), (2012).

CHAPITRE IV

- [1] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Optik. 127 (2016) 2653–2658.
- [2] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data, 2003, Version 2.4, Card No. 88-0287.

- [3] Nadir F. Habubi, Ziad M. Abood, Ahmed N. Algameh, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. 65 (2016) 80-90.
- [4] Saji chacko, ninan sajeeth philip, and v. k. vaidyan; effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO₂ thin films; pss header will be provided by the publisher.
- [5] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi; effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic; superlattices and microstructures 70 (2014) 61-69.
- [6] Y. Wang, J. Ma, Feng Ji, Xuhu Yu, Honglei Ma, J. Lumin. 114 (2005) 71–76.
- [7] J. Garnier, A. Bouteville, J. Hamilton, M.E. Pemble, I.M. Povey, A comparison of different spray chemical vapour deposition methods for the production of undoped ZnO thin film, Thin Solid Films 518 (2009) 1129–1135.
- [8] E. Çetinörgü, C. Gümüş, and R. Esen, Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films, Thin Solid Films 515(4) (2006) 1688–1693.
- [9] M.R. Islam, J. Podder, Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor, Cryst. Res. Technol. 44 (3) (2009) 286–292.
- [10] S. Abed, Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2012).
- [11] Chris Eberspacher, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube; Thin solid films, 136 (1986) 1-10.
- [12] H. Abdelkader, Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2016).
- [13] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5594–5597
- [14] Zhijie Lia, Wenzhong Shenb, Xue Zhangc, Limei Fanga, Xiaotao Zua, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 327, 17, 2008.
- [15] Investigations of the Effects of the Growth of SnO₂ Nanoparticles on the Structural Properties of Glass-Ceramic Planar Waveguides Using Raman and FTIR Spectroscopies. Journal of Molecular Structure, 976, 314-319.
- [16] O.N. Gavrilenko, E.V. Pashkova and A.G. Belous, Russ. J. Inorg. Chem. 52, 1835, 2007.
- [17] J. Zhang and L. Gao, ‘Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol gel method, Journal of Solid State Chemistry. 177, 5, 1425, 2004.
- [18] Amalric-Popescu, D. and Bozon-Verduraz, F. (2001) Infrared Studies on SnO₂ and Pd/SnO₂. Catalysis Today, 70, 139-154.
- [19] K. Derrar, M. Zaabat, I. Zerrouk, A. Hafdallah, N. Rouabah, B. Gasmi, Optical and Structural Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique: Effect of Solution Concentration, Defect and Diffusion Forum 397, 179-186.
- [20] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, A. Hafida, K. Nabila, Chin. Phys. B. 2 (2016) 046801.
- [21] Y. Aoun, B. Benhaoua, S. Benramache, B. Gasmi, Optik. 126 (2015) 5407–5411.
- [22] S. Rahmane, M.S. Aida, M.A. Djouadi and Barreau, Superlattices and Microstructures, 79(2015) 148.
- [23] asama. n. naje1, azhar s. norry2, abdulla. m. suhail, preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles, copyright to ijrset; vol. 2, issue 12, décembre (2013).
- [24] G. turgut, e. sonmez, s. aydin, r. dilber, u. turgut; the effect of MO and f double doping on structural, morphological, electrical and optical properties of spray deposited SnO₂ thin films; ceramics international 40(2014)12891-12898.

- [25] eyüp fahri keskenler, güven turgut, serdar aydin, seydi dogan, bahattin duzugun, the effect of fluorine and tungsten co-doping on optical, electrical and structural properties of tin (iv) oxide thin films prepared by sol-gel spin coating method, *optica app licata*, vol. x liii, no. 4, 2013.
- [26] S.M. Rozati, The effect of substrate temperature on the structure of tin oxide thin films obtained by spray pyrolysis method, *Materials Characterization* 57 (2006) 150-153.
- [27] P.S. Patil, R.K. Kawar, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare; Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films; *Ceramics International* 29 (2003) 725-734.
- [28] A. Allag, Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray, thèse de doctorat, Université de Biskra, (2018).
- [29] A.Rahal, A. Benhaoua, Ch. Bouzidi, B. Benhaoua, G.Brahim; Effect of antimon doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic; *Superlattices and Microstructures* 76 (2014) 105-114.
- [30] A.Rohatgi, T.viverito and L.H.Slack, *J.Am Ceram.Soc.*, 57(1974)278.
- [31] H.w. Lehmann and R. windmer, *thin Solid Films* 27(1975)359.
- [32] Seung-Yup Lee, Byung-Ok Park, Structural, electrical and optical characteristics of SnO₂:Sb thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 510 (2006) 154-158.
- [33] Soheila hemmatzadeh saeedabad, gurpreet singh selopal, seyed mohammad rozati, yaser tavakoli, and Giorgio sberveglieri, From Transparent Conducting Material to Gas-Sensing Application of SnO₂: Sb Thin Films, *Journal of electronic materials*, (2018).
- [34] K.Y. Rajpure, M.N. Kusumade, Michael N. Neumann-Spallart, C.H. Bhosale, Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO₂ thin films, *Materials Chemistry and Physics* 64 (2000) 184-188.
- [35] G. L. Zou, R. Liu, W. X. Chen, and Z. D. Xu, "Preparation and characterization of lamellar-like Mg(OH)₂ nanostructures via natural oxidation of Mg metal in formamide/water mixture," *Materials Research Bulletin*. 42, 6, 1153, 2007.
- [36] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, M.A. Maaref, Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process, *Superlattices and Microstructures* . 50 (2011) 591-600.
- [37] A.R. Babar, S.S. Shinde, A.V. Moholkar, et al, Sensing properties of sprayed antimony doped tin oxide thin films: Solution. molarity, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3108.
- [38] S. Gupta, B.C. Yadav, Prabhat K. Dwivedi, B. Das, Microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis, *Mater. Res. Bull.* 48 (9) (2013) 3315-3322.
- [39] E. Elangovan, *Applied Surface Science* 249 (2005) 183-196.
- [40] H. Sefardjella, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, thèse de doctorat à Université 20 aout 1955-Skikda, Algérie.
- [41] Ch. NASSIRI, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Fe, Antimoine, Fluor), thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat. (2017).
- [42] B. Thangaraju, *Thin Solid Films* 402 (2002) 71.
- [43] S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth* 197 (1999) 858.
- [44] Chang S S and Park D K 2002 *Mater. Sci. Eng. B* 95 55.
- [45] Jeong J, Choi S P, Chang C I, Shin D C, Park J S, Lee B T, Park Y J and Song H J, 2003 *Solid State Commun.* 127 595 .

Liste des travaux

• *Articles*

1. **K.Derrar**, M.Zaabat, I. Zerrouk, A.Hafdallah, N.Rouabah et B.Gasmi, ‘Optical and Structural Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique: Effect of Solution Concentration’, Defect and Diffusion Forum 397, 179 – 186.
2. A.Hafdallah, **K.Derrar**, MS.aida, N.Attaf, Effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse, Afrique Science 12 (3), 26-33.

• *Communication*

1. **K.Derrar** and all, photocatalytic degradation of methylene bleu by Sb:SnO₂ thin film under solar light irradiation, Third international symposium Medicinale Plants and Materials (MPM 2020), 25-27 Fevrier 2020, Université Larbi Tbessi –Tebessa .
2. **K.Derrar** and all, ZnO thin film deposited by pyrolysis spray method , International Training Days of Science and Engineering, 15-17 Decembre 2019, Université Larbi Ben Mhidi-Oum El Bouaghie .
3. **K.Derrar** and all, Structura and optical properties of SnO₂ thin film prepared by spray pyrolysis, 1^{er} journée national en Energies Renouvelables et Maeriaux Avancés (JNERMA), 13 November 2018, Université Larbi Ben Mhidi-Oum el Bouaghie.

Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain SnO₂ par la méthode spray pyrolyse. Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de ces films ont été étudiées à l'aide de différentes techniques: diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage, rayons proche infrarouges, spectroscopie UV et visible, méthode des quatre pointes, effet Hall et photoluminescence. Les travaux furent commencer par une série d'échantillons de dioxyde d'étain ont été préparés à différentes concentrations (0.05, 0.1, 0.15 et 0.2 mol/l) sur des substrats en verre. Dans la deuxième partie, une étude a été réalisée sur l'effet du dopage avec l'antimoine (15, 7, 5, 0 et 25 Wt.% Sb) sur les propriétés physiques des couches minces de dioxyde d'étain. L'étude structurale a montré que les couches minces de SnO₂ sont cristallisées en phase rutile. Les résultats de la caractérisation optique montrent que tous les films sont transparents (85 - 90%) dans le visible et opaque dans UV, ainsi que la bande interdite de tous les échantillons est entre 3,6 eV et 3,9 eV. En ce qui concerne l'effet du dopage en Sb, les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que tous les films minces SnO₂ dopé Sb ont une structure cristalline de type rutile et l'orientation préférentielle change avec l'ajout du dopage en Sb de (110) à (200). La taille des cristaux varie de 26,3 à 58 nm. Les observations en MEB des échantillons montrent que la morphologie de la surface et la taille des grains affectées par le taux de dopage. Les films (SnO₂: Sb) sont transparents dans la région visible à environ 86% et opaques dans la région ultraviolette. La bande interdite, déterminée à partir des spectres de transmission varie entre 3,92 et 3,98 eV. La caractérisation électrique établit que la conductivité électrique maximale est de 362,5 (Ω.cm)⁻¹ obtenue pour l'échantillon dopé (5% Wt.Sb) avec une valeur de résistance très faible estimée à 2,758 (Ωcm).

Mots clés : Couche mince, SnO₂, dopage, Spray Pyrolyse, DRX, MEB, UV-Vis, Conductivité.

Abstract

This work is devoted to the development of tin oxide thin films by pyrolysis spray method. The structural, morphological, optical and electrical properties of these films have been studied using different techniques: X-ray diffraction, electron scanning microscope, near-infrared ray, UV and visible spectroscopy, the method of the four probes, the Hall Effect and Photoluminescence. The first of this work, a series of samples of tin oxide were prepared in different concentrations (0.05, 0.1, 0.15 and 0.2 mol /l) on glass substrates. In the second part, a study was made of the effect of doping with antimony (15, 7, 5, 0 and 25 Wt. %Sb) on the physical properties of tin oxide thin films. The structural study showed that the SnO₂ thin films are crystallizes in rutile phase. The results of optical characterization show that all the films are transparent (85 to 90%) in the visible and opaque in UV, as well as the band gap of all the samples lies in the range of 3.6eV and 3.9eV. With regard to doping, tin oxide thin films doped Sb (SnO₂: Sb) ,X-ray diffraction results showed that all tin oxide thin films Sb doped SnO₂ have a crystal structure of rutile type and the preferential orientation changes with the addition of Sb doping from (110) to (200). The size of the crystals ranges from 26.3 to 58 nm. SEM observations of the surface show that surface morphology and grain size affected by the doping rate. Thin films (SnO₂: Sb) are transparent in the visible region about 86% and opaque in the ultraviolet region. The band gap, determined from the transmission spectra and varies between 3.92 and 3.98 eV. As for the electrical characterization shows a maximum electrical conductivity of 362.5 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ obtained for the film doped with (5 Wt. % Sb). That is, a very weak resistance was estimated at 2.758 ($\Omega \text{ cm}$).

Keywords: Thin films, Tin oxide, dopage, pyrolysis spray , X-ray diffraction, MEB, UV and visible spectroscopy, conductivity .

ملخص

نهتم في هذا العمل بتحضير شرائح رقيقة من ثاني أكسيد القصدير SnO₂ باستعمال طريقة الرش الحراري. تمت دراسة الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الضوئية و الكهربائية لهذه الشرائح ، وذلك باستعمال تقنيات تشخيص مختلفة : انعراج الأشعة السينية، المجهر الماسح الإلكتروني، الأشعة الحمراء القريبة، مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، طريقة المسابر الأربعة ، مفعول هول وكذلك جهاز الانبعاث الضوئي. في الجزء الأول من هذا العمل، تم تحضير سلسلة من العينات من أكسيد القصدير بمختلف التراكيز (0.05, 0.1, 0.15, 0.2 مول/ل) على ركائز من الزجاج مع تثبيت بقية الوسائط مثل درجة حرارة المسند و مدة الترسيب. أما في الجزء الثاني، تم إجراء دراسة تأثير التطعيم بالأنتموان (15,7,5,0 و 25 % وزنيا) على خصائص الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير. الدراسة البنيوية بينت أن للشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير بنية بلورية من نوع روتيل، كما بينت القياسات الضوئية أن طبقات أكسيد القصدير شفافة (80-90 %) في المجال المرئي و عاتمة في المجال فوق البنفسجي ، و أن قيم الطاقة للعصابة الممنوعة التي تم الحصول عليها تتراوح بين 3.6eV و 3.9eV. فيما يتعلق بالتطعيم ، أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير المطعمة بالأنتموان بنية بلورية من نوع روتيل حيث يتغير الاتجاه المفضل بإضافة التطعيم بذرات الأنتموان من (110) إلى (200). أما حجم البلورات فتتراوح بين 26.3 و 58 نانومتر. نتائج المجهر الماسح الإلكتروني أظهرت أن نسبة التطعيم تؤثر بشكل كبير على السطح و حجم الحبيبات. الشرائح الرقيقة للعينات تكون شفافة في المجال المرئي في حدود 86% بينما طاقة النطاق الممنوعة تتغير بين 3.92 و 3.98 إلكترون فولط. أما بالنسبة للنتائج الكهربائية سمحت لنا بإيجاد الناقلية الأعظمية في حدود $362.5(\Omega.cm)^{-1}$ و ذلك من أجل الشريحة المطعمة بالأنتموان 5% وزنيا، أي مقاومة ضعيفة جدا قدرت ب $2.758(\Omega.cm)$.

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة ، أكسيد القصدير، التطعيم ، الرش الحراري، حيود الأشعة السينية، المجهر الماسح الإلكتروني ، مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ، الناقلية .

Les Articles

Optical and Structural Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique: Effect of Solution Concentration

DERRAR Khaoula^{1,a*}, ZAABAT Mourad^{1,b}, ZERROUK Imededdine^{1,c}, HAFDALLAH Abdelkader^{2,d}, ROUABAH Nouhad^{1,e} and GASMI Brahim^{3,f}

¹Laboratory of Active Components and Materials, University of Oum El Bouaghi, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

² Applied and Theoretical Physics Laboratory, University Larbi Tebessi - Tebessa, 12002 Tebessa, Algeria

³Laboratory of thin film and application, Faculty of Science, University of Biskra, Biskra 07000, Algeria

^akhaoula.derrar@gmail.com

Keywords: SnO₂, Thin films, Spray pyrolysis, Solution concentration, XRD, Transmission, SEM

Abstract. This article presents the elaboration of tin oxide (SnO₂) thin films on glass substrates by spray pyrolysis technique. Our interest is on the investigation of Effect solution concentration on the structural, optical and morphological properties of the films. Structural analysis by X-ray diffraction showed that the deposited films are polycrystalline in nature with a tetragonal structure having a preferential orientation along with (1 1 0) plane. SEM micrograph proved the existence of small cracks on the film surface, EDS confirmed the composition percentage ratio of Sn and O₂ and no trace of impurities could be detected. The spectrophotometer UV-Visible confirms that it is possible to get good transparent SnO₂ films with a transmission of 80 to 90% in the visible. The values of optical band gaps vary between 3.6 and 4.0 eV depending on the spraying solution concentration.

Introduction

Tin oxide (SnO₂) had a considerable attention due to its amazing properties like, eminent chemical stability, high transparency, low resistivity, SnO₂ is insulator in its bulk condition, while it shows a semiconductor behavior when prepared as a thin film due to the deviation from stoichiometry result as n-type semiconductor, topmost infrared reflectivity, SnO₂ possess high electron mobility and wide band gap together with non toxicity and redundancy in nature[1-4]. For these reasons, SnO₂ was spotlighted in many numerous applications such as potential anode in lithium-ion batteries [5], solar cells [6], gas sensors [7,8], varistors [9] and photocatalysis[10]. Various experimental techniques were adopted to successive ionic layer adsorption and reaction SILAR[11], electron beam evaporation technique[12],chemical vapor deposition[13] and spray pyrolysis [14,15]. Spray pyrolysis technique was used in this work to deposit SnO₂ thin films onto glasses substrates with different concentrations and study the effect of molarity on the structural, morphological and optical properties of nanostructure SnO₂ thin films.

Table 1. The experimental conditions for the deposited SnO₂ thin films

	Deposition time(min)	Solution concentration(M)	Substrate temperature(°C)
Tin(II) Chloride Dihydrate [SnCl ₂ .2H ₂ O]	5	0.05 - 0.2	400

Results and Discussion

X-ray diffraction spectra of SnO₂ thin films prepared at different solution concentration are shown in Fig. 1. The peaks with the Miller indices given belong to the SnO₂ [8]. The presence of sharp structural peaks in these x-ray diffraction patterns confirmed the polycrystalline nature of the films. All thin films have (110) as the preferred orientation. This (110) preferred orientation is due to the minimal surface energy which the SnO₂ crystallites, corresponds to the densest packed plane [13-17]. The intensity of the peak is enhanced with increasing the solution concentration; it becomes intense when the solution concentration is equal to 0.2 M.

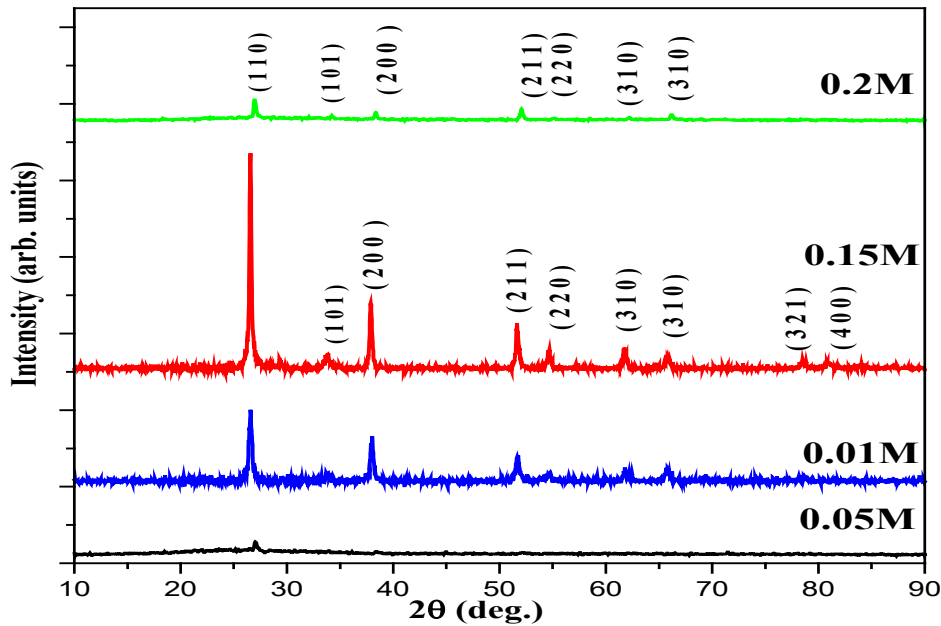


Figure 1. XRD patterns of SnO₂ thin films deposited at different solution concentration

the grain size of crystallites was calculated using a well known Scherrer's formula [16]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\Theta$$

Where D is the grain size of crystallite, ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) the wavelength of x-rays used, β the broadening of the diffraction line measured at half its maximum intensity in radians and θ the angle of diffraction.

The variation of grain size with solution concentration for these films is presented in (Figure 2).

The grain size increases with the solution concentration (0.05 to 0.15 M) from 50 to 85 nm, and then it decreases to 65 nm (0.2 M). The first behavior is logical because the increase of the solution concentration is always accompanied by the increase of the grain size. In the second behavior, the decreasing of grain size (0.2 M) may be explained by the decrease of the crystalline quality due to the increase of disorder during film growth (see Fig.5).

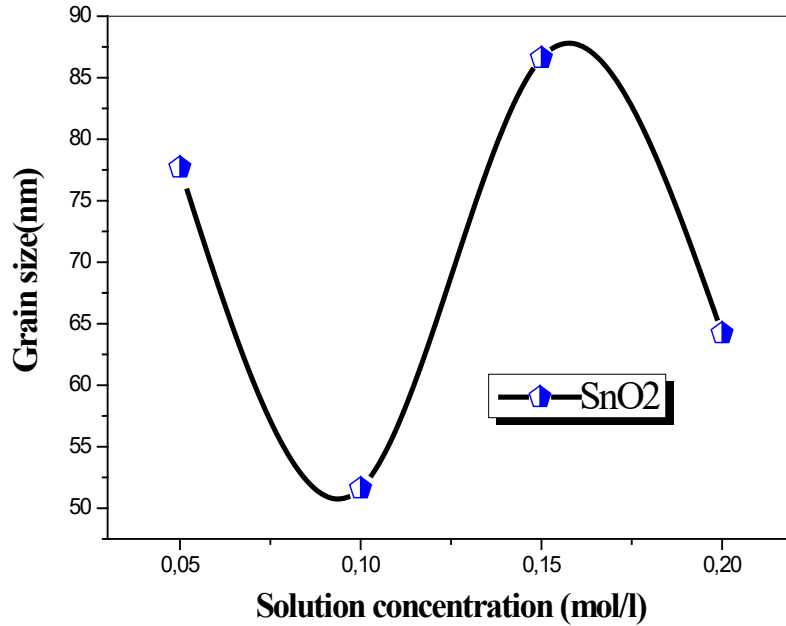


Figure 2. Variation of grain size with solution concentration

Figure 3. Shows the optical transmission spectra recorded in the range from 300 to 1100nm obtained in films prepared with different solution concentration. As can be seen, a region of strong transparency is located between 400 and 1100nm. The value of the transmission is about 80–90%. In this wavelength range, we have also observed interference fringes. These fringes are due to the multiple reflections on the two interfaces of the film. This indicates that the films prepared with these conditions are smooth and uniform [17]. In addition, a strong absorption region, which corresponds to the fundamental absorption due to the inter-band electronic transition, is seen in the higher photon energy region [18].

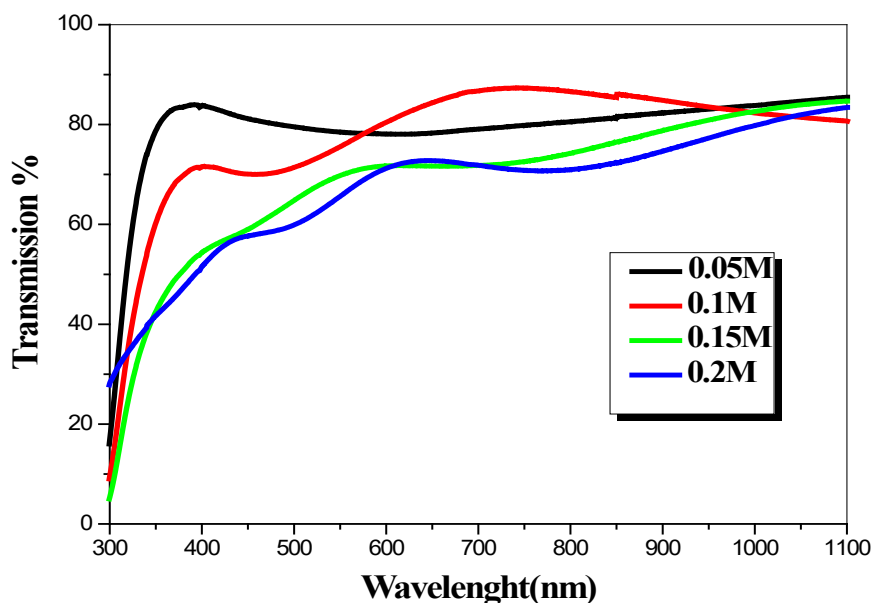


Figure 3. Optical transmittance of SnO₂ films at different solution concentration

In figure 4 we observe what is called localized states formed in band tails at the boundaries of the Band gap in the valence and conduction band. For energies greater than E_c and less than E_v , the extended states are found (Figure 4), this difference is known as disorder. When the disorder becomes too great (eg with the appearance of hanging bonds or impurities in the material), the tails

may become entangled. We will then define the notion of Urbach parameter (E_{00}) which corresponds to transitions between the extended states of the valence band and the localized states of the conduction band. The absorption coefficient is linked to disorder by the law [19]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_{00})$$

E_{00} is the width of the tail that characterizes the disorder.

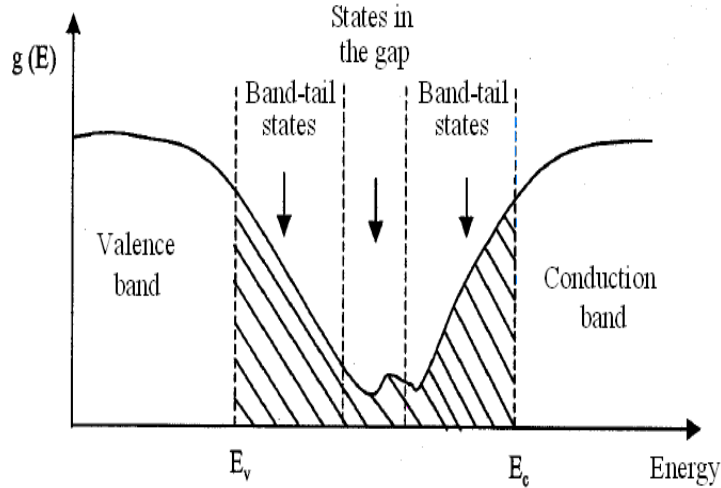


Figure 4. Function of distribution of the energy states in the bands

In Figure 5 we reported the variation of the SnO₂ films disorder (Urbach energy) as a function of solution concentration. As can be seen, with the increase in solution concentration there is an increase in disorder, this increase due to the decrease in the optical gap, and confirmed by the optical absorption threshold shift in the transmission spectra.

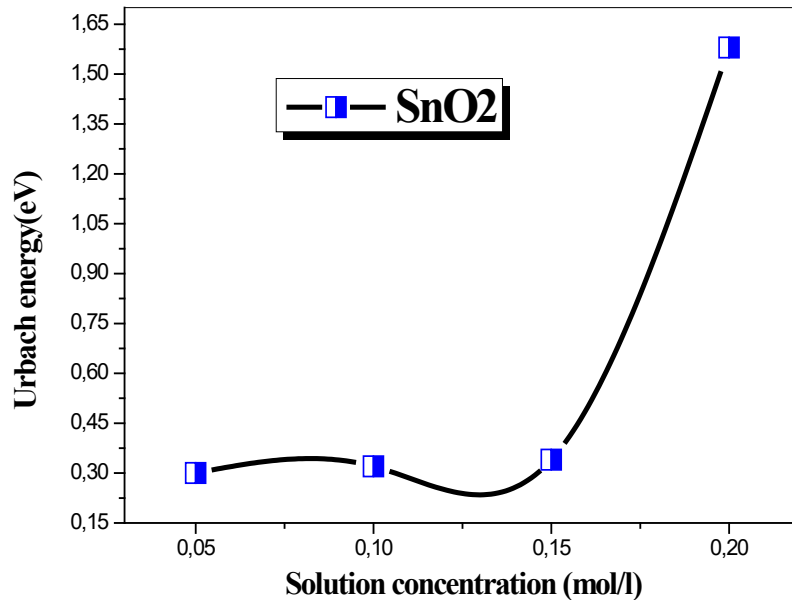


Figure 5. Variation of Urbach energy with solution concentration

The optical band-gaps of the Tin oxide thin films (SnO₂) had been calculated using the equation $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m$

The optical band gap was obtained by plotting $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$). The intercept of the extrapolation to zero absorption with photon energy axis gave the values of the direct energy gap E_g [20-22].

The variation of the deduced optical gap of films with different molarity is reported in figure 6.

The optical gap is defined as the minimum energy to excite an electron from the valence band to the conduction band. In pure non-doped crystals separation between the Band edges (BV and BC) [23-25].

The band gap values in our tin oxide SnO_2 films are between 3.6 and 4.0 eV. Note that the optical band gap increases with increasing Molarity, This decrease due to the increase in optical disorder (Urbach energy).

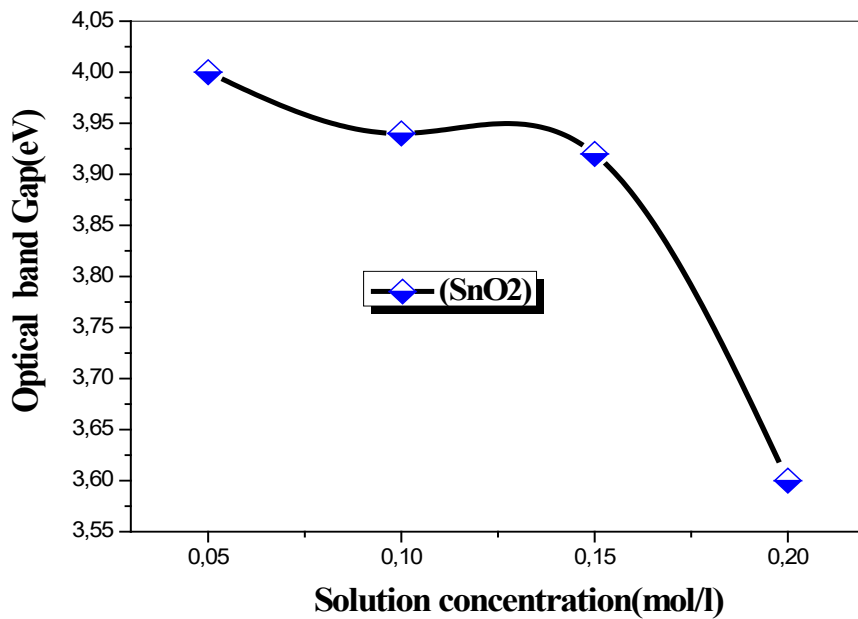


Figure 6. Variation of optical band gap with solution concentration

Figure 7 shows the SEM images and the EDS spectra for the films SnO_2 . These images indicate that the layers have a dense granular structure and uniform whose grains are very small and nanometric [3]. the presence main peaks on all the spectra characterizing Sn and O elements of SnO_2 . The presence of peaks relative to the elements Sn, O is due to the composition of the glass substrate used for the deposits. This result is in agreement with DRX observations that indicate reduced grain size.

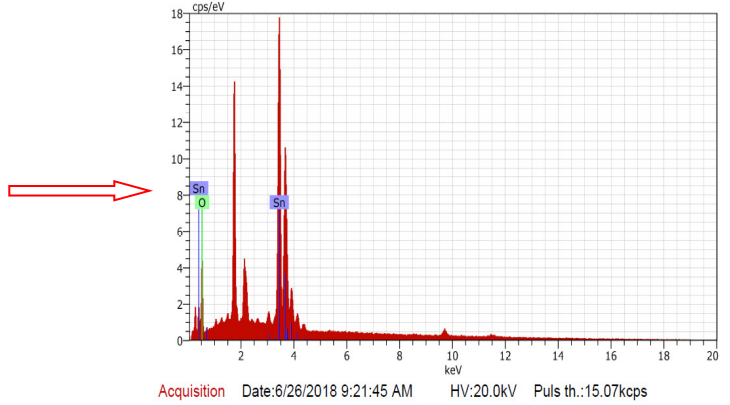
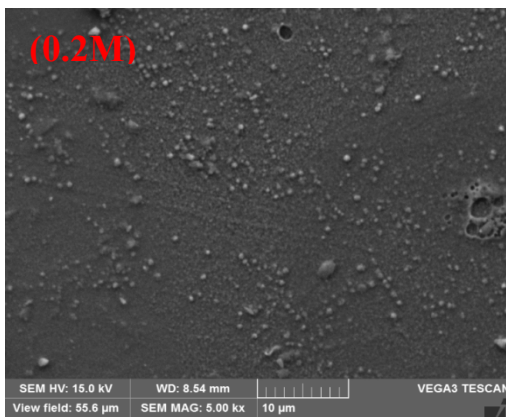
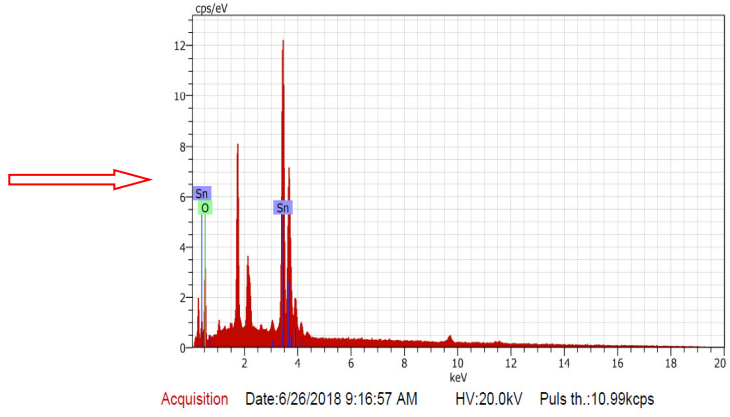
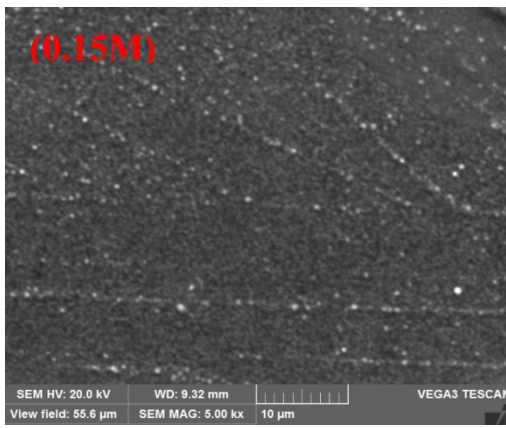
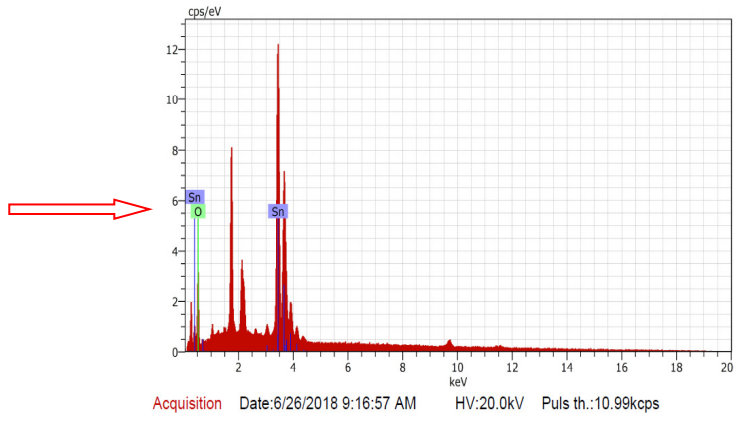
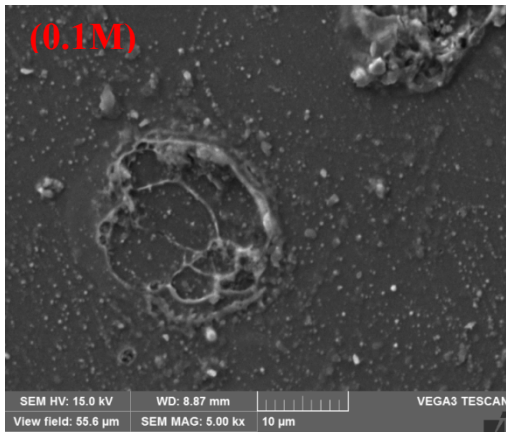
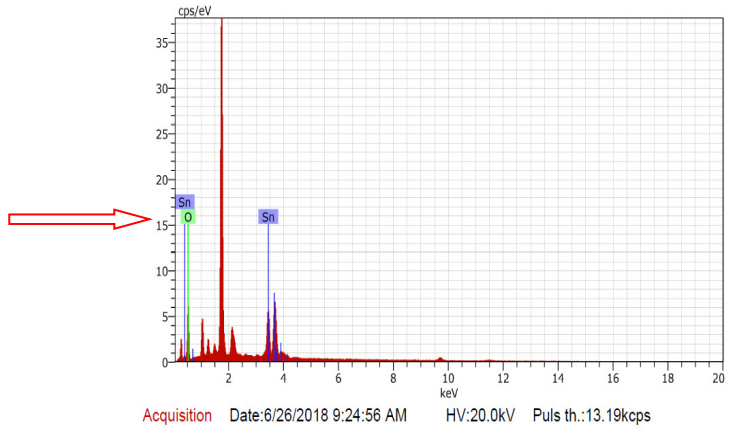
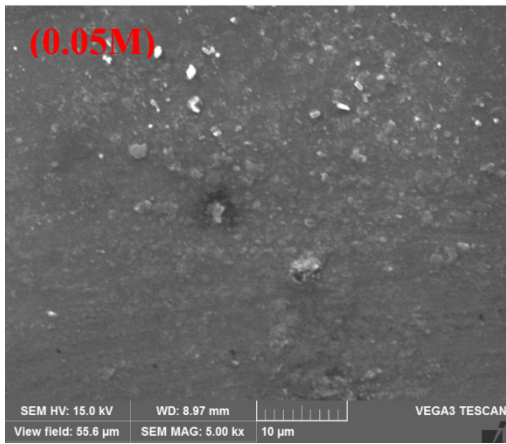


Figure 7. SEM images and the EDS spectra for the films SnO₂

Table 2. EDS contribution of SnO₂ with different molar concentration

molarity	Oxygen %	Tin %
0.05M	46.32	53.68
0.1M	37.78	62.22
0.15M	21.58	78.42
0.2M	21.37	78.63

Conclusion

Tin oxide (SnO₂) thin films were deposited by pyrolysis spray technique on glass substrates. The effect of solution concentration on the structural and optical properties of films was investigated. The crystallinity of all films is improved with different molarity. SnO₂ films preserve their (110) preferential orientation. The optical characterization on a broad range of 300 to 1100nm showed that films have a strong transmission of about 80 to 95%. The obtained optical gap values for the different molarity are in good agreement with the data of literature (3.6~4.0eV).

References

- [1] H. Bendjedidi, A. Attaf, H. Saidi, M.S. Aida, S.Semmari, A. Bouhdjar, and Y. Benkhettaand, *Journal of semiconductors*. 3 (2015).
- [2] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, A. Hafida, K. Nabila, *Chin.Phys.B*. 25 (2016) 046801.
- [3] P.S. Patila, R.K. Kawar, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare, *Ceramics International*. 29 (2003) 725–734.
- [4] K. Murakami, K. Nakajima, S. Kaneko, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 8632–8636.
- [5] J. Santos-Pena, T. Rouse, L. anchez, J. Morales and D.M. chleich, *Journal of Power Sources*. 97- 98 (2001) 232-234.
- [6] P. Kandasamy, A. Loudusamy, *International Journal of Physical Sciences*. 9 (2009) 261-266.
- [7] Sardar M, Ayub Durrani, *Sensors*. 6 (2006) 1153-1160.
- [8] Biplob. M, B.Basumataria, J.Das, Ch. Roychaudhury, H.Saha, N Mukherjee, *Sensors and Actuators B*. 194 (2014) 389-396.
- [9] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, *Ceramics International*. 25 (1999)1-6.
- [10] G. Mandal and T.Ganguly, *Indian J. Phys*. 85 (2011) 1229-1245.
- [11] P. Mitra and S. Mondal, *Bulletin of The Polish Academy of Sciences*. 56 (2008) 295-300.
- [12] V. Senthilkumar, P. Vickraman, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 21 (2010) 578-583.
- [13] Nadir F. Habubi, Ziad M. Abood, Ahmed N. Algamel, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 65 (2016) 80-90.
- [14] P. Mwathe, R. Musembi, M. Munji, V. Odari, L. Munguti, A. Ntilakigwa, J.Nguu and B Muthoka, *Coatings*. 4 (2014) 747-755.
- [15] Yoon Ho Cho, Xishuang Liang, Yun Chan Kang, Jong-Heun Lee, *Sensors and Actuators B*. 207 (2015) 330-227.
- [16] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G.Brahim, *Optik*. 127 (2016) 2653–2658.
- [17] S .Rahmane, M.S.Aida, M A. Djouadi and Barreau, *Superlattices and Microstructures*. 79 (2015) 148.
- [18] Y.Aoun, B. Benhaoua, S. Benramache, B. Gasmi, *Optik*. 126 (2015) 5407–5411.
- [19] A. Hafdallah, K. Derrar, M.S. Aida et N. Attaf, *Afrique Science*. 12 (2016) 26–33.

- [20] M.L. Zeggar, L.Chabane, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 30 (2015) 645–650.
- [21] A. Rahal, S. Benramache and B. Benhaoua, *Journal of Semiconductors*. 34 (2013) 093003-5.
- [22] A. Bouhdjer, A. Attaf, H.Saidi, Y.Benkhetta, M.S.Aida, I.Bouhaf, A Rhil, *Optik*. 127 (2016) 6329–6333.
- [23] B. Benhaoua, S. Abbas, *Super lattices and Microstructures*. 83 (2015).
- [24] P. Karthik, Divya vijayanarayanan, S. Suja, M. Sridharan and K. Jeyadheepan, *Asian journal of applied science*. 8 (2015) 259-268.
- [25] C.M. Mahajan, M.G. Takwale, *Journal of Alloys and Compounds*. 584 (2014) 128–135.

Effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse

**Abdelkader HAFDALLAH^{1,2*}, Khaoula DERRAR¹, Mohamed Salah AIDA²
et Nadhir ATTAF²**

¹ *Département des Sciences de la Matière, Faculté des SESNV, Université Larbi Tebessi - Tebessa,
12000, Algérie*

² *Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Faculté des Sciences Exactes, Département de Physique,
Université de Constantine 1, 25000, Algérie*

* Correspondance, courriel : hafdallah@gmail.com

Résumé

Les couches de ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à des températures fixes de 350 °C, en utilisant l'acétate, le chlorure et le nitrate de zinc avec une molarité de 0.1M. Notre intérêt porte sur l'étude de l'effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques de ces couches. L'analyse structurale, par diffraction des rayons X, a montré que les films déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002) et sont relativement uniformes. Le spectrophotomètre UV-Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de 70 à 85 % dans le visible. Les valeurs des gaps optiques E_g déduites à partir des spectres de transmissions UV-Visible varient entre 3.1 et 3.4 eV.

Mots clés : *ZnO, couches minces, spray pyrolyse, DRX, propriétés optiques.*

Abstract

Effect of precursor solution on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis

ZnO thin films were deposited by pyrolysis spray technique on glass substrates at substrate temperature 350°C, using the zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride with a molarity of 0.1M. Our interest is on the investigation of the precursor solution on the structural and optical properties of the films. Structural analysis by X-ray diffraction showed that the deposited films have a preferred orientation along the direction (002) and are relatively uniform. The spectrophotometer UV-Visible confirms that it is possible to get good transparent ZnO films with a transmission of 70 to 85 % in the visible. The values of optical gaps E_g deduced from the spectra of UV-Visible transmissions vary between 3.1 and 3.4 eV.

Keywords : *ZnO, thin films, pyrolysis spray, XRD, optical properties.*

1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV) [1], ses propriétés physiques en font de lui un important matériau de base qui entre dans la synthèse de nombreuses dispositifs technologiques tels que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes, etc [2 - 5]. Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray, évaporation thermique, pulvérisation réactive, sol gel, ablation laser etc. [4, 6-9]. La technique de spray pyrolyse est une méthode de dépôt de films minces simple, moins coûteuse et très efficace. Les films de ZnO préparés par cette méthode montrent d'excellentes propriétés optique, électrique et structurale. Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de zinc ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre. Notre intérêt porte sur l'étude de l'effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques de ces couches, afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices.

2. Procédure expérimentale

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été déposés à l'aide d'un dispositif réalisé au laboratoire. Les solutions utilisées sont l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et le nitrate de zinc ($N_2O_6Zn + 6H_2O$). La pulvérisation du liquide est ensuite réalisée par l'intermédiaire d'un système pyrolyse qui le transforme en fines gouttelettes. Ces précurseurs sont éjectés sur des substrats en verre placés au dessous d'un porte substrat chauffés à une température fixe 350 °C. Pour cela, Nous avons préparé trois séries de couches minces de ZnO à partir les trois sources précédentes. Les conditions de préparation des couches sont présentées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces ZnO

Précurseurs	Molarité (M)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)
Acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$)	0.1	5	350
Chlorure de zinc ($ZnCl_2$)	0.1	5	350
Nitrate de zinc ($N_2O_6Zn + 6H_2O$)	0.1	5	350

Nous avons mesuré les épaisseurs de nos couches déposées par Ellipsométrie, est une technique d'analyse optique dont l'appareille est constituée d'une source à laser (He-Ne ; $\lambda = 6328\text{\AA}$). Notre intérêt consiste à étudier l'effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques de ces couches; pour cela on a utilisé, respectivement, la diffraction des RX (D8 advance Bruker AXS) et la spectrophotométrie UV- visible (1601PC- SHIMADZU).

3. Résultats et discussion

3-1. Vitesse de croissance des films

La vitesse de croissance est déterminée à partir de l'épaisseur « d » de la couche et du temps de dépôt « t ». En divisant « d » par « t », on obtient la vitesse moyenne de croissance « V_d ».

Tableau 2 : L'énergie de dissociation de chaque source de zinc

Solutions	Acétate de Zinc	Nitrate de Zinc	Chlorure de Zinc
ΔH formation (kcal /mol)	0.1	10	30

Sur la **Figure 1** nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction de la solution précurseur. On constate que la vitesse de croissance de film ZnO élaboré par acétate de zinc est élevée cas 97.5 nm/min, puis le film ZnO élaboré par nitrate de zinc 59.4 nm/min et faible pour le film ZnO élaboré par chlorure de zinc 50 nm/min. Ce résultat est en bon accord avec l'énergie de formation de chaque source de solution (*voir Tableau 2*). En effet la source qui a la plus faible énergie de formation que la plus grande vitesse de croissance [10].

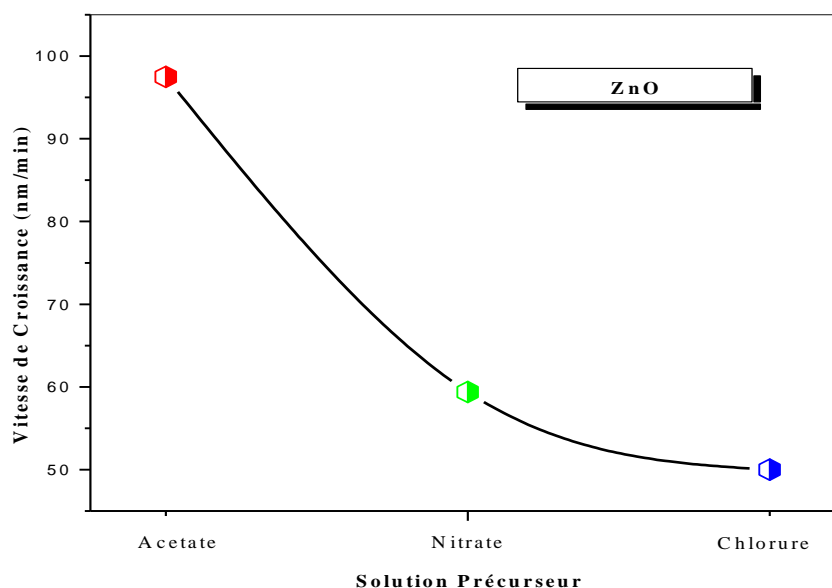


Figure 1 : La variation de la vitesse de croissance des films ZnO

3-2. Propriétés structurales

La **Figure 2** montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO déposées avec différentes solutions précurseurs de zinc, pour les deux sources de solutions (Acétate et Nitrate) les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite [11] et d'une orientation préférentielle suivant le plan (002) qui est parallèle à l'axe c.

En revanche le pic relatif à l'orientation (002) observé autour de 34.5° est le plus intense. Mais on remarque que le spectre DRX concernant la couche déposée par le chlorure présente une phase totalement amorphe. Cette présentation due à l'énergie de formation de chaque source (**Tableau 2**) et la température de substrat 350°C c'est une température insuffisante pour la formation car l'énergie de formation de Chlorure de zinc est plus grande que l'acétate et le nitrate.

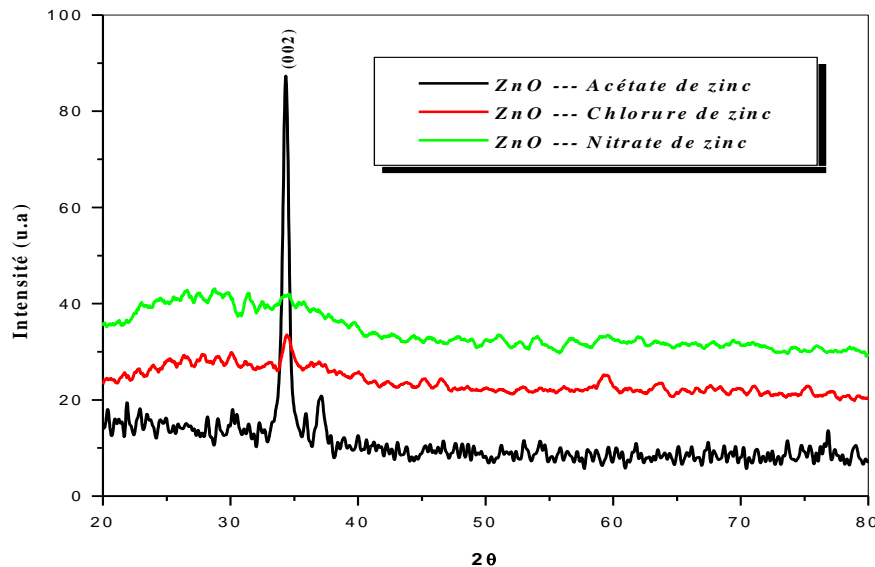


Figure 2 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO

La taille des grains des couches minces ZnO a été déterminée à partir du pic (002), du diffractogramme des rayons X, en reportant la largeur à mi-hauteur du pic dans la relation de Scherrer [10]. On peut obtenir expérimentalement la taille des grains par exemple par le microscope électronique à balayage (MEB). La **Figure 3** montre la variation de la taille des grains de ces couches en fonction de différentes solutions précurseurs de zinc. D'après les résultats obtenus on remarque une diminution de la taille des grains cette diminution interprété par l'énergie de formation de chaque source car l'acétate de zinc se décompose plus facilement que le nitrate et le chlorure, la variation de la taille du grain des films est classée suivant l'énergie de formation [12].

Solutions	Acétate de Zinc	Nitrate de Zinc	Chlorure de Zinc
Taille des grains (nm)	16.34	10.6	Amorphe

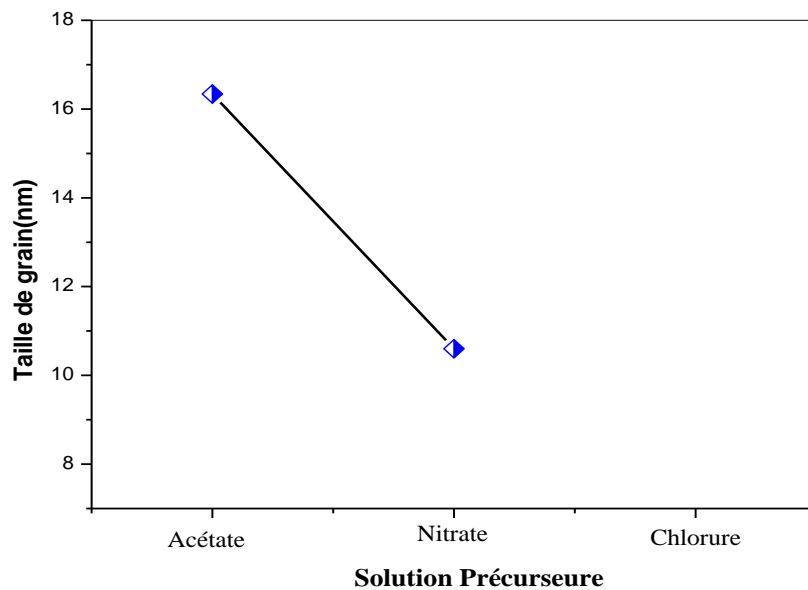


Figure 3 : *variation de la taille des grains des couches minces en fonction de différentes solutions de zinc*

3-2-1- Etude des contraintes

La comparaison d'un spectre de DRX avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonal), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [13] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right]}} \quad (1)$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS No. 5-664 [14]) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée. D'une manière générale, la température de dépôt et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à 34° . Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre 1.416 GPa et 1.56 GPa. L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes [15].

3-3. Propriétés optiques

3-3-1. Transmittance

Les spectres de transmission optique pour les couches minces de ZnO élaborés avec différents sources de zinc sont présentés dans la **Figure 4**. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueur d'onde 300-1100 nm.

La **Figure 4** montre l'existence de deux régions bien distinctes :

- ❖ une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 85 %. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs [16] ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence dans le visible. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses. Ceci confirme que les températures de dépôt optimales permettant d'obtenir des films ZnO transparents, uniformes et stœchiométriques se situent au voisinage de 350°C.
- ❖ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de ZnO non dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap E_g [10]. D'autre part, la variation de la transmittance T peut s'expliquer par la variation des épaisseurs d des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents, conformément à la formule de Berr-Lambert : $T = \exp(-\alpha d)$ où α est le coefficient d'absorption du film. On voit clairement que l'augmentation de l'épaisseur est accompagnée par une réduction de la transmittance.

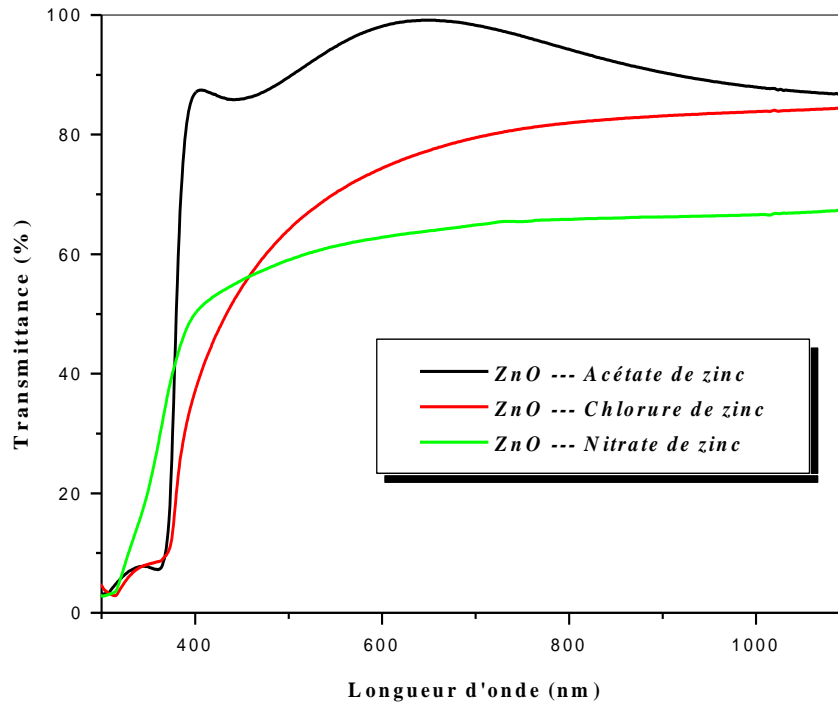


Figure 4 : Variation de la transmittance des films de ZnO non dopés en fonction de la longueur d'onde

3-3-2. Gap optique

Sur la **Figure 5**, nous avons rapporté la variation du gap optique des films de ZnO en fonction de la solution précurseur. On remarque que les valeurs obtenues de gap optique pour les trois sources acétate de zinc, nitrate de zinc et chlorure de zinc sont en bon accord avec les données de la littérature (3.2~3.3eV) [16]

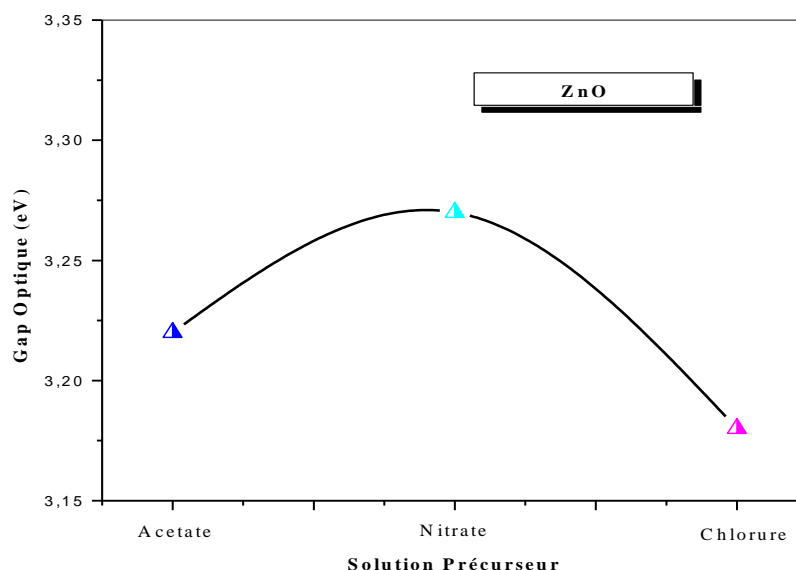


Figure 5 : *Variation du gap optique en fonction différentes sources de zinc*

4. Conclusion

Les couches minces de ZnO ont été déposées par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats en verre. L'effet de la solution précurseur sur les propriétés optiques et structurales des films a été étudié. La vitesse de croissance varie selon l'énergie de dissociation de chaque source. Les films de ZnO déposés par l'acétate et le nitrate ont montré une orientation préférentielle suivant le plan (002) selon l'axe-c perpendiculaire sur la surface de substrat, concernant la couche déposée par le chlorure présente une phase totalement amorphe. Les échantillons élaborés ont présenté une transmission élevée qui est varié entre 60 et 90 % dans la région UV-Vis et les valeurs obtenues de gap optique pour les trois sources sont en bon accord avec les données de la littérature (3.2~3.3eV).

Références

- [1] - HAFDALLAH ABDELKADER, YNINEB FAYSSAL, DARANFED WARDA, ATTAF NADHIR et AIDA MOHAMED SALAH, *Revue « Nature & Technologie »*. N° 06, Janvier (2012) 25 - 27.
- [2] - DOYOUNG KIM, ILGU YUN, HYUNJUN KIM, *Current Applied Physics*. 10 (2010) 459-462.
- [3] - ABDULAZEEZ O. MOUSA, NADIR F. HABUBI, NOOR A. NEMA, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 51 (2015) 69-77.
- [4] - N. ZEBBAR, M.S. AIDA, A. HAFDALLAH, O. DARANFAD, H. LEKIKET and M. KECHOUANE, *Materials Science Forum*. 609 (2009) 133-137.
- [5] - S. MONDAL, K. P. KANTA and P. MITRA, *Journal of Physical Sciences*. 12 (2008) 221-229.
- [6] - BHAVANA GODBOLE, NITU BADERA, SHYAMBIHARI SHRIVASTAVA, DEEPTI JAIN, VGANESAN GANESAN, *Materials Sciences and Applications*. 2 (2011) 643-648.
- [7] - T. DEEPA RANI, K. TAMILARASAN, *International Journal of ChemTech Research*. 8 (2015) 2227-2233.
- [8] - SACHIN H. DHAWANKAR, AVISH K. PATIL, B.M.SURYAVANSHI, *Advance Physics Letter*. 1 (2014) 2349-1108.

- [9] - ANDREA GRACIA CUEVAS and ALLADIN CABALLES JASMIN, *Int. J. of Technology Innovations and Research*. 2 (2013) 78-85.
- [10] - A. HAFDALLAH, F. YNINEB, M.S. AIDA and N. ATTAF, *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 7267-7270.
- [11] - G. KENANAKIS, N. KATSARAKIS, *Materials Research Bulletin*. 60 (2014) 752-759.
- [12] - DOYOUNG KIM, ILGU YUN, HYUNGJUN KIM, *Current Applied Physics*. 10 (2010) 459-462.
- [13] - HITEN SARMA, DHRUBA CHAKRABORTTY, K.C. SARMA, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 3 (2014) 16957-16964.
- [14] - R. TAOURATI, M. KHADDOR, J. BRIGUI, *J. Mater. Environ. Sci*. 7 (2016) 450-455.
- [15] - THRINATH REDDY RAMIREDDY, VELMURUGAN VENUGOPAL, JAGADEESH BABU BELLAM, ARTURO ALDONADO, JAIME VEGA-PEREZ, SUBRAMANIAM VELUMANI and MARIA DE LA LUZ OLVERA, *Materials*. 5 (2012) 1404-1412.
- [16] - N. LEHRAKI, M. S. AIDA, S. ABED, N. ATTAF, A. ATTAF and M. POULAIN, *Current Applied Physics*. 12 (2012) 1283-1287.
- [17] - N. KALYANI, Y. C. CHING and N. AZIZI, *Materials Research Innovations*. 18 (2014) 6.