Alive PDF Merger: Order full version from www.alivemedia.net to remove this watermark!



République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Med Khider Biskra Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

jus.



Département des Sciences de la Matière Filière de Physique Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master Intitulé :* 

Influence de la concentration du précurseur sur les

propriétés de SnO<sub>2</sub> déposé par spray pneumatique à

# partir de Sncl<sub>2</sub>

Présenté par: Le houimel Naima

Devant le Jury Composé par :

AbdAllah ATTAF Saâd RAHMANE CHAHINAISE Said Professeur M.C. « A » M.C. « B » Université Med Khider- Biskra Université Med Khider- Biskra Université Med Khider - Biskra

Président Rapporteur Examinateur

Année Universitaire 2013-2014



# Dédicaces

Je dédie ce travail:

A la pensée de mon cher père

Je remercie du fond du cœur et avec un grand respect ma mère qui n'a jamais cessé de croire en moi pendant toutes mes années d'étude

À mes frères : Abdlouahad, Mouloud, Zohir

*Et spécialement mon cher frère Badis pour son suivi continu tout au long des années d'étude* 

À ma sœurs: Noura

À toute ma grande famille

Mon encadreur : Saâd Rahmane

À tous mes amis et collègues

Et à tous ceux qui m'ont Soutenu et encouragé

# Remerciements

Nos remerciements vont Premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé, et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces années d'étude.

La grand merci à notre encadreur **Dr Saâd RAHMANE** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continuel tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.

Je remercie Monsieur **Gassmi Ibrahim**, pour sa gentillesse et son aide pour réaliser des mesures avec le diffractomètre.

Je remercie également mes camarades de laboratoire Allg Abd Karim, Thabet Abdelazize, et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de prés ou loin, à accomplir ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur AbdAllah ATTAF, Professeur à l'université de Biskra, qui bien voulu accepter de faire partie du jury et Président mon travail.

Mes remercier chaleureusement **M. Ch. Said**, MCB à l'Université de Biskra, d'avoire bien voulu sxaminer ce travail et faire partie du jury.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de *physique*.

Enfin je tien à exprimer mes reconnaissance à tous mes amis et collègues, pour le soutient moral et matériel...

# Semmaire

Dédicaces
Remerciement
Semmaire
Introduction générale

# Chapitre I: Recherche bibliographique

I.1.Les oxydes Transparent conducteur (TCO)	3
I.1.1. Définition d'un matériau TCO	3
I.1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs	3
I.1.2.a. Propriété électriques des TCO	3
I.1.2.b. Propriété optiques des TCO	5
I.1.3. Application des TCO	6
I.2. Dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub>	7
I.2.1. Structure cristallographique	7
I.2.2. Structure électronique	9
I.2.3. Propriétés optique	10
I.3. Couche mince	11
I.3.1. Définition d'une couche mince	11
I.3.2. Mécanisme de formation d'une couche mince	11
I.3.3. Les étapes pour déposer une couche mince	14
I.3.4 Techniques de dépôt des couches minces	16

# Chapitre II : Elaboration et caractérisation des filmes SnO2

II.1.Technique de spray	18
II.1.1.Choix de la technique	18
II.1.2. Définition	18
II.2.Principe général du procède du spray	18
II.2.1. Pulvérisation	19

II.2.2. La pyrolyse	20
II.2.3. Génération de gouttelettes	21
II.3. Procédure expérimental	22
II.3.1.Montage expérimental utilisé	22
II.3.2. Description du rôle des éléments du montage	22
II.4. Elaboration des films	23
II.4.1. Choix du substrat de dépôt	23
II.4.2. Nettoyage des substrats	23
II.4.3. Préparation des solutions	24
II.5. Conditions expérimental	24
II.6. Déposition des couches	25
I.7. Les méthodes de caractérisation	26
I.7.1. Diffraction de rayon X	26
I.7.1.1. Principe d'analyse	26
I.7.1.2. Détermination de la taille des grains	28
I.7.1.3. Détermination les contraintes	29
I.7.2. Caractérisation optique	30
I.7.2.1. La spectroscopie (UV. Visible)	31
I.7.2.1.a. Mesure d'épaisseur	32
I.7.2.1.b. Mesure des propriétés optiques	34
I.7.2.1.b.1. Détermination du coefficient d'absorption	35
I.7.2.1.b.2. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.	35

# Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Caractérisation des couches minces de SnO <sub>2</sub>	38
III.1.1. Propriété structurales	38
III.1.1.a. La taille des grains et déformation	42
III.1.2.Propriété optiques	43
III.1.2.a. Transmittance	43
III.1.2.b. Détermination du gap optique et l'énergie d'Urbach	44

Conchusion générale.....

Référence.....

# Introduction générale

Le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel, cristallise selon la structure tétragonal type rutile est un important semi-conducteur de type n possédant une large bande interdite, est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé.

Et aussi c'est un matériau important dans la famille des matériaux d'Oxyde Transparent Conducteur (TCO), L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque, microélectrique, optoélectronique, détecteur à gaz et autres.

Pour obtenir des films de TCO plusieurs techniques sont utilisées en l'occurrence PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur).

Notons que quelque soit la technique adopter les propriétés physiques des couches minces dépendent fortement des conditions opératoire. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple et permette la possibilité d'obtention des couches minces de SnO<sub>2</sub> avec les propriétés requises pour différentes applications et aussi quand le grand secteur des films est nécessaire.

L'objectif de notre travail est de métriser l'élaboration des films d'oxyde d'étain par une technique simple et économique "spray pyrolyse" et d'étudier ses propriétés structurales et optiques.

Pour cela nous allons étudier l'influence de la molarité de la solution sur les propriétés optiques, structurales des couche mince d'oxyde de d'étain afin de la optimiser.

Après avoir élaboré les échantillons, nous passons à les caractériser optiquement par la technique de spectroscopie UV-Visible, structuralement par la diffraction des rayons X.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres:

 ✓ *Chapitre I:* dans ce chapitre on commence par la définition des TCO, notamment SnO<sub>2</sub>, et couche mince, puis on cite quelque technique de dépôt de SnO<sub>2</sub>.

- ✓ Chapitre II : ce chapitre est consacré à la description de la technique d'élaboration des couches minces "spray pyrolyse": la description du montage expérimental utilisé, préparation des substrats et la solution utilisée pour les dépôts, ainsi que les méthodes de caractérisations des couches minces utilisées dans ce travail.
- ✓ Chapitre III: présente les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail concernant les propriétés structurales (DRX) et optiques (transmission) et la discussion des résultats.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus.

# Chapitre I: Etude bibliographique

## I.1. Les Oxyde Transparent Conducteur (TCO)

#### I.1.1. Définition d'un matériau TCO

Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [1]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, C'est-à-dire que leur niveau de fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons de à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~3-4eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure a ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, et avons citées quelques applications tels que: Ecrans plats, Fenêtres antigel, Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours,...), Miroirs et fenêtres électro chromiques, Ecrans de contrôle tactile, protection électromagnétique, Dissipation des charges électrostatiques et cellules solaires [2].

#### I.1.2. Propriétés des Oxyde Transparents Conducteurs (TCO)

#### I.1.2.a Propriété électriques des TCO

Les études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes transparents conducteurs sont étudiés depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [3,4].

#### La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3.01 et 4.6 eV (tableau I.1). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée leurs dépôts [3].

• Le TCO	Le gap (eV)
• $SnO_2$	3.6-4.2
• ZnO	3.2-3.3
• ITO	4.2
• ZTO	>3
• TiO <sub>2</sub>	3-3.2

Tableau I. 1 : Largeur des bandes interdites de quelques TCO.

## La conductivité électrique: σ (Ω. Cm)<sup>-1</sup>

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité  $\sigma$  se réduit à :

$$\sigma = q \cdot n_{\nu} \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \tag{I.1}$$

L'inverse de la conductivité est la résistivité  $\rho$ .

## La résistance surfacique: R<sub>s</sub> (Ω)

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique  $\mathbf{R}_s$  connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité  $\boldsymbol{\rho}$  et l'épaisseur **d** de la couche d'oxyde.

$$R_s = \frac{\rho}{d} \tag{I.2}$$

## Les oxyde transparents conducteurs à l'état intrinséque et dopés

## - Les TCO intrinséques

Les oxyde transparents et conducteurs sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matriaux est due essentiellement au non stoechiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygéne lors de sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une premiére ionisation de 30 meV sous la bande conduction [6,7]. Les atoms intersstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

#### - Le dopage des TCO

#### • Dopage n:

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène.

Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme: le fluor(F), l'antimoine(Sb), le niobium(Nb), le tantale(Ta),ainsi que par certains métaux comme: le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni).Quant à l'oxyde de zinc il est dope généralement par l'aluminium Al mais aussi par du gallium Ga et de l'indium In[3].

#### Dopage p:

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, Les TCO tels que le  $SnO_2$  ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalise par Zhang et al.

Confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p Grace à différents dopages: ZnO:N, ZnO:Al-N, SnO<sub>2</sub>:Sb etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure delafossite comme CuAlO<sub>2</sub>, une découverte de l'équipe d'Hodsono [5].

#### I.1.2.b. Les propriétés optiques des TCO

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de SnO<sub>2</sub>:F, est représenté à la figure(I.1) par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [5]. Le spectre d'absorption a été déduit du spectre de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tells que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20nm) ou des défauts présents dans le matériau dépose comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénoménal réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé  $\lambda_p$ , qui est due à l'absorption des électrons électrons libres [5].



Figure (I.1) : spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon SnO<sub>2:</sub>F de 1.14 um d'épaisseur [8]

La fenêtre optique est centre deux longueurs d'onde caractéristique ou la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ( $\lambda \Box \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda \Box \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchie par le matériau  $\lambda_p$  qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma:

$$\varpi p = \frac{2\pi c}{\lambda p} \tag{I.3}$$

Ou : c: la vitesse de la lumière.

Ce Phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [9].

#### I.1.3. Application des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications.



Figure (I.2) : Quelques Application des TCO [10].

# I.2. Dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>

L'oxyde d'étain est un transparent conducteur de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé [11]. Le  $SnO_2$  est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement; il résiste aux hautes températures et est stable vis-à-vis de l'atmosphère [12].

# I.2.1. structure cristallographique

L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> cristallise dans le système tétragonal rutile (figure I.3) représenté avec les paramètres suivants : a=b=4.737 Å et c=3.186 Å.

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome, est entouré de trois atomes d'étain et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène [4].



Figure (I.3): maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [12].

# Le gap du $SnO_2$

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs  $k^{\rightarrow}$  (figure I.4) ( $k^{\rightarrow}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [12].



Figure (I.4): Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [12].

#### I.2.2 Structure électronique

Sous sa forme stœchiométrique,  $SnO_2$  est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6eV [4,14] (pour méthode spray  $E_g=3,9[24]$ ). 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'oxygèn 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  $\text{Sn}^{2+}$  et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure I.5).



Figure (I.5) : Diagramme énergétique de SnO<sub>2</sub>.

Dans la gamme de température 200-1350°C, ont mis en évidence dans  $SnO_2$ l'existence 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.

La concentration d'électrons dans  $\text{SnO}_2$  pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en PO<sub>2</sub><sup>-1/6</sup>. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO<sub>2</sub> en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures.

Enfin, les propriétés électriques des couches de  $SnO_2$  semblent être aussi influencées par leurs épaisseurs. De nombreuses études montrent l'effet de la variation de l'épaisseur des couches sur la largeur de la zone de déplétion et par conséquent sur la résistivité. Cet effet se manifeste seulement pour des épaisseurs très faibles de quelques nanomètres.

En conclusion, toutes les études portant sur l'influence de la taille des grains, attribuent l'augmentation de la sensibilité, à une augmentation de la surface d'absorption accessible aux gaz lorsque la taille grain diminue [13].

#### I.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO<sub>2</sub> dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E = hv = hc/\lambda$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite(gap).

Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400nm à800nm). Une bonne transparence dans toute le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1eV.

Donc sous la forme de couche mince,  $leSnO_2$  d'un gap de 3.8eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [10].

#### I.3.Couche mince

#### I.3.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du um, ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnllité, Ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [14]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [15].

#### I.3.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissances se décomposent comme suit:

-Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.

-Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorable elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.

-Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les unes avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil

de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

-Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des ilots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leurs quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

- L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence.

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces absorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendent cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

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

- Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Du type mixte (appelé Stanski-Krastanov).

En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [16].



Figure (I.6) : les trois modes des croissances d'une couche mince [17].

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites poly cristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20°A), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat (ce qui peut être obtenu par des conditions de dépôt spéciales) et que ce substrat soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joins de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épit axiales monocristallines.

D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que:

- ✓ Une différence très grande dans les paramètres de maille entre la couche et le substrat.
- ✓ La présence de contraintes importantes dans la couche.
- ✓ La prolongation dans la couche de dislocations présentes à la surface du substrat.

Après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotropique s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multi granulaire, avec des déviations de la croissance perpendiculaire [16].

#### I.3.3. Les étapes pour déposer une couche mince

Tous les procédés de dépôt des couches mince contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure (I.7).



Figure (I.7) : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [17].

#### La source:

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalise par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physique vapor déposition" [18].

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique.

Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD" Chemical vapor déposition".

#### Le transport:

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz".

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie du réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autre gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autre, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique"chemical beam épitaxie", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [18].

#### Le dépôt:

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déportement de dépôt est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat.

Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel surface "Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface "Température de substrat, photons, Ions positifs"[18].

#### L'analyse:

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes.

Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expérériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambigüités d'un processus donné [14].

#### I.3.4. Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt

(Figure I.8).



Figure(I.8) : Classification des procédés de dépôt de coche mince [19].

Chapitre II: Elaboration et caractérisation des filmes SnO<sub>2</sub>

# II.1.Technique de spray

# II.1.1. Choix de la technique

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux [20] et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces de TCO avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence [21]. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes.

A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

# II.1.2. Définition

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

**Spray**: est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisation.

**Pyrolyse**: on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre la différente description 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"[22]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [3, 19].

# II.2. Principe général du procédé du spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à laide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [23-24]. 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 [25].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [26], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont,

comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [27].

Les changements que les goutteles subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [28]:

- (a) Changements de la température, d□ au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat.
- (b) Changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- (c) Changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.
   Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de du profil de la température entre le bec et le substrat.

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

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

#### **II.2.1.** Pulvérisation

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

**a- La pulvérisation pneumatique**: la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qu iaspir et fait éclater le liquide.

**b-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 geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser 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 [3].

# II.2.2. La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Vigui [29] ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (fig. II.1).

<u>Schéma A:</u> la gouttelette atteint le substrat : le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

<u>Schéma B:</u> le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

<u>Schéma C:</u> le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [30]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

<u>Schéma D:</u> à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C: les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [31].



Figure(II.1) : Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

# II.2.3. Génération de gouttelettes

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées 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 produite par les atomiseurs [24, 25,32].

Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans vecteur)[33.34], ultrasonique (pyrosol)[35.36], par gravitation [25],..etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu' au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu'O2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N<sub>2</sub> ou un gaz inerte est employés 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 [37].

# II.3. Procédure expérimental

# II.3.1. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique (spray pyrolyse)[3],Le schéma de principe du système de dépôt montré sur la figure(II.2)



Figure (II.2) : spray pneumatique.

# II.3.2. Description du rôle des éléments du montage:

Les principaux du montage sont:

- Un compresseur: qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- Un atomiseur: ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- Un chronomètre: ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.

- Un porte substrat: C'est un plateau (de ferre) de diamètre 20cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être régulée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple.
- **Résistance**: pour chauffer le substrat.
- Une port solution: C'est une burette 100 ml container la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.
- Thermocouple de contrôle: le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermocouple permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

# **II.4. Elaboration des films:**

#### II.4.1. Choix du substrat de dépôt :

Les couches de SnO<sub>2</sub> étudiés sont déposées sur un seul type de substrats. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO<sub>2</sub> ( $\alpha_{verre}$ =85.10<sup>-7</sup>K<sup>-1</sup>,  $\alpha_{SnO2}$ =-45.10<sup>-7</sup> C<sup>-1</sup>) [2] de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat. Et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s' adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

#### II.4.2. Nettoyage des substrats:

Pour obtenir un dépôt des couches minces  $SnO_2$  propres, il faut passer par une étape très important (nettoyage des substrats) car les caractéristiques des films (optique, électriques...) sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface, donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte. à l'œil. ni rayures ni autres. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence couche-substrat.

Les étapes du nettoyage des substrats sont comme suit :

- Utiliser les papiers.
- Rinçage à l'eau distillée (5min) et puis à l'acétone (5min).

- Rinçage par l'eau distillée (5min) et puis à l'éthanol (5min).
- Rinçage à l'eau distillée (5min).
- Séchages dans le four à 50°C.

# II.4.3. Préparation des solutions :

Pour obtenue une couche mince de dioxyde d'étain nous avons utilisé le Chlorure d'étain Hydrate (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) Comme matériaux source de l'étain qui est préparé avec l'eau distillée.

Propriétés physiques et chimiques du chlorure d'étain déhydraté.

Nom: Chlorure d'étain (dihydrate).

**Synonymes:** chlorure stanneux; dichlorured'étain; sel d'étain.

Apparence: solide cristallin blanc; inodore.

Formule moléculaire: SnO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O.

Masse molaire: 225.63 (g/mol).

Masse volumique: 2.71 (g.cm<sup>-3</sup>).

**Point d'ébullition:** 652(°C).

**Point de fusion:** 38(°C).

**Solubilité:** 1187dans l'éau à 20°C. dihydrate2.

# **II.5.** Conditions expérimental

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de  $SnO_2$  sont représentées sur le tableau II.1:



Figure(II.3): Chlorure d'étain dihydrate.

Echantillon	Température	Distance	Pression	Molarité de	Temps de
	du substrat	bec-substrat	D'air	la solution	Dépôt
	(°C)	(cm)	(bar)	(mol/l)	(min)
$\mathbf{S}_1$	400	30	1	0.01	3
<b>S</b> <sub>2</sub>	400	30	1	0.025	3
<b>S</b> <sub>3</sub>	400	30	1	0.05	3
$S_4$	400	30	1	0.1	3
<b>S</b> <sub>5</sub>	400	30	1	0.15	3
S <sub>6</sub>	400	30	1	0.20	3
S7	400	30	1	0.25	3

Tableau II.1 : Représente les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de nos couches:

S <sub>8</sub> 500 30 1	0.25	3
-------------------------	------	---

#### II.6. Déposition des couches

La procédure de dépôt vient tout de suit après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

On place le porte substrat au dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400°C).

On fixe la pression de compresseur, le temps de dépôt, la distance entre becsubstrat...etc et on varie la concentration de la solution.

La (figure II.4) représente les étapes de déposition des couches minces d'oxyde d'étain.



Figure (II.4) : Les étapes d'obtenir une couche mince de SnO<sub>2</sub>.

# II.7.Les méthodes de caractérisation

# I.7.1. Diffraction de rayon X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches minces de SnO<sub>2</sub>.

# I.7.1.1.Principe d'analyse

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par certains plus atomiques cristallins (figure II.5).



Figure (II.5) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [6].

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg:

$$2. d_{hkl} \sin\theta = n. \lambda \tag{II.1}$$

Où **d** <sub>hkl</sub> est la distance interarticulaire séparant les plans séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X, incidentes

Le diffratogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle **20** formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffratogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [38].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffratogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre la présente étude, le diffractomètre utilisé est de marque BRUKER-AXS type D8. Les rayons-X sont été produits à partir d'une source de radiation CuK $\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à 1.541838A<sup>0</sup>, en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40kVet un courant de 40mA (figure II.6).



Figure (II.6) : Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8[39].

# I.7. 1.2 Détermination de la taille des grains

La taille des grains des poudres des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [17,40].

$$D = \frac{0.9.\lambda}{\beta.\cos\theta} \tag{II.2}$$

Où :

**D**: est la taille des grains ([D]=nm).

 $\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

- $\theta$  : est l'angle de diffraction.
- $\beta$  : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (figure II.7).



Figure(II.7) : Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir du spectre de diffraction des rayons X.

#### I.7.1.3. Détermination Les contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffratogramme par un déplacement des pics de diffraction par comparaison avec les fiches J.C.P.S. en effet à chaque angle de diffraction par correspond un plan réticulaire (h. k. l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que une maille, il existe une relation reliant les plans (h. k. l) et la distance inter réticulaire d intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille tétragonal du  $SnO_2$  dont l'expression est donnée sous la forme suivante:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left(h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}\right)}}$$
(11.3)

a : et étant les paramètres de maille.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées par les comparaisons aux valeurs théoriques  $a_0$ = 4.738 $A^0$ ,  $C_{0=}$  3,187  $A^0$  (paramètre de maille de SnO<sub>2</sub>).

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes:

$$\sigma = \left[2.c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}).C_{33}^{couche}}{c_{13}}\right].e_{ZZ} \qquad (II.4)$$

Avec:

$$c_{33}^{couche} = \frac{0.99 \, c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{ZZ})^4} \tag{II.5}$$

$$e_{ZZ} = \frac{c_0 - c}{c} \tag{II.6}$$

Où  $C_{ij}$  sont les constantes d'élasticité de SnO<sub>2</sub> n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varient d'une manière proportionnelle avec les contraintes, nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos couches. La relation qui relie les contraintes ( $\sigma_{ij}$ ) les déformations ( $\varepsilon_{kl}$ ) et les constantes d'élasticité ( $c_{ijkl}$  [Pa]) donnée par la formule suivante:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \quad \varepsilon_{kl} \tag{II.7}$$

La contrainte «ɛ» a été calculée par la formule suivante [10]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \tag{II.8}$$

#### I.8.2. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres.

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

- ✓ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que: les mesures de transmittance et de réfléctance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- ✓ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathode- luminescence [16].

# I.7.2.1. La spectroscopie (UV-VISIBLE)

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure II.8), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-1500nm).

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques: le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [41-42].



Figure(II.8) : Représentation schématique du spectrotométre UV-Visible.

#### I.7.2.1. a. Mesure d'épaisseur

Les méthodes utilisées pour déterminer l'épaisseur sont nombreuses, et parmi ces méthodes: la spectroscopie de transmission dans le UV-visible. Etant donné que cette méthode permet d'obtenir d'autres informations que l'épaisseur. Nous avons utilisé la méthode suivant.

#### \* Méthode des franges d'interférences:

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge [16].

Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure (II.9).



Figure(II.9) Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieur à celle de couche **d**, a un indice de réfraction **s** et un coefficient d'absorption  $\alpha_s=0$ . L'indice de l'air est  $n_0=1,T$  est la transmission,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film, **n** et **s** sont les indice 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 figure (II.10).



Figure (II.10) : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

Dans le cas le où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieur 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.

Soient  $n_1$ et  $n_2$  les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$ et  $\lambda_2$ . L'épaisseur de la courbe est donnée par:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \tag{II.9}$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont tirés de la relation:

$$n_{1,2} = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2}\right]^{1/2}$$
(II. 10)

Et  $N_{12}$  peut être calculé par la relation:

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[\frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m}\right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2}\right) \tag{II.11}$$

Comme règle générale, les deux derniers extremums du spectre ne doivent pas être utilisés pour le calcule de n et donc de d.

#### I.7.2.1.b. Mesures des propriétés optiques

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) présentent des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs.

La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques: l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [21].

Nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [43] qui permet la détermination des constantes optiques à partir des données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à laide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceaux, l'un pour la référence (le verre: parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), la longueur d'onde  $\lambda$ = 200 à 800 nm.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T(%) de la couche en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm).

Sur la figure (II.11) nous avons rapporté une allure typique d'un spectre obtenu dans l'un de nos films:



Figure(II.11) : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO<sub>2</sub>.

#### I.7.2.1.b.1. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [44] :

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

Où d est l'épaisseur du revêtement 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 réfléchie. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes.

#### I.7.2.1.b.2.Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap (E<sub>g</sub>) selon l'équation suivante [45-46]:

A:constant.

hu [eV]: l'énergie d'un photon.

E<sub>g</sub> [eV]: gap optique.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon E= hv et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  l'axe des abscisses (c'est-àdire pour  $\alpha^2$  =0), on obtient la valeur de Eg. (Figure II.12)



Figure (II.12) : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de hv.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [33]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \tag{II.15}$$

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction hv (Figure II.13), on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$ :

Lne



Figure(II.13) : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de hv.

Chapitre III: Résultats et discussions

#### III.1. Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub>

Nous allons étudier l'influence de la molarité sur les propriétés structurales et optiques des couches d'oxyde d'étain déposées par spray pyrolyse. Les couches obtenues ont été caractérisés par deux techniques: la diffraction des rayons X pour l'étude structurale (les paramètres structuraux, la taille des grains et les contraintes) et la transmission optique dans l'UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques (le gap optique, L'énergie d'Urbach,...).

Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le deuxième chapitre.

Les conditions opératoires utilisées sont présentées dans le chapitre précédent, pour étudier l'influence de la concentration de solution on l'a varié entre 0.01 et 0.25 mol/l, la température du substrat est fixée à 400°C pendant 3min de temps du dépôt.

On a estimées l'épaisseur de nos films à partir des spectres de transmission dans l'UV-VIS en utilisant le model (Swanepoel) à partir des franges d'interférences (chapitre II) et on a trouvé qu'il est autour de 500 nm. Notons que les films déposés sont uniformes et adhérents au substrat.

#### **III.1.1.Propriétés structurales :**

On peut effectuer la caractérisation structurale des solides cristallins par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction RX. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un BRUKER D8 ADVANCE une anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longue d'onde de  $\lambda K_{\alpha}(Cu)=1.541838 \text{ A}^{\circ}$ .



La figure suivante montre les spectres de difractions de rayon X de nos échantillons :



Figure III.1:Les spectres de diffraction de rayon X de nos échantillons.

Par comparaison de nos spectres avec le fichier ASTM d'oxyde d'étain (figure III.2). On a pue identifier les pics de diffractions, les (hkl), ainsi que le type du réseau cristallin (tableau III.1) et on utilise la loi de Bragg, on peut déterminer les distances entre les plans  $(d_{hkl})$ .

📓 PDF 🛊 411445, W	avelen	gth = 1	.54	06	(A)						- 🗆 🗙	٢
41-1445 Quality: * CAS Number: Molecular Weight: 150.69	Sn O2 Tin Oxid Ref: Mc	le Carthy, G	i., Wi	elton,	J., Powde	r Diffract	ion, 4, 156	6 (1989)				•
Volume[CD]: 71.55 Dx: 6.994 Dm: 7.020 S.G.: P42/mnm (136)	Èt			I	1							
Cell Parameters: a 4.738 b c 3.187 α β y	rixed S art Intens					Шт	1 c it	L.	118.31			
SS/FOM: F30=105(.0096, 30) I/Icor: 1.9 Rad: CuKa1	م ۵	2	0	4			80	100	28" 28"			
Lambda: 1.5406 Filter: Graph d-sp: diffractometer	d(A) 3.3470	int-f 100	h   1 ·	< 1 1 0	d(A) 1.3560	int-f <1	h k   3 1 1	d(A) 1.0539	int-f <1	h k 3 3	1	
Mineral Name: Cassiterite, syn	2.6427 2.3690 2.3094 2.1189	75 21 4 1	1 ( 2 ( 1 ) 2 )	) 1 ) 0 1 1 1 0	1.3220 1.3141 1.2733 1.2147	6 <1 <1 9	2 0 2 3 2 0 2 1 2 3 2 1	1.0367 1.0138 1.0127 1.0055	3 <1 <1 <1 <1	1 0 3 2 1 1 4 2	3 2 3 1	
	1.7641 1.6750 1.5934	57 14 6	2:00		1.1844 1.1544 1.1492	3 6 <1	4 0 0 2 2 2 4 1 0	.95060 .94970 .93210	4 7 <1	4 0 2 1 4 1	2 3 2	
	1.4984 1.4829 1.4392 1.4155	<1 12 14	3 2 1 3 (	0 2 1 1 2 3 1	1.0916 1.0810 1.0596	3 7 8 3	330 312 411 420	.92930 .91460 .90840 .89720	3 3 <1	5   3 3 5 0 2 2	0 2 1 3	

Figure III.2 : Fiche ASTM de SnO<sub>2</sub>.

Les pics	2θ(°)	d <sub>hkl</sub>	(hkl)
1	26.908	3.310	(110)
2	34.220	2.618	(101)
3	38.302	2.348	(200)
4	52.043	1.755	(211)
5	55.017	1.667	(220)
6	62.139	1.492	(310)
7	66.321	1.408	(301)

Tableaux III.1: Représente les d<sub>hkl</sub> et les (hkl) pour l'échantillonS<sub>6</sub>.

Sur la figure(III.3) nous avons présenté les spectres de diffractions des rayons X pour nos échantillons.



Figure III.3:Spectres de diffraction des rayons X des films SnO<sub>2</sub> avec déférentes molarités.

De ces diagrammes des films de  $SnO_2$  en fonction de la molarité nous déduisons que les films  $SnO_2$  sont polycristalins. Les Orientations sont présentées dans le diagramme de diffraction X selon les réflexions (110), (101), (211), (220) et (200). Le pic le plus intense pour nos échantillons est déterminé à partir du plan (110).

On observe une augmentation de l'intensité des pics de diffractions avec l'augmentation de la molarité, ce qui est causé par l'augmentation de l'épaisseur, cette variation est interprétée par l'augmentation de la concentration d'étain, donc la molarité est un paramètre fondamental qui commande la vitesse de croissance. En particulier les films élaboré à partir d'une solution à faible concentration, il est claire que les pics ont des faibles intensités, ceci est due probablement à la structure cristalline qui n'est pas formée complètement, à cause de l'épaisseur de la couche qui est très fine.

Le type de réseau de SnO<sub>2</sub> est quadratique (tétragonal). Pour calculer les paramètres **a** et **c**, on utilise cette relation:

Le pic le plus intense se situe à  $\theta$ = 13.454°, et la direction correspondante est [hkl] = [110].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left(h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}\right)}} = \frac{a}{\sqrt{(1^2 + 1^2 + 0)}} \longrightarrow a = 4.682 \mathrm{A}^\circ.$$

Avec :

$$\frac{a}{c} = 0,672 \quad \rightarrow \quad \mathbf{c} = 0,672. \ 4,682 \quad \rightarrow \quad \mathbf{c} = \mathbf{3,146} \ \mathbf{A}^{\circ}$$

On observe quelques différences dans les positions des pics, les valeurs de distance (d) et la valeur de constant (a), entre les résultats expérimentaux et la fiche ASTM de l'oxyde d'étain (référence). La cause de cette différence est les contraintes qui sont appliqués au cours de précipitation de ce matériau.

## III.1.1.a. La taille des grains et déformation:

Tableau III.2: Le tableau suivant regroupe les valeurs de la taille grains et la déformation.

Molarité (mol/l)	Taille de grain (nm)	Déformation.10 <sup>-3</sup>
0.025	9.459	3.667
0.15	13.062	2.655
0.20	22.116	1.568
0.25	24.715	1.403

Sur la figure (III.4) nous avons rapporté l'évolution de la taille des grains et les déformations en fonction de la molarité.



Figure (III.4):la variation de la taille des grains et les déformations en fonction de la molarité.

Ce qui est claire c'est que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la molarité (9.459 à 24.715 nm), ce qui est causé par l'épaisseur des films. Cette évolution de la taille des grains se traduit par une diminution des contraintes présentent dans la couche.

# III.1.2. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-VIS les propriétés optique des couches minces d'oxyde d'étain élaborées par spray pyrolyse.

#### III.1.2.a. Transmittance :

La figure (III.5) représente la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes molarité.



Figure (III.5) : Spectre de la Transmittance  $T(\lambda)$  des filmes SnO<sub>2</sub> élaborés à différentes molarité.

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions: une région de forte transparence située entre 350 et 800 nm, où la valeur de la transmission est de l'ordre de 60 à 90%, confère aux couches minces de SnO<sub>2</sub> et le caractère de transparence dans le visible. La deuxième région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda$ <350 nm) dans les films de SnO<sub>2</sub>, 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.

On générales, on observe une légère diminution de transmission en fonction de la molarité de solution, ce qui est interprété par l'augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la molarité.

Nous constatons que l'échantillon dont la molarité (0.2 mol/l) ne vérifié pas l'interprétation donné précédemment.

# III.1.2.b. Détermination du gap optique et l'énergie d'Urbach:

En traçant  $(\alpha h \upsilon)^2$  en fonction de h $\upsilon$ , on peut déterminer  $E_g$  par extrapolation jusqu'à:  $(\alpha h \upsilon)^2 = 0$ . Par exemple l'échantillon SnO<sub>2</sub> (S<sub>6</sub>).



Figure (III.6): Détermination de l'énergie du gap optique pour une couche mince de SnO<sub>2</sub>.

La figure (III.7) présente la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des couches minces  $SnO_2$  en fonction de la molarité.



Figure(III.7): La variation du gap optique et le désordre en fonction de la molarité de la solution.

On remarque que le gap optique et l'énergie d'Urbach varie d'une manière inverse. Le gap optique augmente avec l'augmentation de la molarité de la solution, suivi d'une réduction du désordre ceci est peut être expliqué par l'augmentation de la taille des grains. Donc il est clair que le désordre est contrôlé par la variation du gap optique. Le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande (valence et de conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux bandes de queue de bande. Par conséquent, une réduction de désordre est accompagnée par un élargissement du gap optique [47,48].

#### **Remarque:**

Lors de notre préparation de nos couches de  $SnO_2$  on a remarqué pour les grandes concentrations (0.25 mol/l, T=400°C) que les couches ont une mauvaise adhérence au substrat ainsi qu'une mauvaise transparence dans le visible figure (III.8). Ceci est peut être due à l'énergie thermique (température du substrat) qui est insuffisante pour que la réaction chimique sera complète à cause de la quantité importante de la matière relier au grande molarité.

Cette interprétation est confirmée par le dépôt du même film (0.25 mol/l) à une température plus grande (T=500°C), et après caractérisations figure (III.9), il est claire que le film est transparent (90 %) et mieux cristallisé et adhérent au substrat.



Figure(III.8): Spectre de RX de la couche 0.25mol/l àT=400°C.



Figure(III.9): Spectre de RX et de transmitance de la couche 0.25mol/l à T=500°C.

# Conclusion général

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude de couches minces d'oxyde d'étain. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique, à partir d'une solution de chlorure d'étain.

L'objectif de notre travaille été de maitriser la déposition des couches minces de TCO et en particulier l'oxyde d'étain par la technique de spray pyrolyse. Ainsi que l'étude de l'influence de la concentration de la solution sur les propriétés optiques et structurales des couches afin d'optimiser ce paramètre de déposition.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde d'étain  $(SnO_2)$  élaboré avec succès par deux méthodes de caractérisation pour connaitre les propriétés structurales et optiques :

- L'étude structurale des filmes par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de SnO<sub>2</sub> obtenus sont polycritallins avec une structure quadratique (tétragonal) et une orientation préférentielle celons (110). D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré que la taille des grains et les déformations varient dans l'intervalle (9.5 24.7nm) et (3.6 10<sup>-3</sup> à 1.4 10<sup>-3</sup>) respectivement.
- Les propriétés optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> sont aussi influées par la variation de la molarité. Où la transmittance dans le visible atteint 85 %, le gap optique varié entre 3,9 à 4,2 eV et la variation de l'énergie d'Urbach et dans l'intervalle 0,18 à 0,28 eV
- Malgré que l'étude ne soit complète qu'après la mesure de conductivité électrique, mais il reste qu'on peut conclure que la molarité optimal qui donne une couche avec une transparence de l'ordre de 80 % et une bonne cristallinité avec une taille de grain d'environ 20 nm, est autour de 0,15 mol /l.

# Référence

[1] M.K.jayaraj et al, Bull Mater. Sci 25, 3, 227. 2002.

[2] Boufaa Nassima, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2012).

[3] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de Doctorat, Université Mohamed kheider-Biskra, (2008).

[4] Kahina Lagha-Menouer, Etude et réalisation d'une celle solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi- Ouzou, (2011).

[5] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque», Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métier, (2009).

[6] E. Fortunato, Solar Energy & Solar cells, 92 (2008) 1605-1610.

[7] G. M. Nam et al/ Journal of Information Display, 9 (2008) 8-11.

[8] E. Elangovan, k. Ramamurthi, Applied Surface Science, 249, p. 183-196, (2005).

[9] P. Drude, Ann Phys. 3, p. 369, (1900).

[10] F. Ynineb, Contrition à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO), Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).

[11] B. Thangarajou, Thin solid films 402 (2002) 71-78.

[12] E. Elongevan et al/ Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5(2003) 45-54.

[13] M. Gaidi, Films minces de  $SnO_2$ 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, Institutnational polytechnique de Grenoble ,(1999).

[14] B. Lilia, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Mémoire de Magister, (2006).

[15] D. Ouarda, Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de Zinc préparé par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, (2007).

[16] A. Hafdallah, Étude du Dopage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).

[17] C.M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.

[18] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films. (1983) 102-105.

[19] S. Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire de Magister Univ-Mentouri-Constantine, (2010).

[20] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, Thin Solid Films 2000, 63, 366.

[21] Abdellah moustaghfir, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).

[22] E. Stauffer, Science Justice 2003 43, 29- 40.

[23] F. Caillaud, A.Smith & J-F. Baumard, Jour. Of Europ.Ceram. Societ.(1992) 447-452.

[24] L. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) pp. L 288-L 290.

[25] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz- Conde and F. J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE(1991).

[26] M. Robles, J. Taguena-Martinez, J.A. del Rio, Thin solid films293 (1997) 320-326

. [27] I. Wuled Lenggoro, KiKuo Okuyama, Juan Fernandez de la Mora and Noburu Tohge, J. Aerosol Sci. Vol. 31,No.1, pp. 121} 136, 2000.

[28] B. Correa-LOzano, CH. Comninellis, A. De Battisti, Journal Of Applied Electrochemistry 26 (1996) 83-89.

[29] J.C. Viguie et J. Spitz, J. Electrochem. Soc, 122 (1975), 585.

[30] J.C. Viguie, London 1972?, Edité par B.N. Chapman and J. C. Anderson, Pergamon Press. London\_New York, p-169.

[31] Mounir GAID, Films minces de  $SnO_2$  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, UMR 5628 CNRS-ENSPG, (1999).

[32] Kikuo Okuyama, I. Wuled Lenggoro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537-547

[33] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M Troyon, Materials Chemisty and Physics 80 (2003) 438-445.

[34] B. J. Lonkhande, P. S. Patil, M. D. Uplane, Materials Letters 57 (2002) 573-579.

[35] Jinsoo Song, I-Jun PARK and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 29, No. 2, April 1996, pp. 219-224.

[36] S. ROY and S. BASU, Bull. Mater. Sci, Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 513-515.

[37] Raoul Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, December 14,2001.

[38] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J. Phys.D Appl. Phy, 31,1998.

[39] Khaldi Zineb, Les caractérisations des couches minces par DRX et MEB, Mémoire de Master en physique de matériau, Université de Biskra, (2011).

[40] L. A. Goodman, RCA Rev. 35,613, 1974.

[41] M. Maâche, Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par spray Pyrolyse, Université de Biskra, (2005).

[42] G. Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatterier au Lithium, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, (2006). [43] R. Swanepoel, J. Phys. E 16, 1214, (1983).

[44] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (Cds) préparées par bain chimique (CBD), Thèse de Magister, Université Constantine, (2009).

- [45] T.Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solids. 282,197-202 (2001).
- [46] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys. 26, 269- 275, (2002).
- [47]E.Burstein, Physical Review 93(1954)632-633.
- [48]T.S.Moss, Proceedings of the physical Society London B76 (1954) 775-782.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بتحضير شرائح رقيقة من ثنائي أكسيد القصدير على مساند زجاجية بتقنية الرش البيروليزي و المعتمد على الرش بالهواء المضغوط ، انطلاقا من SnCl<sub>2</sub> في الشروط التجريبية التالية :

تغيير التركيز من 0.01 إلى 0.25 (mol/l) مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة الحرارة عند (°C) 400، الضغط عند (Bar) 1 والمسافة بين مخرج البخار و المسند (cm) 30.

ومن اجل معرفة التركيز الأفضل للحصول على شرائح ثنائي أكسيد القصدير ذات خصائص جيدة، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية باستعمال انعراج الأشعة السينية والضوئية باستعمال مطيافية (UV-Vis) لهذه الشرائح.

رغم أن الدراسة لا تكتمل إلا بقياس الناقلية الكهربائية، إلا أن النتائج التجريبية المتحصل عليها بينت : أن الشرائح متبلورة مع حجم حبيبات في حدود 20 (nm)، و نفاذية من رتبة 80 % من اجل التركيز (ا/ mol) 0,15.

الكلمات الدالة: الشرائح الرقيقة، ثنائي أكسيد القصدير، الرش البير وليزي، ، الخصائص البنيوية و الضوئية.

# <u>Résumé</u>:

Dans ce présent travail, nous avons déposé des couches minces de  $SnO_2$  sur des substrats de verres à partir de  $SnCl_2$ , par le technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique, avec les conductions expérimentale suivantes:

Changement de la concentration de la solution de 0.01 jusqu'à 0.25 (mol/l), et on fixe les autre paramètres, tels que la température de substrat à 400 (°C), la pression à 1(Bar), et la distance bec- substrat à 30 (cm).

Pour déterminer la concentration optimale pour obtenir des couches d'oxyde d'étain avec des bonnes propriétés, on a utilisé la diffraction des rayons X pour les caractérisations structurales et la spectrophotométrie dans le domaine UV-Visible pour les caractérisations optique.

Malgré que l'étude ne soit complète qu'après la mesure de conductivité électrique, mais il reste qu'on peut conclure que la molarité optimal qui donne une couche avec une transparence de l'ordre de 80 % et une bonne cristallinité avec une taille de grain d'environ 20 nm, est autour de 0,15 mol /l.

*Mots clés*: Couche Mince, SnO<sub>2</sub>, Spray pyrolyse, Caractérisation Structure et optique.