République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique
Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la matière

Filière : Physique

Option: physique des matériaux

Thème :

Synthèse des films minces d'oxyde d'étain SnO_2 par spray pyrolyse et étude de leurs propriétés

Présenté par :

BOUTAHLOULA Aziza *et* *DIAB Manar*

Devant le jury :

Amira El HASSASNA	*M.C.A*	*Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa*	***Président***
Mourad KHECHBA	*M.C.A*	*Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa*	***Rapporteur***
Abdelhamid FERDI	*M.C.A*	*Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa*	***Examinateur***

Date de soutenance : 11/06/2025

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

République algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique

Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la matière

Filière : Physique

Option: physique des matériaux

Thème :

Synthèse des films minces d'oxyde d'étain SnO_2 par spray pyrolyse et étude de leurs propriétés

Présenté par :

BOUTAHLOULA Aziza ***et*** ***DIAB Manar***

Devant le jury :

Amira El HASSASNA	***M.C.A***	*Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa*	***Président***
Mourad KHECHBA	***M.C.A***	*Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa*	***Rapporteur***
Abdelhamid FERDI	***M.C.A***	*Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa*	***Examinateur***

Date de soutenance : 11/06/2025

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH
جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي
ECHAHID CHEIKH LARBI TEBESSI UNIVERSITY, TEBESSA
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
FACULTY OF EXACT SCIENCES, NATURAL AND LIFE SCIENCES

Département : sciences de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux.

Année universitaire : 2024/2025.

Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un mémoire de master

Données d'identification du candidats (es) :

Nom et prénom du candidats (es) : Manar DIAB et Aziza BOUTEHLOULA.

Intitulé du sujet : Synthèse des films minces d'oxyde d'étain SnO_2 par spray pyrolyse et étude de leurs propriétés

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Amira EL HASSASNA

Grade : M.C.A

Lieu d'exercice : Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

- Références dans l'Introduction.
- Page de garde .
- Paragraphe répété dans le chapitre 1
- Résumés (Arabe, Français et Anglais).
- Les références.

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

Toutes les réserves ont été levées

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que la mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le : 23/06/2025

Président de jury de soutenance

El-Hassasna Amira.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH
جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي
ECHAHID CHEIKH LARBI TEBESSI UNIVERSITY, TEBESSA
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
FACULTY OF EXACT SCIENCES, NATURAL AND LIFE SCIENCES

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(A joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée).

Je soussigné (e) :

Nom, Prénom : DIAB Manar et BOUTEHLOULA Aziza.

Régulièrement inscrit(e):en master au département : Sciences de la matière

N° de carte d'étudiant :

DIAB Manar	202034018668
BOUTEHLOULA Aziza	202034015498

Année universitaire : 2024/2025

Domaine : Sciences de la matière

Filière : physique

Spécialité : Physique des matériaux

Intitulé du mémoire :

Synthèse des films minces d'oxyde d'étain SnO_2par spray pyrolyse et étude de leurs propriétés

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les source utilisées ont été indiquées dans leur totalité je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage article ou mémoire en version imprimée ou électronique sans mentionner précisément leur origine et que les citation intégrales sont signalées entre guillemets

Sanctions en cas de plagiat prouvé

L'étudiant sera convoqué de vent le conseil de discipline les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation de mémoire avec possibilité de la refaire sur un sujet différent
- L'exclusion d'une année du master
- L'exclusion définitive

Fait à Tébessa, le 23/06/2025

Signature de l'étudiant (e) :

Manar DIAB

Aziza BOUTEHLOULA

2025 جوان 23

CamScanner الممسوحة ضوئيا بـ

DEDICACE

À celui pour qui, après Dieu, on pourrait se prosterner par métaphore...

À celui qui fut le secret de ma réussite, et dont je ne fus que l'instrument...

À toi, mon père, devant ta grandeur mon silence est un amour inexprimable...

À celui qui m'a appris la patience et la persévérance, dont le soutien fut mon pilier, et les mots, ma provision sur le chemin... À toi, Papa, j'offre cette réussite, en signe d'amour, de gratitude, et d'une fierté éternelle.

À ma chère mère, celle qui a poursuivi mon rêve avec foi, priant Dieu de m'accorder Son succès, veillant pour moi dans la nuit comme à l'aube...

À toi, Maman, j'offre cette réussite, elle est tienne avant d'être mienne.

À mes frères et sœurs, piliers et soutien, dont le mérite m'a accompagné tout au long de mon parcours…

À mes neveux et nièces, mes petits poussins, je vous dédie ce moment, en espérant vous voir un jour à ma place, voire encore plus haut...

Aux soldats de l'ombre, ceux qui ont apporté leur aide sans être sollicités, ceux qui ont soutenu en silence… Merci du fond du cœur.

Aux compagnons de route, ceux qui ont allégé les peines du chemin, et semé la joie dans les moments de fatigue…

À mes amis, que la vie m'a donnés comme des frères… Merci d'avoir été là.

À tous mes professeurs, et à chacun de ceux qui m'ont soutenu par une parole bienveillante ou une impulsion vers l'avant…

Ma reconnaissance est immense, et inoubliable.

Et pour conclure…

À celle dont Dieu a dit : « Nous fortifierons ton bras par ton frère »

À mon trésor, ma complice, ma partenaire de route : Manar...

Je t'offre cette joie, toi qui as partagé la peine et la lumière de mes jours… Puisse-t-elle être le début de nombreuses réussites, pour toi, et pour nous ensemble, dans tous les chapitres à venir de notre vie.

AZIZA

DEDICACE

Du sein de la fatigue naît la joie, et des jours de patience se cueillent les fruits des années. Me voici aujourd'hui, debout sur le seuil de la remise de diplôme, portant la couronne de l'effort, et le cœur rempli de gratitude envers tous ceux qui furent un soutien tout au long de mon parcours.

À mon père **:À toi, mon premier pilier, ma première fierté. À toi qui as été mon appui inébranlable, ma force silencieuse, ma stabilité infaillible. Sans tes prières, sans ta présence rassurante, je ne serais pas celle que je suis aujourd'hui. Merci d'avoir été là, même dans mon absence, fort quand j'étais faible. Qu'Allah te protège comme tu m'as protégé(e), et qu'Il te garde comme une couronne sur ma tête pour toujours.**

À ma mère : **Toi que Dieu a honorée par la grandeur de la maternité, tu as été la lumière de mon chemin. Tu n'étais pas qu'une mère, tu étais une patrie, un refuge, une paix qui habite le cœur. Ta prière est le secret de ma réussite, et ton contentement est le plus précieux des trésors. Que tu restes toujours la vie de mon cœur.**

À celle qui est partie, mais dont mon âme reste suspendue au souvenir…

À celle qui fut une seconde mère, un refuge, une chaleur, une tendresse sincère. Celle qui m'a portée par la prière, serrée par l'amour, et entourée d'un soin que personne d'autre n'a su m'offrir. Ton absence est une douleur, ton souvenir une prière continue. Qu'Allah te fasse miséricorde et t'accorde le paradis pour demeure. Tu étais une lumière inoubliable, un soutien irremplaçable.

À mes frères et sœurs… Vous êtes l'ancrage immuable dans les coins de ma vie, le soutien dans la faiblesse, et la joie dans la victoire. Merci d'avoir toujours été ce petit pays qui me protège quand le monde devient dur.

À mes amies et compagnes de route…

À celles avec qui j'ai partagé les moments difficiles et les rires sincères. Celles qui furent un appui indéfectible, une épaule dans la fatigue, et une lueur dans le désespoir. Votre amour est un trésor pour mon âme, et votre empreinte reste gravée dans mon cœur à jamais.

Et à moi-même…Merci de ne pas avoir abandonné. Malgré la peur, malgré la fatigue, malgré tout. Merci pour ta patience, ta foi, ta persévérance malgré les chutes. Tu mérites cette réussite, et tu peux être fière de toi.

MANAR

Remerciements

Premièrement, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la volonté et la patience pour réaliser mon mémoire. Nous exprimons nos plus sincères remerciements et notre profonde gratitude à **Monsieur Dr Khechba Mourad**, maître de conférences classe "**A**" au sein du Département des Sciences de la Matière à l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa pour sa précieuse initiative d'avoir proposé le sujet de ce mémoire, ainsi que pour les efforts considérables qu'il a déployés dans notre encadrement, ses remarques scientifiques pertinentes et ses conseils judicieux qui ont grandement contribué à l'enrichissement et à la réussite de ce travail on soutien constant a été une lumière qui nous a guidés avec confiance et rigueur dans notre parcours de recherche scientifique. Nous adressons également nos remerciements les plus respectueux aux membres du jury :

M. Abdelhamid FERDI et **Mme Amira EL HASSAASNA** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail, la pertinence de leurs observations et la bienveillance dont ils ont fait preuve lors de l'évaluation de ce mémoire. Leurs remarques ont apporté une réelle valeur ajoutée et ont permis d'approfondir le contenu scientifique du travail.





Table des matières

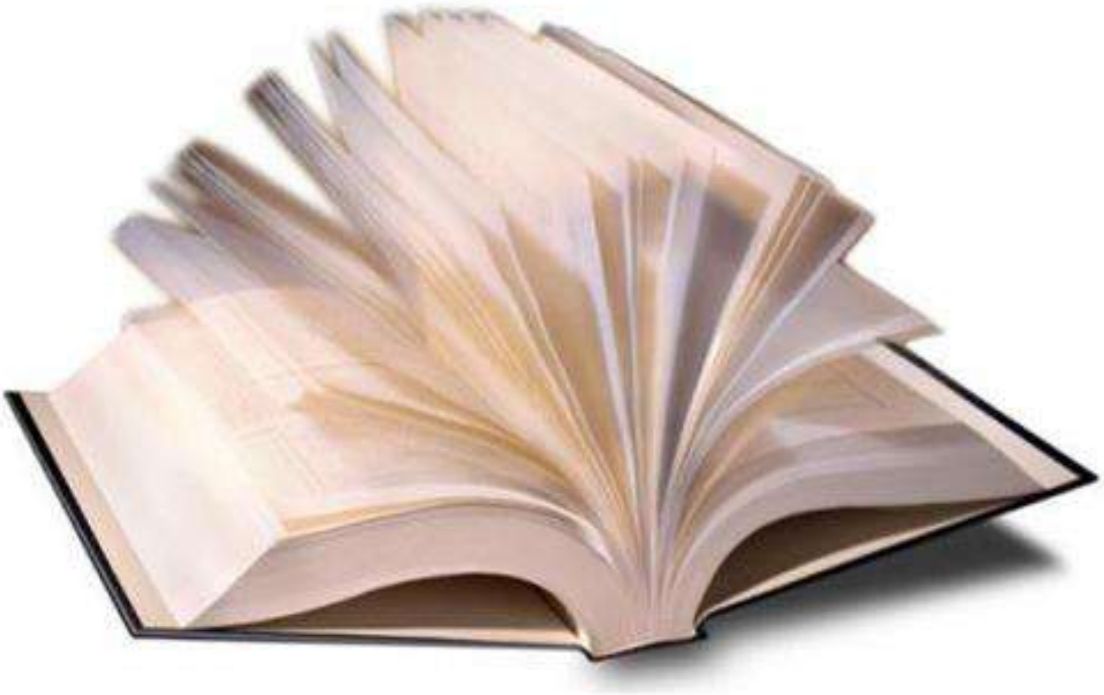


Table des matières

Liste des tableaux ……..…… I
Liste des figures ……..……... II
Liste des symboles ……..……... I V
Abréviation …….. V
Introduction générale…….…….. 1

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1. Généralités sur les couches minces ……... 03
I.1.1. Définition des couches minces ……..... 03
I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince ……... 03
I.1.3. Méthodes générales d'élaboration des couches minces ……... 04
I.1.3.1. Méthodes physiques ……..... 05
A. L'évaporation sous vide……... 05
B. Ablation laser……... 06
C. La Pulvérisation cathodique ...…… 07
I.1.3.2. Méthodes chimiques……..... 08
A. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ……...…… 08
B. Dépôt chimique en solution …… 10
I.1.4. Le choix du procédé de dépôt de couches minces ……... 11
I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) …… 12
I.2.1. Définition d'un matériau TCO …… 12
I.2.2. Critère du choix de TCO …….. 12
I.2.3. Propriétés des TCO …….. 13
I.2.3.1. Les Propriétés électriques ……... 13
I.2.3.2. Les Propriétés optiques ……... 15
I.3. Oxyde d'étain (SnO_2) …… 17
I.3.1. Définition du SnO_2 ……...…… 17
I.3.2.1. Propriétés structurales ……..……..... 17
I.3.2.2. Différentes phases de SnO_2 …… 18
I.3.2.3. Propriétés optiques …….. 18

I.3.2.4. Structure électronique ……. 20
I.3.2.5. Propriétés physico-chimiques ……. 21
I.3.3. Applications des couches minces du SnO_2 ……... 22
I.3.3.1. Détection de gaz ……. 22
I.3.3.2. Vitrage à isolation thermique …….. 23
I.3.3.3. Application photo-catalytiques ……... 24
I.3.3.4. Piles au lithium …….. 25
I.3.3.5. Photovoltaïques …….. 25

Chapitre II: Procédures expérimentales

II.1. Spray pyrolyse …….. 27
II.1.1. Principe général de spray pyrolyse ……. 27
II.1.2. Solutions de départ (source) ……... 28
II.1.3. Génération des gouttelettes (transport) …….. 28
II.1.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) …….. 28
II.1.5. Choix de la méthode spray pyrolyse ……... 29
II.2. Procédures expérimentales ……... 29
II.2.1. Choix du substrat du dépôt ……. 29
II.2.2. Préparation des substrats ……. 30
II.2.3. Préparation des solutions …… 30
II.2.4. Conditions expérimentales …….. 31
II.2.5. Dépôt des couches minces de SnO_2 32
II.3. Techniques de caractérisation …….. 33
II.3.1. Spectroscopie UV-Vis …… 33
II.3.1.1. Mesure de l'épaisseur des couches minces ……... 34
II.3.1.2. Détermination du coefficient d'absorption …… 36
II.3.1.3. Détermination du gap optique ……... 36
II.3.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre) …….. 37
II.3.2. la spectroscopie infrarouge (IR) …… 38
II.3.2.1. Définition de la spectroscopie infrarouge (IR) …….. 38
II.3.2.2. Principe de la spectroscopie infrarouge …… 39
II.3.2.3. Méthode d'analyse ……... 39

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Propriétés optiques …….. 41

III.1.1.Transmittance ……... 41

III.1.2. Gap optique et désordre (énergie d'Urbach) ……... 43

III.2. Propriétés structurales……...…….. 47

III.2.1. Analyse du spectre FTIR des couches minces de SnO_2 ……. 47

Conclusion générale …… 50

Références ……...……... 51

Liste des tableaux

N° Tableaux	Titre	Page
I.1	Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.	14
I.2	La transmittance de quelques TCO.	16
I.3	Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.	22
II.1	Propriétés physico-chimiques du Chlorure d'étain di hydraté.	32
II.2	Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces de SnO_2.	32
III.1	Les Valeurs du gap optique (EOpt) et de l'énergie d'Urbach (E00) des couches minces d'oxyde d'étain (SnO2) à différentes distance bec-substrat.	44

Liste des figures

N° Figure	Titre	Page
I.1	Schéma d'un film mince déposé sur un substrat.	03
I.2	Schéma des étapes de procédé de fabrication des couches minces.	04
I.3	Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts	05
I.4	Système de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant le matériau à déposer est chauffé par effet Joule.	06
I.5	Schéma illustrant un système d'ablation laser.	07
I.6	Schéma illustrant le principe de la pulvérisation cathodique.	08
I.7	Schéma de principe de dépôt (CVD).	09
I.8	Schéma de principe du dépôt par " spin-coating (a)" et par " dip-coating (b)".	10
I.9	Un schéma illustrant le principe de la technique de pulvérisation par pyrolyse.	11
I.10	Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain (structure de type rutile).	18
I.11	Représentation schématique de la structure de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain.	19
I.12	Les propriétés de l'oxyde d'étain, l'absorption (A), la réflectance (R) et la transmittance (T).	20
I.13	Diagramme des niveaux d'énergie du SnO_2.	22
I.14	Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.	23
I.15	Double et triple vitrage.	25

I.16	Schéma de processus "la photo catalyse" des porteurs de charge.	26
I.17	Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.	27
II.1	Schéma de principe du dispositif de dépôt par pyrolyse par pulvérisation.	28
II.2	Lames de verre utilisé.	31
II.3	Protocole suivi pour déposer une couche mince de SnO2 par spray pyrolyse.	33
II.4	Dispositif expérimental du spectromètre UV-Vis-NIR utilisée.	34
II.5	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	35
II.6	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.	36
II.7	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $h\upsilon$ pour une couche mince de SnO_2.	38
II.8	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln α en fonction de $h\upsilon$ pour une couche mince de SnO_2.	39
II.9	Dispositif expérimental du spectromètre infrarouge "JASCO" de type FT/IR – 4X utilisée.	41
III.1	Spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) en fonction de la distance bec et bec-substrat.	43
III.2	Détermination du gap optique d'un couche mince de SnO_2 déposée à différentes distance bec- substrat (25-30-35-40 cm).	45
III.3	Evolution du gap optique EOpt en fonction de la distance bec-substrat.	46
III.4	Evolution du désordre (énergie d'Urbach E00) en fonction de la distance bec-substrat.	47
III.5	Evolution du gap optique et du désordre des couches minces de SnO2 en fonction de la distance bec-substrat.	48
III.6	Spectres infrarouge des films minces d'oxyde d'étain déposés à différentes distance (bec-substrat).	49

Liste des symboles

σ: Conductivité électrique.
Q : Facteur de qualité .
n_v : Densité des porteurs des charges.
μ : Mobilité des électrique .
T : Transmission.
R : Réflexion.
A : Absorption .
e : Charge électrique élémentaire d`électron.
ρ: Résistivité électrique .
R_s : Résistance surfacique.
k : Coefficient d'extinction.
τ : Temps de relaxation entre deux collisions.
m*: Masse effective de l'électron.
l: Libre parcours moyen.
α: Coefficient d'absorption.
d: Epaisseur de la couche mince.
I: Intensité de la lumière transmise.
I_0: Intensité de la lumière incidente.

I_R: Intensité de la lumière réfléchie.

I_A: Intensité de la lumière absorbée.

λ: Longueur d'onde.

$h\upsilon$: Energie photonique.

c: Vitesse de la lumière.

V_e: Vitesse d'électron.

E_{opt}: Energie du gap optique.

E_{00}: Energie d'Urbach (le désordre).

Abréviations

TCO : Oxydes transparents et conducteurs (en anglais : Transparent Conductivité Oxide)

CM : Couche mince.

SnO_2 : Dioxyde d'étain.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (en anglais : Physical Vapor Deposition).

DC : Courant direct.

RF : Radiofréquence.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (en anglais : Chemical Vapor Deposition).

PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (en anglais : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

CSD : Dépôt chimique en phase liquide (en anglais : Chemical Solution Deposition).

MOCVD : Dépôt chimique en phase vapeur organométallique (en anglais : Metal Organical Chemical Vapor Deposition).

Sol-Gel : Solution-Gélification.

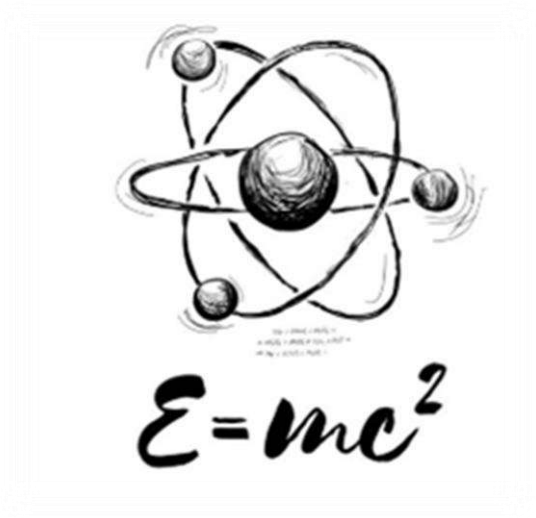
BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

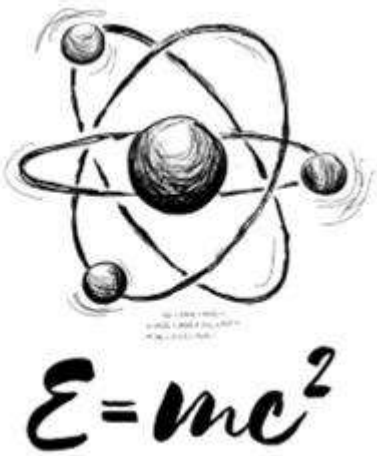
UV : Ultra-Violet.

Vis : Visible.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (en anglais : Fourier Transform Infrared Spectroscopy).



INTRODUCTION GÉNÉRALE



INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes conducteurs transparents (en anglais Transparent Conductive Oxides, TCO) représentent des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. Leur double propriété " conductivité électrique et transparence dans le domaine visible " en fait des candidats idéaux pour diverses applications telles que le photovoltaïque, la microélectronique, l'optoélectronique, la détection de gaz,…etc [1,2]. Parmi ces oxydes, le dioxyde d'étain (SnO_2) occupe une place importante. Il s'agit d'un semi-conducteur de type n, caractérisé par une large bande interdite variant entre 3,6 et 4,2eV. Il est couramment utilisé dans la fabrication des électrodes, les batteries au lithium, les vitrages à isolation thermique, les capteurs de gaz, ainsi que dans des applications photo catalytiques [3].

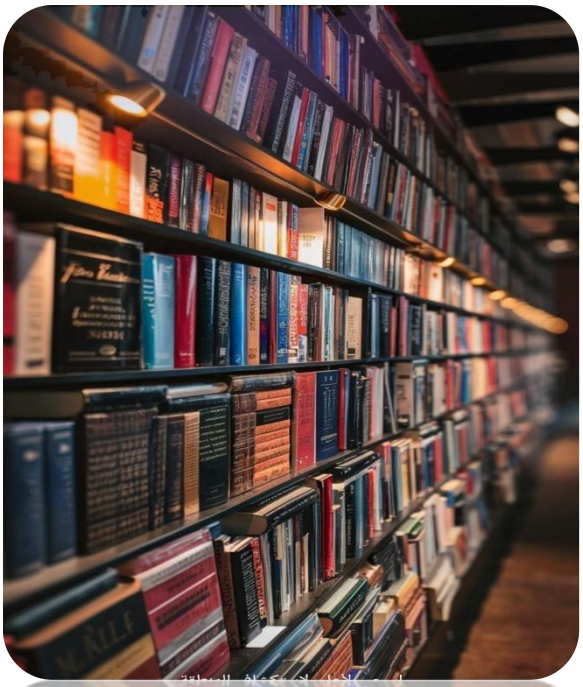
Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées pour la fabrication des films minces d'oxyde d'étain (SnO_2), telles que le spray pyrolyses, l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique et le dépôt par ablation laser. Parmi ces techniques, la technique de spray pyrolyse a été choisie pour sa simplicité, son faible coût et la facilité de contrôle des conditions de dépôt [4]. De plus, elle permet de travailler sur des substrats de grande surface sans nécessiter des systèmes de vide complexes [5]. Dans ce travail, cette méthode a été adoptée en raison de sa flexibilité pour ajuster les paramètres de dépôt, ce qui permet d'étudier l'effet de certains facteurs expérimentaux sur les propriétés finales des films. Parmi ces paramètres, l'attention a été portée particulièrement sur l'influence de la distance bec-substrat, qui joue un rôle clé dans la qualité et l'homogénéité des couches minces.

L'objectif de ce mémoire est l'étude de l'effet de la distance (bec-substrat) sur les propriétés optiques et structurales des films minces de SnO_2, réalisées par la méthode spray pyrolyse. En plus de l'introduction, de la conclusion et les références, nous avons rassemblé notre manuscrit sous forme de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on a commencé par une étude bibliographique sur les couches minces, leurs méthodes d'élaboration et les oxydes transparents conducteurs TCO, ainsi qu'au matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le SnO_2. (Structure électronique, structure cristalline, principales propriétés physico chimiques et différentes applications).

Le procédé utilisé pour le dépôt des couches minces de SnO_2 et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches soumises à l'étude sont présentés et décrits dans le deuxième chapitre..

Les principaux résultats obtenus expérimentalement relatifs aux propriétés structurales et optiques des couches minces de SnO_2 sont regroupés dans le troisième et dernier chapitre. Leurs analyses et interprétation y sont données en fonction de l'influence de la distance bec-substrat.



CHAPITRE I:

Etude bibliographique



Dans ce chapitre, nous rappelons les bases bibliographiques importantes pour la compréhension de l'étude. Nous commençons par présenter les définitions de base et les concepts liés à la formation et à la création de couches minces, puis nous passons à une étude approfondie des oxydes transparents conducteurs (TCO), en nous concentrant particulièrement sur l'oxyde d'étain (SnO_2).

I.1. Généralités sur les couches minces :

I.1.1. Définition des couches minces :

Les films minces sont l'un des matériaux d'ingénierie les plus importants utilisés dans de nombreuses applications technologiques et industrielles. Ils sont employés dans divers domaines, notamment l'électronique, les cellules solaires, les capteurs, les revêtements protecteurs et les dispositifs optiques, grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques et optiques [06].

Un film mince est une couche de matériau dont l'épaisseur varie généralement de quelques nanomètres (nm) à quelques micromètres (µm) [07]. Ces couches sont déposées sur un substrat, tel que du verre, du silicium ou un polymère, en utilisant différentes techniques de dépôt, notamment la pulvérisation cathodique (sputtering), l'évaporation sous vide et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ainsi que de nombreuses autres technologies avancées [08,09].



Figure I.1 : Schéma d'un film mince déposé sur un substrat.

I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince :

Le processus de cristallisation des couches minces se déroule en trois étapes principales : [10]

- ✓ Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- ✓ Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- ✓ Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure (I.2) illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [11].

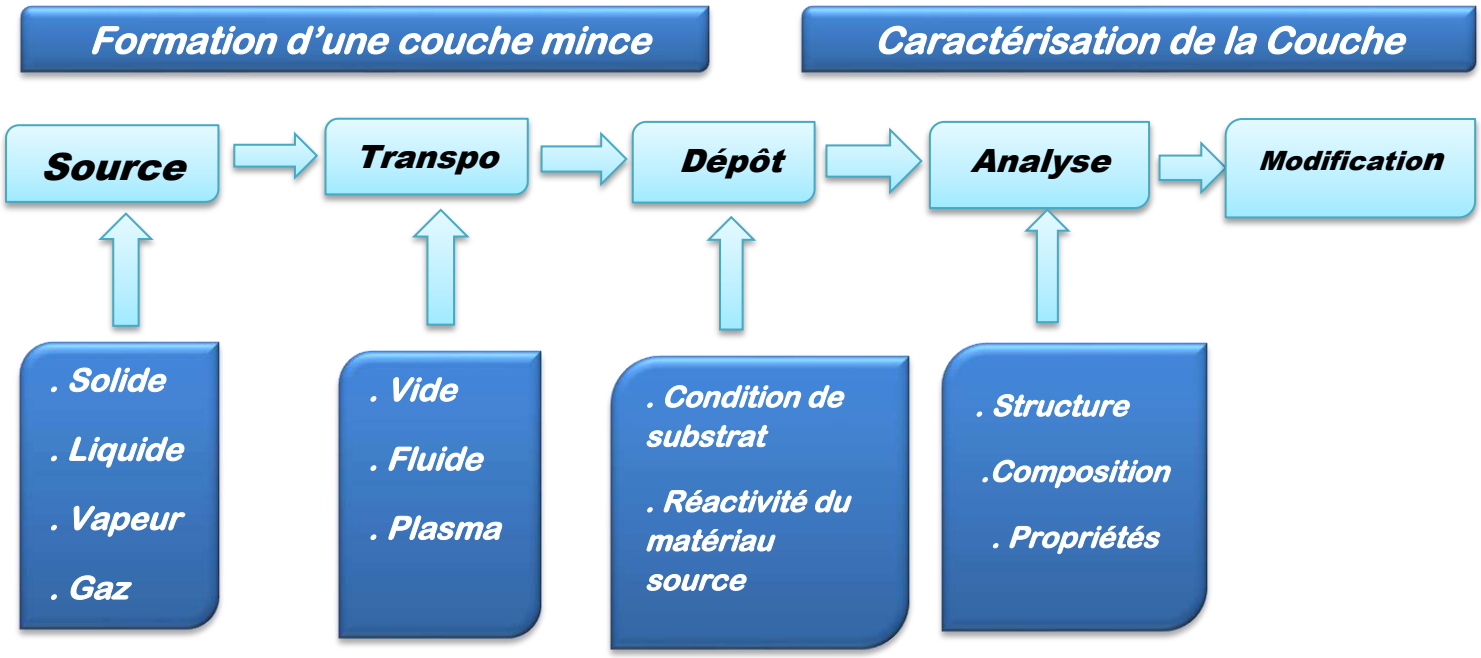


Figure I.2 : schéma des étapes de procédé de fabrication des couches minces [11].

I.1.3. Méthodes générales d'élaboration des couches minces :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour le dépôt et la cristallisation des couches minces. Ces méthodes sont généralement classées en deux catégories :

Les Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) est produit par un phénomène purement physique et les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) résultent d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule [12].

La figure suivante illustre toutes les méthodes de dépôt des couches minces :



Figure I.3 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts [13].

I.1.3.1. Méthodes physiques :

Les méthodes physiques de dépôt de couches minces sont classées comme des techniques reposant principalement sur des processus physiques pour transférer les matériaux de la source vers le substrat. Ces méthodes incluent des techniques telles que l'évaporation sous vide, l'ablation laser et la pulvérisation sous ses différentes formes. Ces processus reposent sur la transformation des matériaux en phase vapeur ou en plasma sans intervention de réactions chimiques, offrant ainsi un contrôle précis du dépôt des couches minces.

A. L'évaporation sous vide:

Cette technique est utilisée pour déposer des couches minces de matériaux en les chauffant sous un vide élevé jusqu'à ce qu'ils s'évaporent. La vapeur se condense ensuite sur la surface du substrat pour former la couche. Cette méthode se caractérise par la pureté des couches déposées et un contrôle précis de leur épaisseur [14].

La vitesse de dépôt est influencée par plusieurs facteurs, notamment la température de la source, la distance entre le creuset et le substrat, ainsi que le coefficient d'adhésion des espèces évaporées sur la surface du substrat. Il existe plusieurs méthodes pour évaporer les

matériaux, et nous examinerons ci-dessous les plus couramment utilisées pour déposer des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) [10].

- Le chauffage par effet joule
- Le chauffage par faisceau d'électrons
- Epitaxie par jet moléculaire.

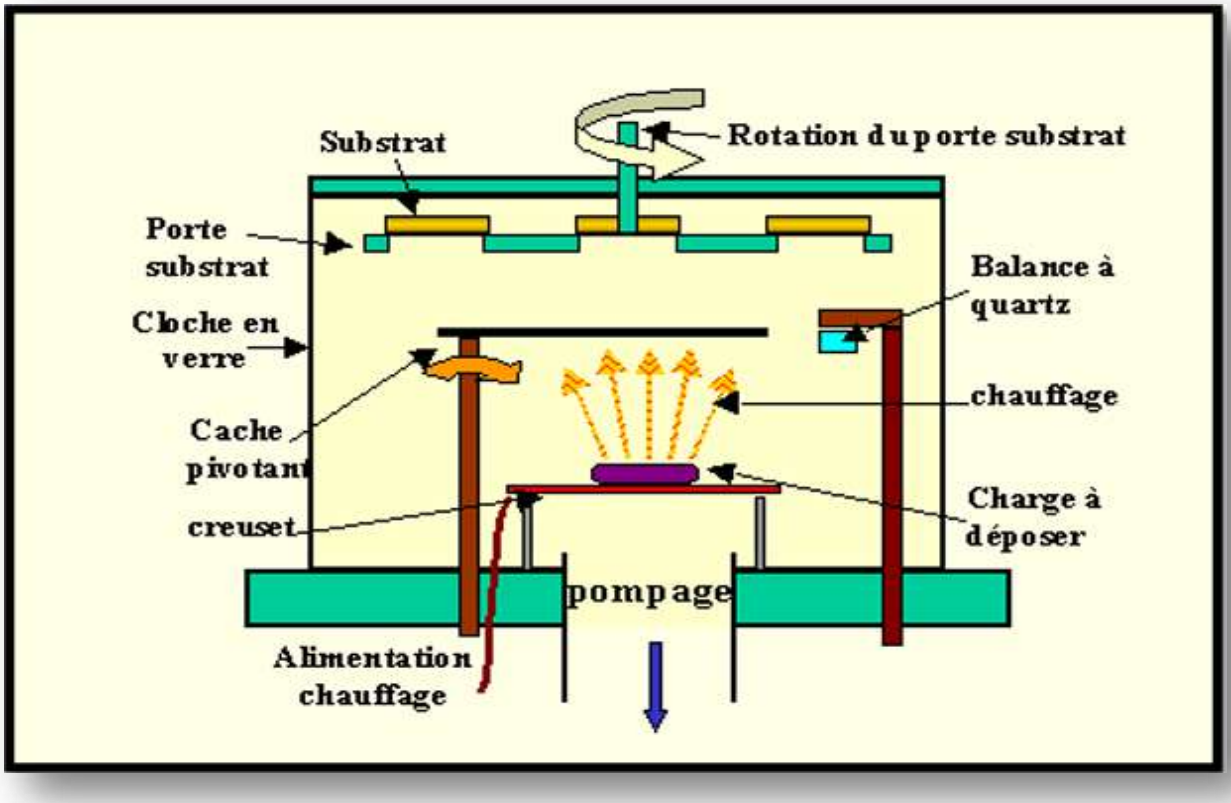


Figure I.4 : Système de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant le matériau à déposer est chauffé par effet Joule [15].

B. Ablation laser :

Une technique parmi celles utilisées pour le dépôt de films d'oxyde d'étain repose sur l'utilisation d'un faisceau laser pulsé de haute énergie. Cette technique fonctionne en dirigeant un laser sur un matériau spécifique (appelé la cible) à l'intérieur d'une chambre sous vide secondaire. Sous l'effet de l'énergie du laser, le matériau à déposer s'évapore de la surface de la cible, formant ainsi un nuage ionique appelé plasma. Ces particules ionisées se propagent et se déposent sur la surface du substrat placé en face de la cible, conduisant à la formation d'une couche mince d'épaisseur contrôlée, comme des films d'oxyde d'étain (SnO_2) [16].

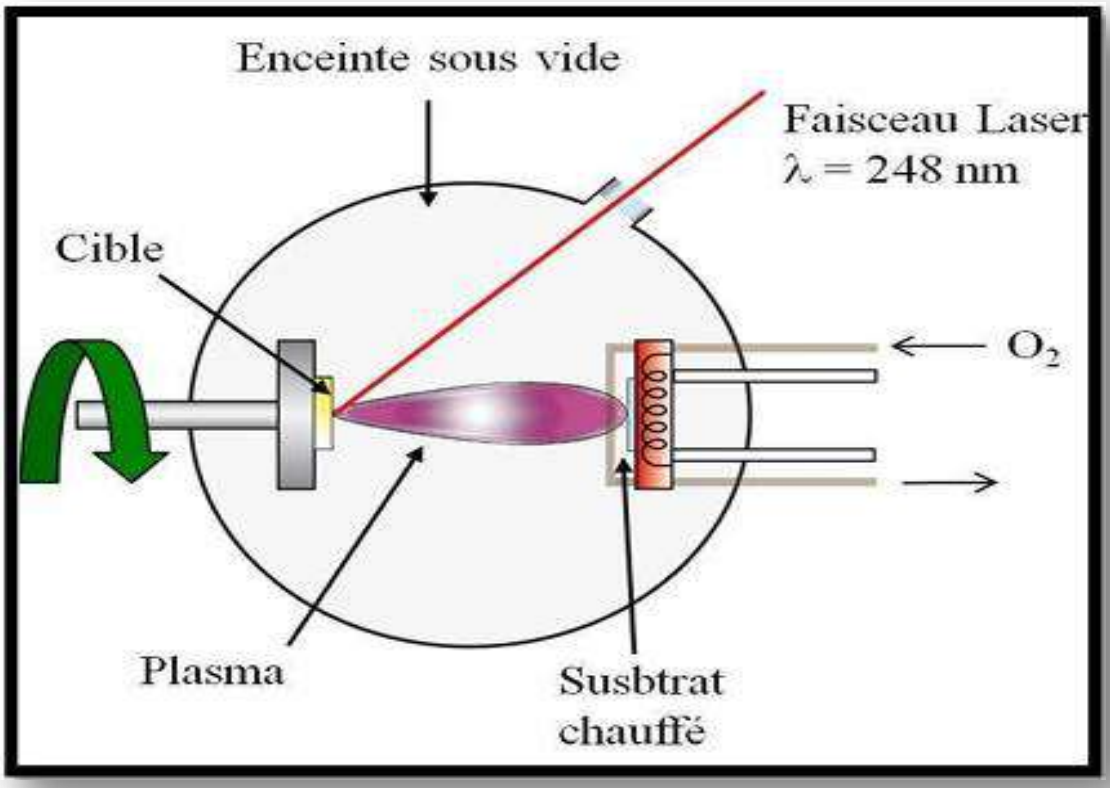


Figure I.5 : Schéma illustrant un système d'ablation laser [17].

C. La pulvérisation cathodique :

Cette technique est considérée comme l'une des plus courantes et les plus utilisées pour le dépôt de couches minces ou d'alliages. Elle est réalisée dans une chambre à vide secondaire, contenant un gaz inerte (généralement de l'argon). Une haute tension est appliquée entre la cible (matériau à déposer) et le substrat, ce qui ionise le gaz et crée un plasma. Les ions du gaz ainsi générés sont accélérés et viennent frapper la cible, arrachants des atomes qui se déposent sur le substrat pour former une couche mince et homogène. Cette technique se décline en plusieurs types [18]:

- Pulvérisation cathodique en courant continu (DC Sputtering)
- Pulvérisation cathodique à radiofréquence (RF Sputtering)
- Pulvérisation cathodique magnétron (Magnetron Sputtering).

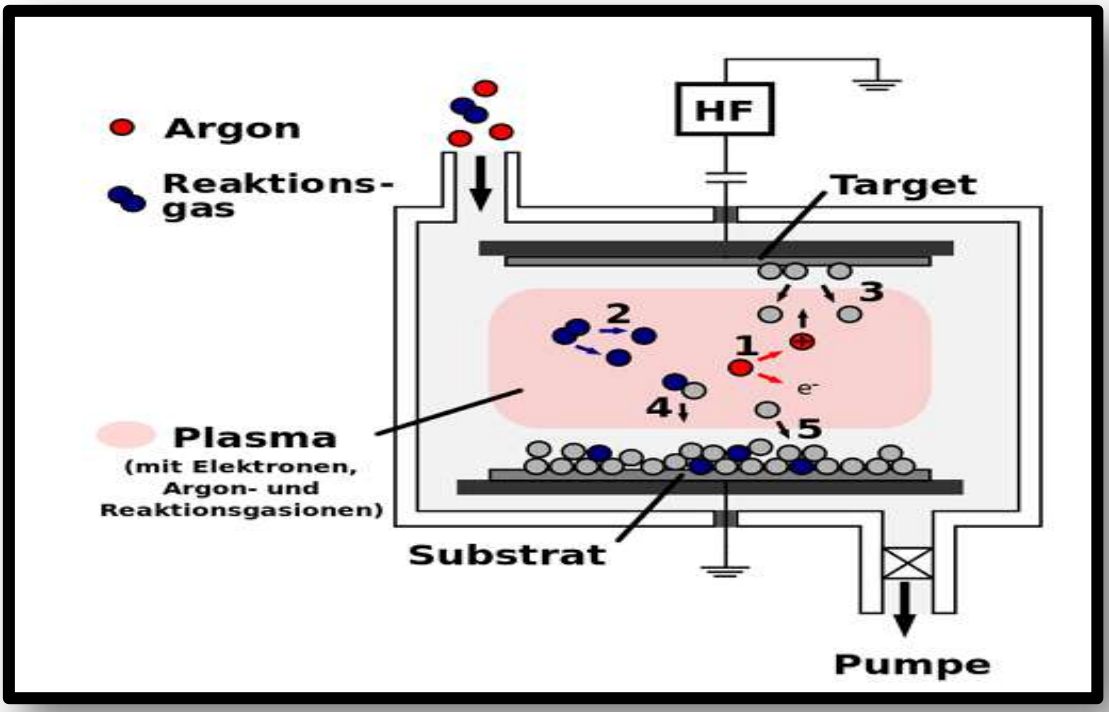


Figure I.6 : Schéma illustrant le principe de la pulvérisation cathodique [19].

I.1.3.2. Méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques de dépôt de couches minces sont classées comme des techniques qui reposent principalement sur des réactions chimiques pour transférer les matériaux de la source au substrat. Ces méthodes incluent des techniques telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD - Chemical Vapor Deposition), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD - Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) et le dépôt chimique en solution (CSD - Chemical Solution Deposition). Ces procédés reposent sur la réaction de précurseurs à l'état gazeux ou liquide pour former un matériau solide sur la surface d'un substrat, permettant un contrôle précis des propriétés des couches minces, telles que la composition chimique et la structure cristalline [20].

A. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique largement utilisée pour la fabrication des couches minces dans l'industrie .Ce qui le distingue c'est la croissance rapide des couches et à faible coût. Cependant, leur manque de pureté de classe réduit leur qualité, en raison de plusieurs facteurs, notamment la qualité des dispositifs utilisés et d'autres conditions d'expérimentation telles que la température et autres. Néanmoins, les nouveaux développements ont augmenté leur qualité en améliorant leur pureté [10].

Les films sont déposés sur les surfaces du substrat chauffé pour former les films souhaités avec la morphologie ciblée. Le dépôt de couches minces implique généralement des réactions chimiques hétérogènes qui se produisent à la surface du substrat ou à proximité . En général, l'équipement utilisé pour cette technique se compose des éléments de base suivants [21]:

- ✓ Un système d'introduction des précurseurs (débitmètre).
- ✓ Une chambre de réaction dédiée à la réalisation du dépôt.
- ✓ Un système fournissant l'énergie d'activation nécessaire à la réaction et au chauffage du substrat.
- ✓ Un système de mélange et de distribution des gaz spécifiques au processus de dépôt.
- ✓ Un système d'évacuation des gaz résultant de la réaction (pompe à vide).

Parmi les multiples techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), on peut citer :

- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).
- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur organométallique (MOCVD - Metal-Organical Chemical Vapor Deposition) [22].

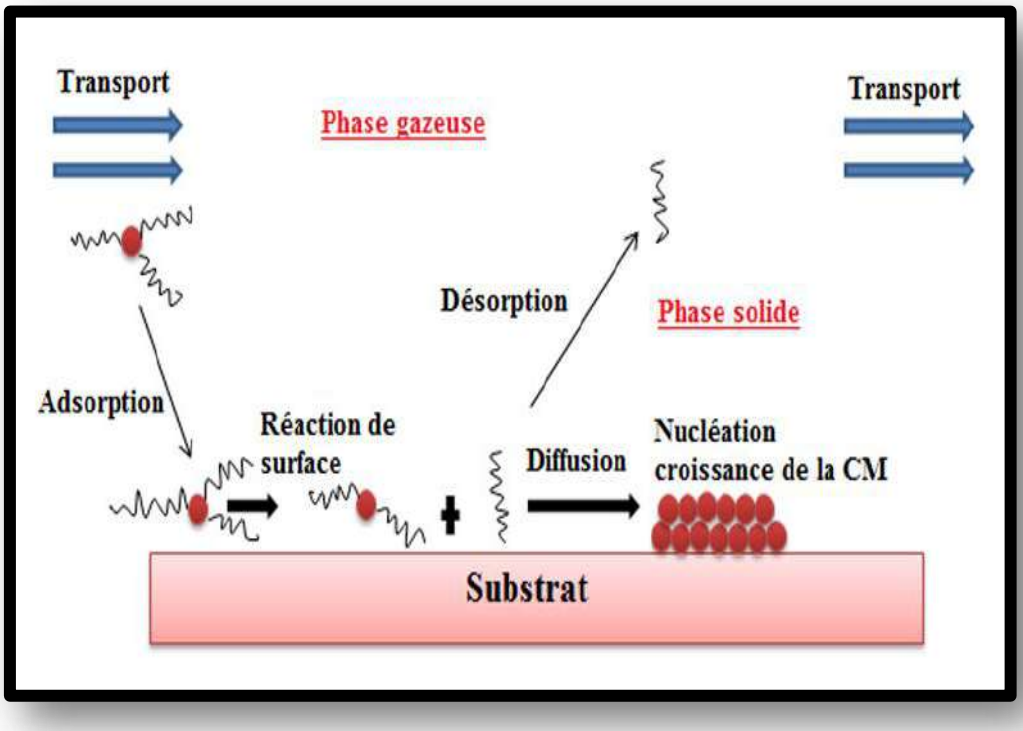


Figure I.7 : Schéma de principe de dépôt (CVD) [23].

B. Dépôt chimique en solution :

➢ Sol-Gel :

C'est un procédé chimique utilisé pour préparer des matériaux solides tels que la céramique et le verre, en convertissant des solutions liquides (sol) en un réseau gelifié solide (gel). Cette technique se distingue par la possibilité de fabriquer des matériaux à des températures relativement basses par rapport aux méthodes traditionnelles. La technique sol-gel est largement utilisée dans la fabrication de films minces, de matériaux nanostructurés et dans la production de verre aux propriétés de haute qualité [18].

Il existe deux méthodes différentes pour le procédé Sol-Gel :

Le " spin-coating " Cette méthode consiste à verser la solution (sol) ou le gel sur un substrat en rotation à l'aide d'un dispositif tournant. L'excès de liquide est éliminé sous l'effet de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est déterminée en fonction de la vitesse de rotation du substrat et de la durée du dépôt **(Figure I.8 (a))**.

Le " dip-coating " Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution à déposer, puis à le retirer progressivement à une vitesse constante. Cette vitesse détermine l'épaisseur de la couche déposée à la surface du substrat**(Figure I.8 (b))** [24].

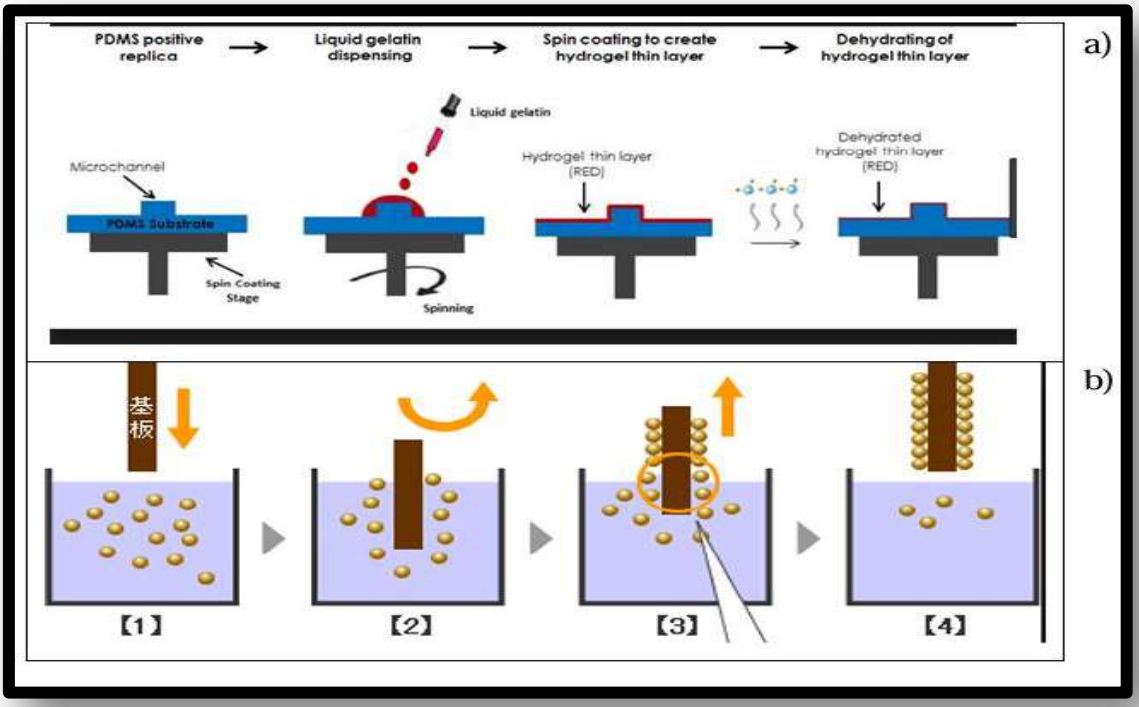


Figure I.8 : Schéma de principe du dépôt par " spin-coating (a)" et par " dip-coating (b)" [25].

➢ **Spray pyrolyse :**

La technique de pulvérisation pyrolytique est l'une des méthodes les plus simples et les plus couramment utilisées, en particulier pour la préparation de couches minces. La solution contenant les matériaux à déposer est transformée en fines gouttelettes à l'aide d'un courant d'air ou d'un dispositif de pulvérisation à ultrasons. Cette méthode permet une répartition uniforme du matériau sur la surface souhaitée [26].

La technique de pulvérisation par pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant le matériau à déposer sur un substrat chauffé à une température adaptée aux caractéristiques du matériau. Lorsque les gouttelettes entrent en contact avec la surface chaude, elles subissent une décomposition thermique, conduisant à la formation d'une couche mince du matériau souhaité [27].

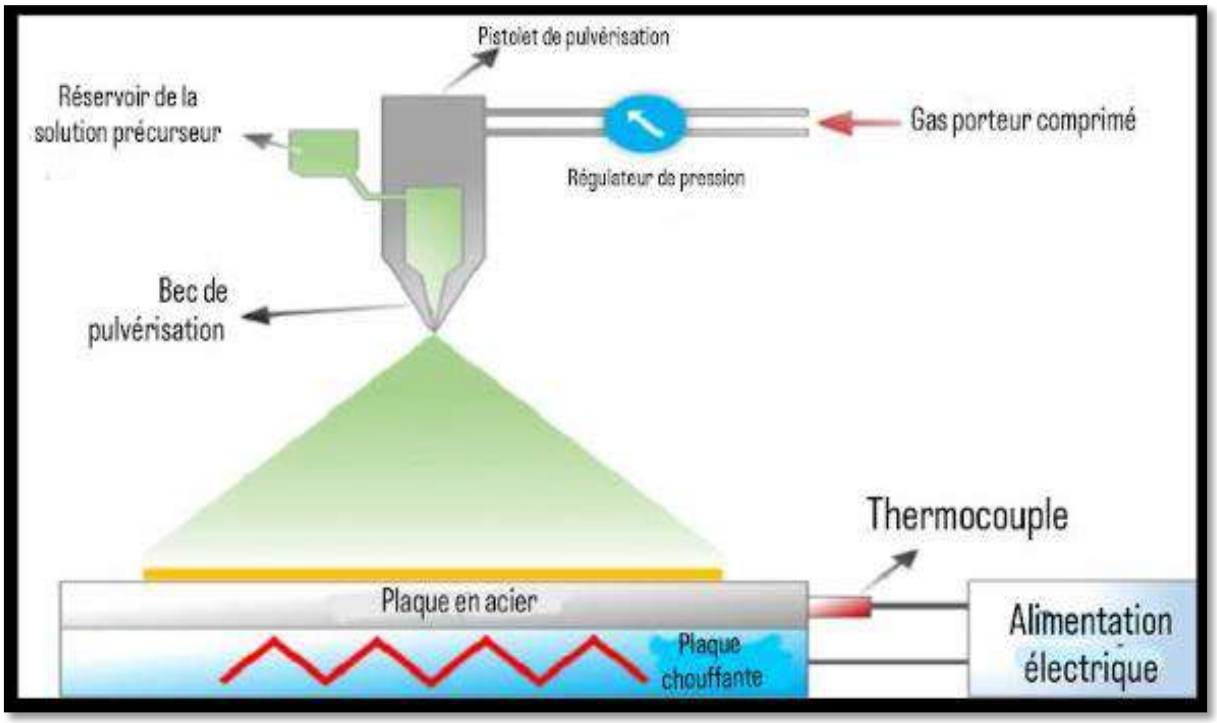


Figure I.9 : Un schéma illustrant le principe de la technique de pulvérisation par pyrolyse [28].

I.1.4. Le choix du procédé de dépôt de couches minces :

En général, quelles que soient les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants [29] :

- ✓ Le milieu environnant (gaz, liquide…)
- ✓ Les réactifs utilisés (nature, concentration…)
- ✓ Le substrat (nature, température…)

- ✓ Les recuits éventuels des couches.

Le choix d'une technique de dépôt de couche minces dépend de plusieurs facteurs [10] :

- ✓ Le matériau à déposer.
- ✓ La vitesse de dépôt désirée.
- ✓ Les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt.
- ✓ L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- ✓ Le dépôt sur des substrats de forme complexe ou non.
- ✓ La pureté du matériau envisagé pour la solution idéale, et pour une solution de remplacement.
- ✓ La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et dans la future. Comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé spray est une méthode assez récente permettant de produire des matériaux oxydes. Cette méthode a des capacités de produire des dépôts de bonne qualité. Elle permet de déposer des couches ayant une bonne uniformité sur une grande surface avec un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable [30].

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) :

I.2.1. Définition d'un matériau TCO :

Les oxydes conducteurs transparents (TCO), abréviation de (Transparent Conductivité Oxide), sont des oxydes métalliques constitués d'atomes de métal et d'oxygène, représentés par la formule générale M_xO_y, où M désigne le symbole chimique du métal, O celui de l'oxygène, et x et y sont des nombres entiers naturels [31]. Ces matériaux ont été découverts au début du XXe siècle par le scientifique Karel Baedeker en 1907, lorsqu'il a formé une fine couche d'oxyde de cadmium (CdO). Cette première contribution a marqué l'émergence d'un nouveau domaine de recherche, conduisant à la découverte de nombreux autres oxydes conducteurs transparents au fil des années [32]. Parmi Les oxydes conducteurs transparents les plus connus, on trouve : l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de nickel (NiO) et l'oxyde de cuivre (CuO) [33]

I.2.2. Critères du choix de TCO :

Les critères les plus importants pour choisir les TCO les plus convenables pour une application sont ceux qui montrent une bonne conductivité avec une bonne transparence, et ceux aussi qui montrent un bon facteur de qualité Q. Il représente aussi l'équation de "Gordon", peut être défini comme le rapport conductivité électrique sur absorbance optique

dans le visible α, et une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO [16], il est donné par l'équation:

$$Q = \frac{\delta}{\alpha} = \frac{1}{R_S.ln(R+T)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (I.1)$$

Où :

δ = (Ω^{-1}.Cm^{-1}) est la conductivité électrique,

α = (Cm^{-1}) : est le coefficient d'absorption,

R_S: la résistance carrée,

T(%) : la transmission totale dans le visible.

I.2.3. Propriétés des TCO :

Les oxydes conducteurs transparents se distinguent par trois propriétés principales : une transparence élevée, une bonne conductivité électrique et une résistance mécanique, incluant une certaine flexibilité. Ces propriétés dépendent non seulement de la composition chimique du matériau, mais aussi de la technique de dépôt utilisée [34].

I.2.3.1. Les propriétés électriques :

L'intérêt pour les propriétés électriques des oxydes conducteurs et transparents a commencé en 1970 [35]. Ces oxydes sont classés selon leurs propriétés électriques comme semi-conducteurs avec un intervalle d'énergie relativement grand. Les plus importantes de ces caractéristiques sont :

- La largeur de la bande interdite des TCO (gap optique).
- La conductivité électrique.

La largeur de la bande interdite des TCO :

Les oxydes conducteurs transparents se caractérisent par une bande interdite (gap énergétique) dont la largeur varie de 03 eV à 4.2 eV (tableau I.1). Cette largeur dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer : la nature des précurseurs chimiques, la méthode de dépôt ainsi que les conditions expérimentales de dépôt [36].

TableauI.1: largeurs des bandes interdites de quelques TCO.

TCO	SnO_2	ZnO	ITO	ZTO	TiO_2
Gap optique (eV)	(3.6-4.2)	(3.2-3.3)	4.2	>3	(3-3.2)

- ***Conductivité électrique :***

Les propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents sont essentielles, et la conductivité est l'un des paramètres les plus importants. Elle est représentée par le symbole σ et s'exprime en $(\Omega.cm)^{-1}$. Étant donné que ces matériaux se comportent comme des semi-conducteurs de type nn, leur conductivité est définie par la relation suivante (I.2) :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n.q.\mu \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (I.2)$$

Où :

σ : conductivité électrique.

n: concentration des porteurs de charge.

q : charge élémentaire de l'électron.

μ : mobilité électrique.

De plus, la résistivité est définie comme l'inverse de la conductivité, selon la relation (I.3) [37] :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (I.3)$$

Où : =

ρ : résistivité électrique (Ω.cm)

σ : conductivité électrique $(\Omega.cm)^{-1}$.

Résistance de surface Rs(Ω) :

Les oxydes conducteurs transparents sont utilisés sous forme de couches minces. L'une de leurs propriétés électriques importantes est la résistance de surface, qui est définie comme le rapport entre la résistivité et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Son unité est l'ohm (Ω) (I.4) [38] :

$$Rs = \frac{1}{\sigma d} \quad \text{(I.4)}$$

Où :

Rs : résistance de surface (Ω)

d : épaisseur du film (cm).

Mobilité électrique μ :

La mobilité des porteurs de charge (électrons et trous) est un facteur clé influençant la conductivité électrique. Une augmentation de ce paramètre améliore les propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents. La mobilité dépend principalement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau cristallin du matériau. En réalité, une concentration élevée de porteurs de charge réduit la mobilité en raison des collisions qui entraînent une diminution de la conductivité. Elle est définie par la relation suivant [39] :

$$\mu = -\frac{q\tau}{m*} = \frac{q}{m*v} \quad \text{(I.5)}$$

Où :

q : Charge élémentaire de l'électron, son unité est le Coulomb (C).

τ : Temps de relaxation, qui correspond au temps moyen entre deux collisions, son unité est la seconde (s).

m∗ : Masse effective de l'électron, son unité est le kilogramme (Kg).

v : Vitesse de l'électron, son unité est le mètre par seconde (m/s).

I.2.3.2. Les propriétés optiques :

L'étude des propriétés optiques est d'une grande importance pour les matériaux semi-conducteurs, car elle permet leur exploitation dans de nombreux domaines industriels. Ces propriétés se manifestent principalement à travers trois phénomènes fondamentaux : la transmission (T), la réflexion (R) et l'absorption (A), ainsi que le coefficient d'absorption (α) [40].

Facteur de transmission T:

La transmittance est définie comme le rapport entre l'intensité du rayonnement transmissif à travers la substance et l'intensité initiale du rayonnement incident sur le matériau:

$$T\ (\%) = I_R \backslash I_0 . 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I.6)}$$

.

Le tableau (I.2) présent la transmittance de quelques oxydes transparents et conducteurs varie selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

Tableau.I.2 : La transmittance de quelques TCO [41,42].

TCO	T(%)(400-800 nm)
CdO	78
ZnO	80
NiO	40-88
TiO_2	60-70

Facteur de réflexion (R):

Il est défini comme le rapport entre l'intensité de la lumière qui se réfléchit sur la surface d'un matériau et l'intensité de la lumière incidente, et est donné par la relation (I.7) [43] :

$$R = I_R / I_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I.7)}$$

Où :

I_R : L'intensité du rayon réfléchi (A)

R : réflectivité, est exprimée en pourcentage (%).

Coefficient d'absorption (α):

Pour déterminer α, on applique la loi de (Beer-Lambert), qui relie le flux transmis à travers un milieu absorbant sous la forme du coefficient d'absorption. Celui-ci est exprimé par l'équation (I. 8) [44] :

$$T=e^{-\alpha d} \quad \text{..... (I.8)}$$

Où :

α : (cm^{-1}) est le coefficient d'absorption.

T : (%) est la transmittance, représentant la fraction de lumière qui traverse le matériau.

R : (%) est la réflectivité, représentant la fraction de lumière réfléchie.

d : (cm) est l'épaisseur optique du matériau.

I.3. Oxyde d'étain (SnO_2) :

I.3.1. Définition du SnO_2 :

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres, c'est-à-dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de 10^{-1} à 10^4 Ω^{-1} $.cm^{-1}$) [45]. Il a été le premier TCO à être commercialisé. Il se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. Sa densité est de l'ordre de 7,3 g/cm^3. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C [46]. De plus, SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [47].

I.3.2. Propriétés du SnO_2 :

I.3.2.1 Propriétés structurales :

L'oxyde d'étain (SnO_2) présente un écart à la stœchiométrie en raison de la présence de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin, ce qui conduit à une formule chimique non stœchiométrique du type SnO_{2-X} (où $0 < x < 1$). À l'état naturel, l'oxyde d'étain se trouve sous forme de **cassitérite**, cristallisé dans une structure **tétragonale** de type **rutile**, comme illustré dans la figure I.10. Il appartient au groupe d'espace $\mathbf{D_4h}$. Les paramètres du réseau cristallin sont : **a = 4,74 Å** et **c = 3,19 Å**. La maille cristalline est constituée de **deux atomes d'étain**, de rayon ionique (RSn^{+4} **0,71 Å**), situés aux sommets d'un **triangle équilatéral**, et de **quatre atomes d'oxygène**, de rayon ionique (RO^{-2})**1,40 Å**, positionnés aux sommets d'un **octaèdre régulier** (voir Figure I.10).

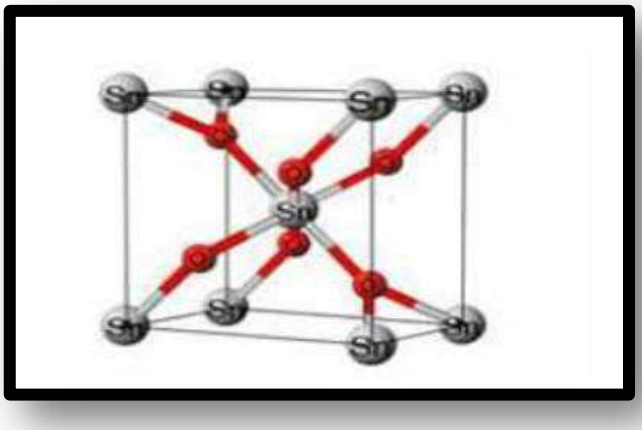


Figure I.10 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain (structure de type rutile) [48].

I.3.2.2. Différentes phases *de* SnO_2 :

Les films d'oxyde d'étain restent amorphes lorsqu'ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C et ne commencent à se cristalliser qu'au-delà de cette température. En général, les films minces d'oxyde d'étain, préparés par différentes techniques de synthèse, sont chimiquement non stœchiométriques et présentent des phases métastables telles que SnO_2 et Sn_3O_4. La phase SnO apparaît à une température de dépôt de 400°C, mais disparaît à 500°C. Lors d'un recuit à 450°C, cette phase se décompose en SnO_2 et Sn, ce qui indique qu'un recuit à 500°C est nécessaire pour obtenir une stœchiométrie appropriée du SnO_2. Quant à la phase Sn_3O_4, elle se forme lors d'un traitement thermique à 600°C pendant 5 minutes, puis se transforme en SnO_2 après un recuit d'une heure à la même température [49].

I.3.2.3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain (SnO_2) dépendent de l'interaction des ondes électromagnétiques avec les électrons du matériau. Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec l'oxyde d'étain, elle est complètement absorbée si l'énergie associée est suffisante pour transférer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Cela signifie que l'énergie de l'onde doit être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap optique) de l'oxyde d'étain, qui peut être calculée à l'aide de l'équation de l'énergie du photon :

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad \text{(I.9)}$$

Où :

E : Énergie du photon (en électronvolts, **eV**).

h : Constante de Planck ($6{,}626\times10^{-34}$ **joule·secondes**).

c : Vitesse de la lumière (3×10^{8} **mètres/seconde**).

λ : Longueur d'onde du photon (en **mètres**).

Cette énergie a la capacité de transférer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui explique qu'elle doit être supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (gap), qui varie entre **3,6 et 4,2 électronvolts** [50].

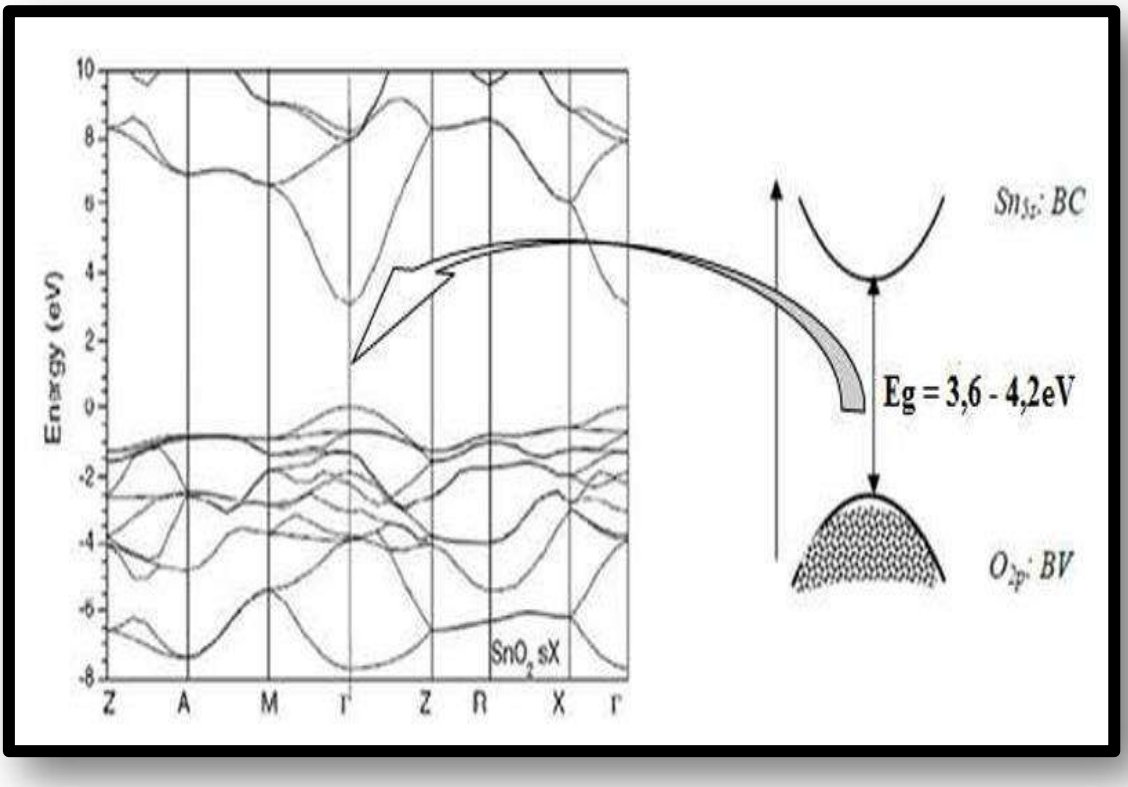


Figure I.11 : Représentation schématique de la structure de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain [51].

Le SnO_2 se distingue par sa grande capacité à refléter le rayonnement solaire dans le domaine de l'infrarouge, ainsi que par sa forte absorption des ultraviolets, tout en permettant une transmission d'environ 85 % de la lumière dans le domaine visible. [52]

Lorsqu'il est non dopé et pratiquement exempt de défauts, le SnO_2 est hautement transparent dans le domaine visible. Sa capacité à absorber les photons dans la gamme de 400 à 800 nm est liée à la présence de défauts, qui génèrent des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite. Au-delà de 1200 nm, il devient opaque en raison de l'augmentation significative de l'absorption causée par la densité élevée des électrons libres [52]. La figure

suivante illustre les propriétés de l'oxyde d'étain, notamment l'absorption (A), la réflectance (R) et la transmittance (T).

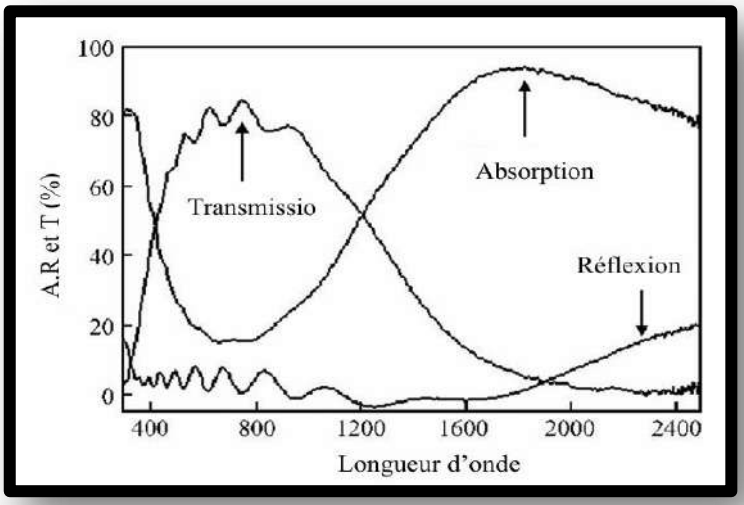


Figure I.12 : les propriétés de l'oxyde d'étain, l'absorption (A), la réflectance (R) et la transmittance (T**)** [53].

I.3.2.4. Structure électronique :

Sur le diagramme de structure électronique du dioxyde d'étain SnO_2 (Figure I.13), le modèle purement ionique reproduit fidèlement la distribution des niveaux d'énergie dans le réseau cristallin. Le sommet de la bande de valence est dominé par les orbitales **p** des atomes d'oxygène, tandis que le bas de la bande de conduction est principalement constitué des orbitales des atomes d'étain [54-56].

Les lacunes d'oxygène se forment lorsque les atomes d'oxygène quittent leurs sites dans le réseau cristallin, généralement sous forme gazeuse, ce qui entraîne un comportement de type **n** du matériau. En effet, la lacune ainsi créée piège deux électrons et reste électriquement neutre. Sous l'effet de l'excitation thermique, ces électrons peuvent être libérés, provoquant une ionisation simple ou des donneurs d'électrons [57].

Dans la plage de températures allant de 200 à 1350 °C, **Mizusaki et al.** Ont mis en évidence un déficit en oxygène dans le composé SnO_2 par rapport à sa composition stœchiométrique. Ce déficit est exprimé par la formule SnO_{2-x}, où **x** représente la concentration des lacunes d'oxygène, laquelle dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Il a été démontré que cette concentration varie généralement entre 0,001 % et 0,01 % des atomes [57].

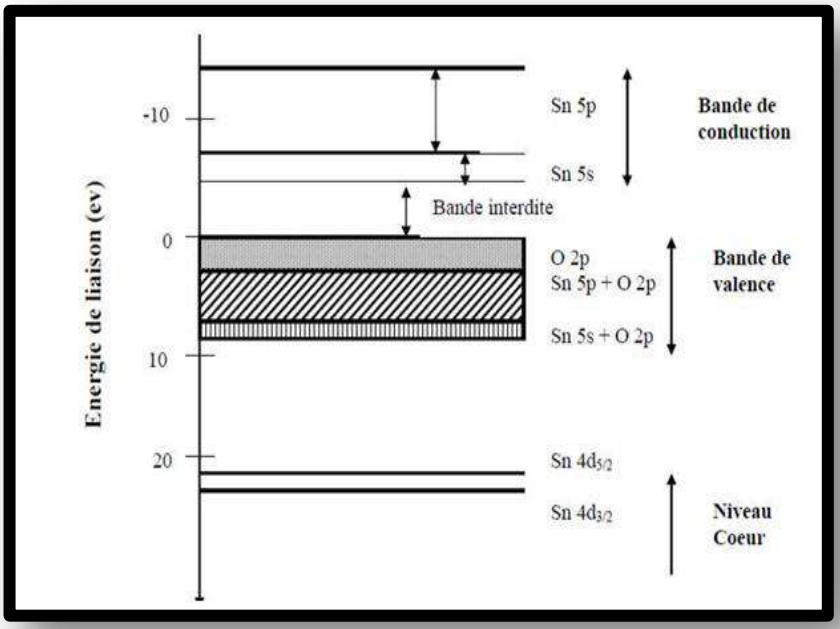


Figure I. 13 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO_2 [22].

I.3.2.5. Propriétés physico-chimiques :

Le tableau I.3 présente un résumé complet des principales propriétés physico-chimiques du dioxyde d'étain (SnO_2) :

Tableau 1.3: Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [58,59].

Formule chimique	*SnO_2*
Structure cristalline	Tétragonale (type Rutile)
État d'oxydation	Sn^{+4}, O^{-2}
Masse moléculaire	150.70 g/mol
Masse volumique	6,915 $g.cm^{-3}$
Densité spécifique	6.915
Point de fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Résistivité à l'état pur	3. 10^8 Ω.cm
Indice de réfraction	2.093

I.3.3. Applications des couches minces du SnO_2:

Le dioxyde d'étain est un matériau aux usages multiples, grâce à ses propriétés remarquables évoquées précédemment. Nous aborderons ci-dessous ses principales applications :

I.3.3.1 Détection de gaz :

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est considéré comme le matériau de référence dans le domaine des capteurs de gaz, occupant une position unique dans les applications de surveillance de la qualité de l'air et de détection des gaz toxiques. Le principe de fonctionnement de ce capteur repose sur le phénomène de variation de la résistance électrique lors de l'adsorption des molécules de gaz sur la surface active du matériau, cette réaction se produisant de manière optimale dans une plage thermique spécifique (300-500°C) [59].

Le premier brevet dans ce domaine a été déposé en 1962 par le chercheur Taguchi, conduisant au développement du premier capteur de gaz commercial à semi-conducteurs en 1968 par la société Figaro, spécifiquement conçu pour la détection des fuites de gaz domestiques. Au cours des développements ultérieurs, les performances de ces capteurs ont été améliorées par l'ajout d'éléments tels que le platine et le ruthénium pour augmenter leur stabilité, et le palladium pour renforcer leur sensibilité à des gaz spécifiques comme le méthane et le monoxyde de carbone. L'utilisation d'oxydes mixtes comme CdO/SnO_2 a également contribué à améliorer la détection d'autres gaz tels que le monoxyde d'azote [22].

Cet appareil transforme les informations chimiques en signaux électriques mesurables grâce à un mécanisme précis impliquant deux étapes clés. Le processus débute par une phase de détection qui peut être soit chimique (reposant sur une réaction directe avec l'échantillon pour générer un signal), soit physique (se concentrant sur la mesure de paramètres tels que l'absorbance, l'indice de réfraction, la masse et autres). Cette étape est suivie d'une phase de transduction qui convertit l'énergie ou le signal obtenu en une forme exploitable [52].

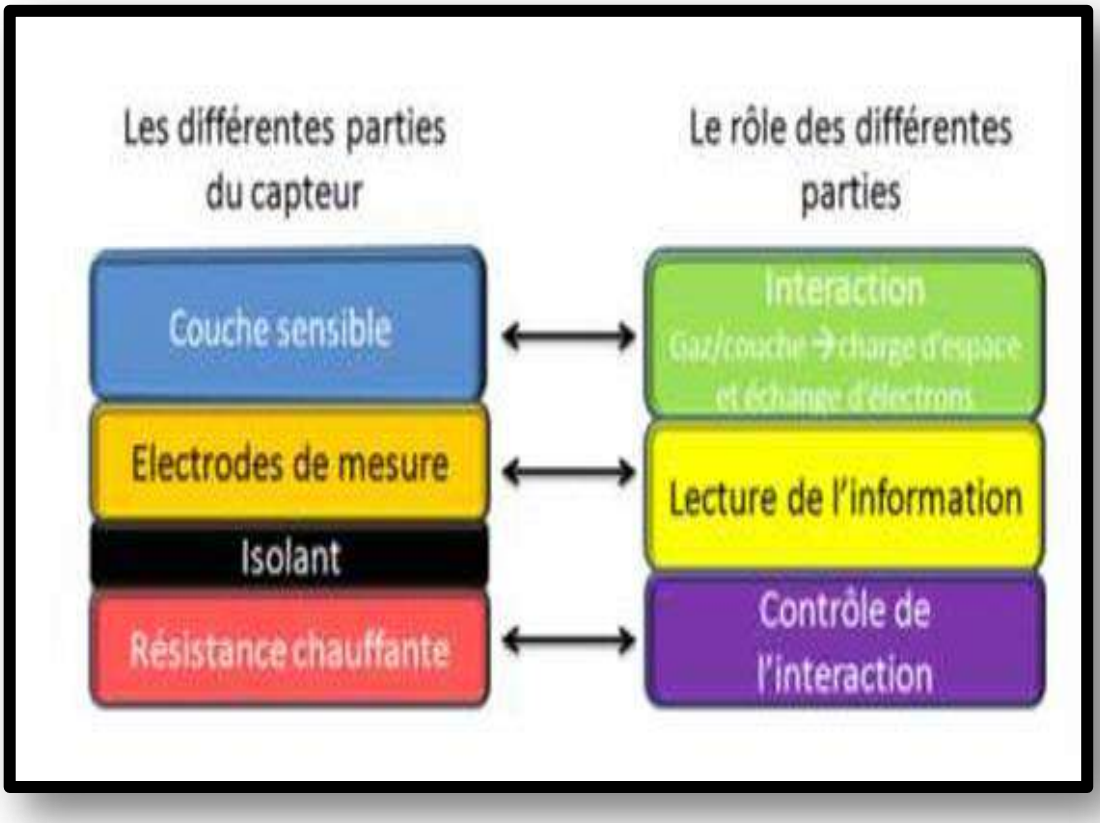


Figure I.14 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur [60].

I.3.3.2. Vitrage à isolation thermique :

Le vitrage isolant thermique constitue une solution ingénierie avancée, se distinguant par sa capacité élevée à retenir la chaleur à l'intérieur de la pièce et à réduire les transferts radiatifs thermiques vers l'extérieur [61]. Ces oxydes métalliques présentent une transmittance élevée dans le domaine visible (jusqu'à 90%) tout en conservant des propriétés réflectives dans l'infrarouge. Cette combinaison permet la fabrication de verres à haute transparence optique, capables simultanément de constituer une barrière thermique efficace en réfléchissant les rayonnements infrarouges, réduisant ainsi considérablement les pertes de chaleur vers l'extérieur [62]. Cet effet est attribué au revêtement spécial déposé sur la surface intérieure du vitrage (généralement constitué d'une fine couche d'argent ou d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de titane et l'oxyde d'étain), cette couche fonctionnant comme une barrière thermique efficace [61].

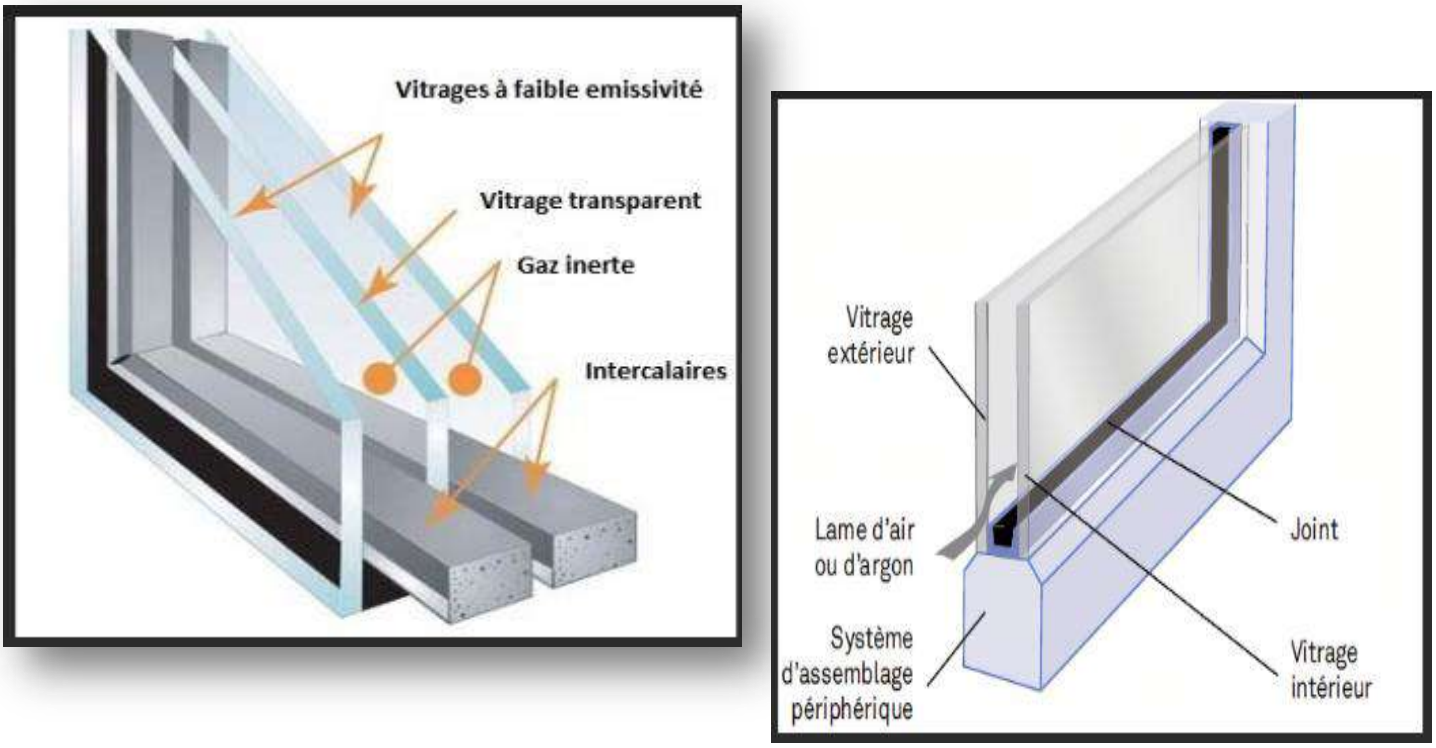


Figure I.15 : Double et triple vitrage [63].

I.3.3.3. Application photo-catalytiques :

Les procédés photo catalytiques (Photo catalytic Processes) représentent une technologie prometteuse dans les domaines de la production d'énergie renouvelable et du traitement de la pollution environnementale. Cette technologie repose sur un mécanisme chimique précis : des matériaux semi-conducteurs (comme le dioxyde de titane TiO_2, l'oxyde de zinc ZnO, ou l'oxyde d'étain SnO_2) absorbent l'énergie lumineuse – qu'elle provienne du spectre visible (Visible Light) ou des rayons ultraviolets (UV) –, ce qui génère des paires électron-trou (e^--h^+). Ces particules activées interagissent avec les molécules d'eau ou d'oxygène pour produire des radicaux libres puissants (comme OH), capables de dégrader les polluants organiques ou de catalyser des réactions de production d'énergie (par exemple, la dissociation de l'eau en hydrogène H_2) [47,64].

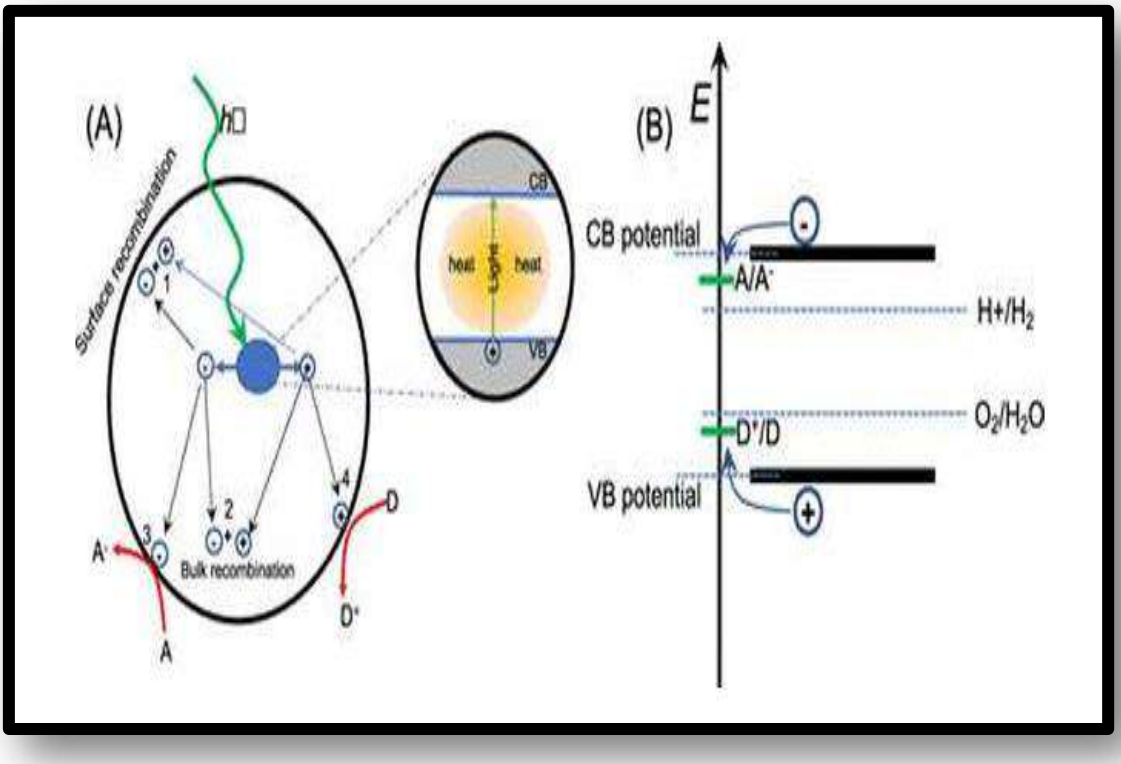


Figure I.16: Schéma de processus "la photo catalyse" des porteurs de charge [65].

I.3.3.4. Piles au lithium :

Le lithium est utilisé depuis longtemps dans la fabrication des batteries rechargeables, en raison de sa haute densité énergétique et de ses grandes capacités de stockage d'énergie. Dans ce type de batteries, l'électrode positive (cathode) est constituée d'un composé à base de lithium, tandis que l'électrode négative (anode) est généralement composée de graphite carboné. Dans le but de réduire l'utilisation du carbone et ainsi diminuer son encombrement sans compromettre la capacité énergétique des batteries les recherches se sont orientées vers l'association du lithium avec divers agents oxydants, notamment l'oxyde d'étain (SnO) [50,66]. Ces associations peuvent se présenter soit sous forme de composés mixtes de type $Li_2SnO_3/LiMn_2O_4$ [67], soit sous forme de structures multicouches Sn/LiO_2 [68].

I.3.3.5. Photovoltaïques :

La photopile repose sur la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon interagit avec le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à celle de la bande interdite (gap optique), il ne sera pas absorbé et le milieu sera alors transparent. En revanche, si l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (Eg),

le photon transfère son énergie à un électron de la bande de valence, provoquant ainsi sa transition vers la bande de conduction. Une fois les électrons générés, il est essentiel de séparer ces électrons des trous correspondants afin de les diriger vers les électrodes collectrices. Cette séparation est assurée par un champ électrique permanent, généralement produit par une jonction entre deux semi-conducteurs de nature différente, par une barrière de potentiel entre un semi-conducteur et un métal, ou encore par une interface entre deux semi-conducteurs ayant des densités de porteurs de charge différentes.

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde conducteur transparent déposée sur du silicium de type-n ou de type-p. Le silicium joue un rôle central dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique en facilitant la génération des électrons à partir des photons. Les couches d'oxyde métallique, quant à elles, assurent le transport des électrons vers les électrodes, permettant ainsi la collecte et la transmission du signal électrique produit par le silicium (Figure I.17) [69].

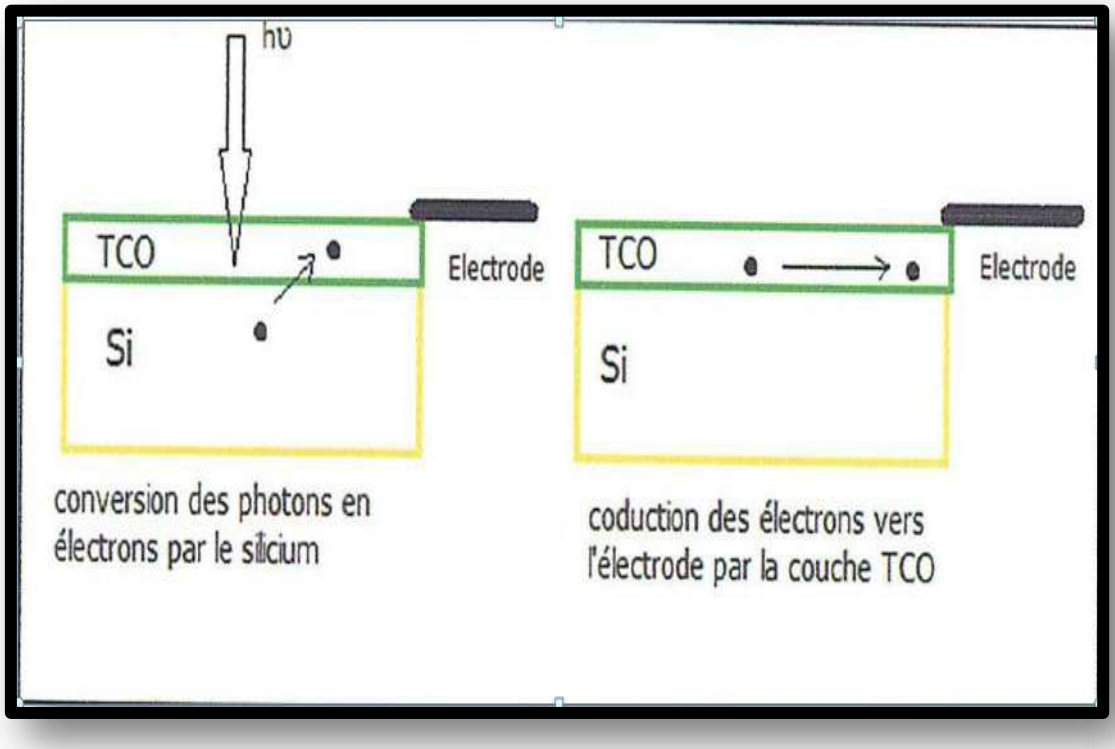
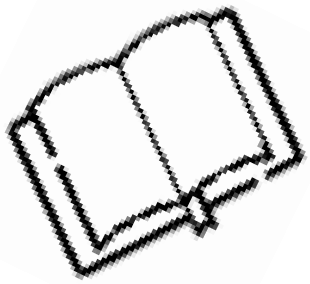


Figure I.17 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO [70].

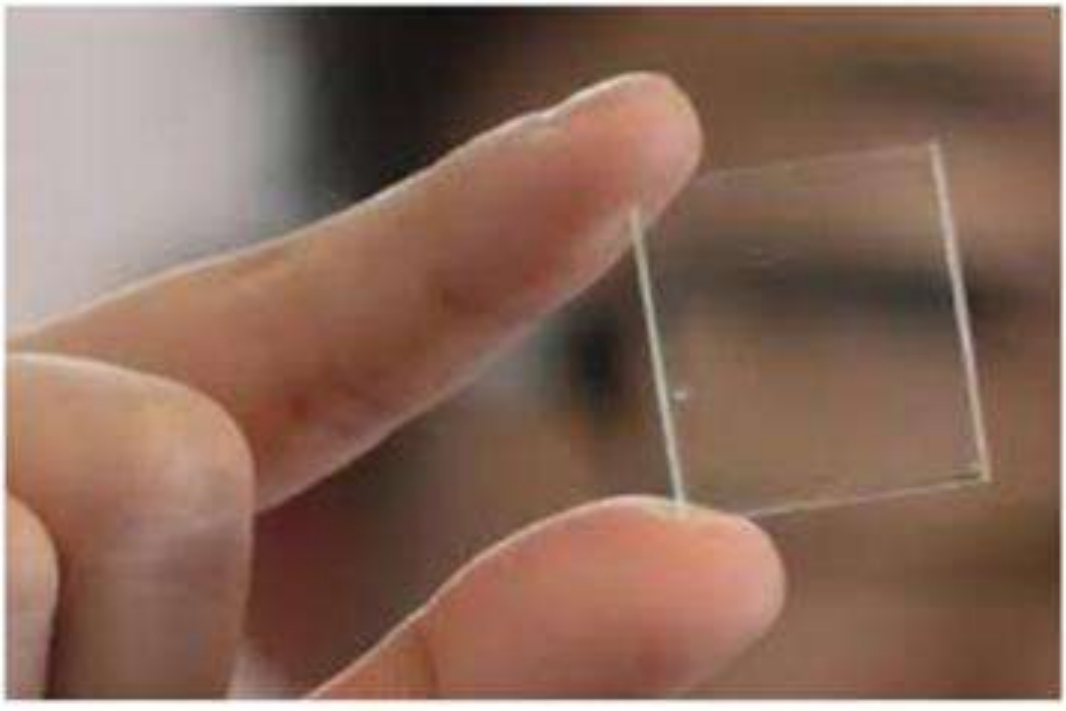
Pour être utilisé dans une telle application, les couches doivent avoir une transmission optique très significative en regard de la conductibilité électrique maximale : il sera en l'occurrence question de couche TCO [70].





Chapitre II :

Procédures expérimentales



Ce chapitre traite en détail la technique de Spray pyrolyse utilisée pour le dépôt des couches d'oxyde d'étain (SnO_2), en mettant l'accent sur ses principales caractéristiques qui en font l'une des techniques les plus simples à mettre en œuvre dans ce domaine. Nous détaillerons les étapes clés du procédé de préparation des couches minces à température constante et avec des différentes distance bec-substrat, avant d'aborder les méthodes d'analyse et d'étude des propriétés structurale et optiques de ces couches.

II.1. Spray pyrolyse :

Le terme (spray pyrolyses) se compose de deux éléments :

Spray : un mot anglais désignant la distribution homogène d'une solution sous forme de fines gouttelettes à l'aide d'un dispositif de pulvérisation.

Pyrolyses : dérivé du terme "pyrolytique", qui se réfère à la décomposition des matériaux sur une surface chauffée.

Cette technique combine ainsi la pulvérisation contrôlée et la décomposition thermique pour former des films minces [26].

II.1.1. Principe général de spray pyrolyse :

La technique de dépôt par pyrolyse repose sur le principe de conversion mécanique d'une solution chimique (précurseurs) en un brouillard fin et homogène à l'aide d'un atomiseur. Ce brouillard est dirigé vers un substrat préchauffé, comme illustré dans la figure (II.1). Après la pulvérisation, la chaleur émise par le substrat active les réactions chimiques entre les composants de la solution, conduisant finalement à la formation d'une couche mince homogène après évaporation des éléments volatils issus de la réaction [71,72].

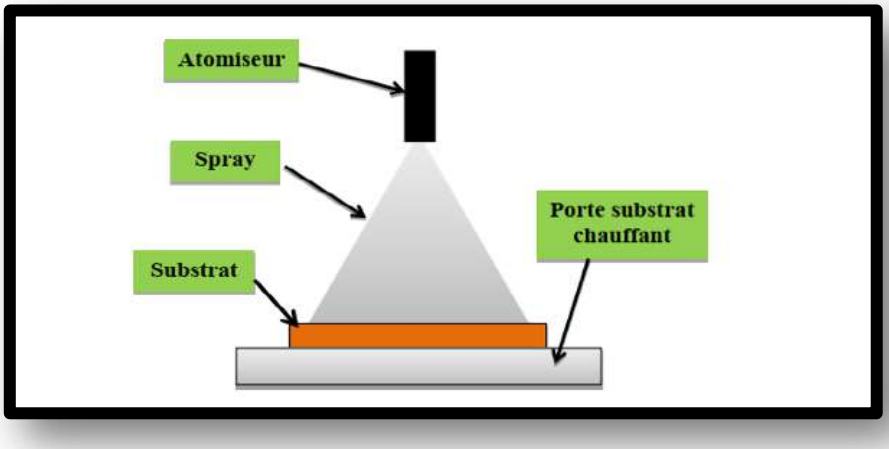


Figure II.1: Schéma de principe du dispositif de dépôt par pyrolyse par pulvérisation [73].

II.1.2. Solutions de départ (source) :

La composition finale des particules est déterminée par les substances dissoutes ou les réactifs présents dans la solution initiale, conformément aux rapports stoechiométrique prédéfinis. Comme précurseurs, nous utilisons généralement des matériaux facilement disponibles et peu coûteux tels que les nitrates, chlorures et acétates, classés dans la catégorie des réactifs [74].

Dans ce processus, l'eau distillée ou l'alcool sont habituellement employés comme solvants principaux. Lors de la préparation, il est essentiel de résoudre les problèmes de solubilité et d'hétérogénéité de phase, où les différents composants peuvent précipiter à des temps variables. Pour garantir l'homogénéité de la solution, nous recommandons l'ajout de quantités infimes d'acides (comme l'acide nitrique par exemple) lors de l'étape de préparation [75,76].

II.1.3. Génération des gouttelettes (transport) :

Le degré d'homogénéité des matériaux déposés est principalement déterminé par la taille des gouttelettes en suspension et la concentration de la solution utilisée, tandis que les caractéristiques morphologiques peuvent être définies par la concentration de la solution et la vitesse des gouttelettes produites par les dispositifs de pulvérisation [77].

II.1.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Le processus de dépôt chimique se produit sur la surface du substrat chauffé (350-550°C) dans des conditions expérimentales contrôlées. La qualité des couches minces obtenues dépend d'un contrôle précis de plusieurs paramètres incluant la concentration des précurseurs, la température du substrat, entre autres. Un phénomène clé observé est la formation d'une enveloppe de vapeur autour de chaque gouttelette, créant une barrière qui empêche le contact direct entre le matériau liquide et la surface du substrat [78,79].

Ce mécanisme d'évaporation continue des gouttelettes entraîne un renouvellement constant de la vapeur environnante. Ce renouvellement facilite les processus de décomposition thermique contrôlée, conduisant ainsi à la formation de couches minces homogènes présentant une excellente adhérence au substrat [78,79].

La décomposition thermique des précurseurs se produit en phase gazeuse au-dessus de la surface du substrat chauffé, car il s'agit d'une réaction endothermique. Cette réaction nécessite des températures relativement élevées pour assurer la décomposition complète des gouttelettes atteignant la surface chaude [80].

II.1.5. Choix de la méthode - Spray Pyrolyse - :

Cette technique a été choisie pour plusieurs raisons et avantages [81] majeurs :

- ✓ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

II.2. Procédures expérimentales:

II.2.1. Choix du substrat du dépôt :

Nous avons utilisé des plaques de verre comme substrats pour le dépôt, avec des dimensions de (2,5 × 4) cm² et une épaisseur de 1 mm, découpées avec précision à l'aide d'un stylet diamanté figure (II.2) . Le choix de ce substrat repose sur les critères suivants :

- ✓ Coût réduit
- ✓ Indice de réfraction adapté (n = 1,513 à la longueur d'onde de 632,8 nm)
- ✓ Transparence élevée, permettant des mesures optiques précises

Le choix du verre comme substrat s'explique également par plusieurs raisons :

- ✓ Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- ✓ Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante (~20 °C) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé $\alpha_{verre} = 8{,}5.10^{-6}\ K^{-1}$,

  $\alpha_{SnO2} = 6{,}5x10^{-6}\ K^{-1}$ [82].



Figure II.2: Lames de verre utilisé.

II.2.2. Préparation des substrats :

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'obtention de couches minces homogènes et de haute qualité. En effet, l'état de surface du substrat joue un rôle déterminant dans l'adhérence du film, la régularité de son épaisseur, ainsi que dans l'uniformité de ses propriétés physiques. Ainsi, il est nécessaire que les substrats soient propres, exempts de poussières, de graisses, de rayures ou de défauts de planéité. Le protocole de nettoyage adopté est le suivant :

- ✓ Rinçage initial à l'eau distillée.
- ✓ Nettoyage à l'acétone à température ambiante pendant 15 minutes pour éliminer les traces de graisses et de corps gras.
- ✓ Nettoyage au méthanol pendant 15 minutes pour éliminer les impuretés résiduelles et les dépôts.
- ✓ Rinçage final à l'eau distillée.
- ✓ Séchage à l'aide d'un papier optique non pelucheux.

II.2.3. Préparation des solutions :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la distance (bec – substrat) sur les propriétés optiques et structurales des films minces d'oxyde d'étain déposés par la méthode de spray pyrolyse. Pour cela, nous avons utilisé le chlorure d'étain di hydraté ($SnCl_2 \bullet 2H_2O$) comme précurseur de l'étain, avec une masse de (m=0.6g) dissoute dans (V=26.5 ml) de l'éthanol afin d'obtenir une solution de concentration molaire égale à (C= 0,1 mol/l). La solution obtenue a été agitée à température ambiante pendant deux heures pour obtenir une

solution homogène et transparente. Le tableau II.1 présent les différentes propriétés physico-chimiques du Chlorure d'étain di hydraté.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimique du Chlorure d'étain di hydraté.

Nom	*Chlorure d'étain di hydrate*
Synonyms	Chlorure Stanneux, dichlorure d'étain, sel d'étain
Apparence	Solide Cristallin blanc, inodore
Formule moléculaire	($SnCl_2$. $2H_2O$)
Masse Volumique	2.71 (g/cm3)
Masse molaire	225.63(g/mol)
Densité	2.71
Point d'ébullition	652°C
Point de fusion	1630°C
Solubilité	1187(g/L) dans l'eau à 20°C

II.2.4. Conditions expérimentales :

Les couches minces de SnO_2 sont déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats de verre. Les conditions expérimentales du dépôt sont résumées ci-dessous (tableau II.2) : nous avons fixé la température du substrat à 450 °C, la concentration de la solution à (C=0,1 mol/L), et le volume pulvérisé à 5 ml, et changé à chaque fois la distance (bec – substrat) selon les valeurs suivantes : 25, 30, 35 et 40 cm.

Tableau II.2 : Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces de SnO_2.

Volume pulvérisé (ml)	**05**
concentration (mol/L)	0.1
Température de Substrat (°C)	450
Distance bec – Substrat (cm)	25 .30. 35 .40.

II.2.5. Dépôt des couches minces de SnO_2:

Après la préparation du substrat et la solution à la fois, nous commençons directement le processus de dépôt en utilisant la technique de spray pyrolyse. Cette dernière subit une série d'étapes :

1. Le substrat doit être placé sur le support de substrat et chauffé jusqu'à la température de 450°C.
2. Après le chauffage, à l'aide d'un compresseur, des fines gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composants de la solution, où le solvant s'évapore en raison de la température élevée et la couche de SnO_2 se forme à la surface du substrat.
3. À la fin, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir sur le porte-substrat jusqu'à atteindre la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques pouvant entraîner la fissuration du verre. Ensuite, les échantillons sont récupérés. Nous répétons ensuite le processus de dépôt, en faisant varier la distance (bec – substrat), selon les valeurs suivantes : 25, 30, 35 et 40 cm. Le protocole suivi pour déposer les films minces de SnO_2 par spray pyrolyse est illustré dans la figure (II.3).

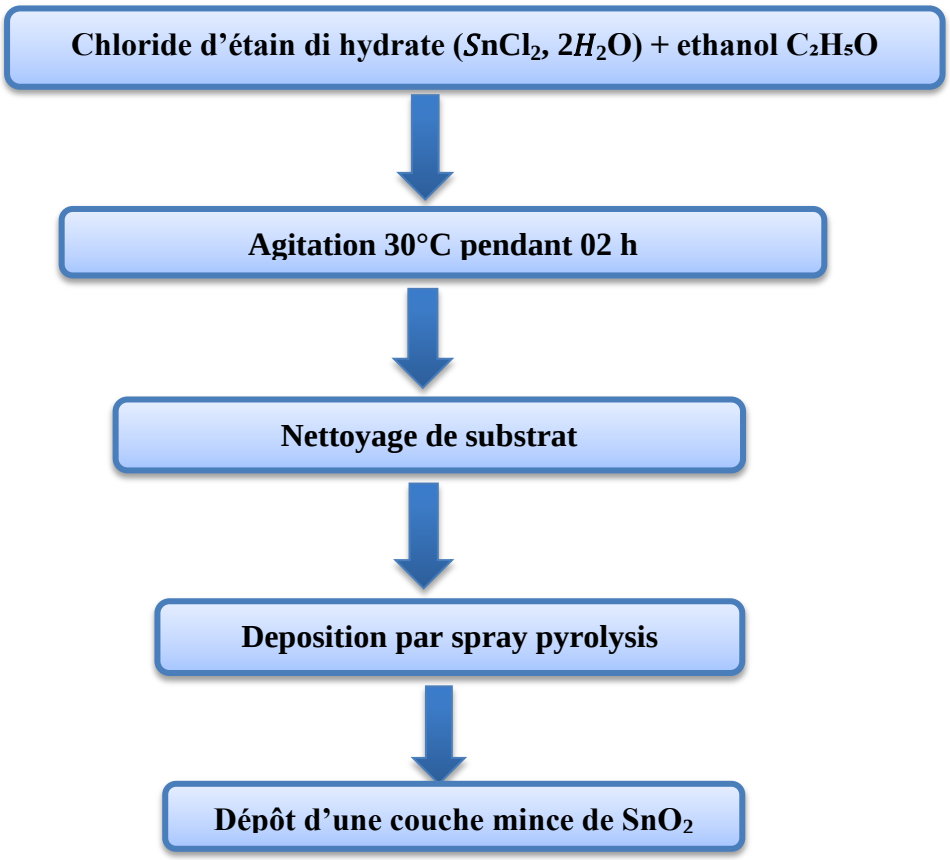


Figure II. 3: Protocole suivi pour déposer une couche mince de SnO_2 par spray pyrolyse.

II.3. Techniques de caractérisation :

II.3.1. La spectroscopie UV-Vis :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique analytique avancée non destructive qui allie précision pratique et facilité d'application. Cette technique repose sur le principe de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans la plage spectrale s'étendant de l'ultraviolet au visible et au proche infrarouge (200-800 nanomètres). Cette technique fonctionne grâce à un système intégré composé d'une source radiative double, d'un dispositif de diffraction optique pour sélectionner les longueurs d'onde, d'une chambre de mesure contenant l'échantillon et la référence, ainsi que d'un système de détection précis [83].

Lorsque l'échantillon est exposé au rayonnement, la quantité de lumière absorbée par la matière et transmise est mesurée. L'appareil enregistre les transitions des électrons entre les niveaux d'énergie bas vers des niveaux plus élevés résultant de l'absorption de l'énergie lumineuse. Cette technique fournit des données précises sur les propriétés optiques et électroniques des matériaux, y compris le coefficient d'absorption (α), le taux de transmittance (T%), l'énergie de la bande interdite (Eg) et l'énergie d'Urbach (E_{00}) [83].

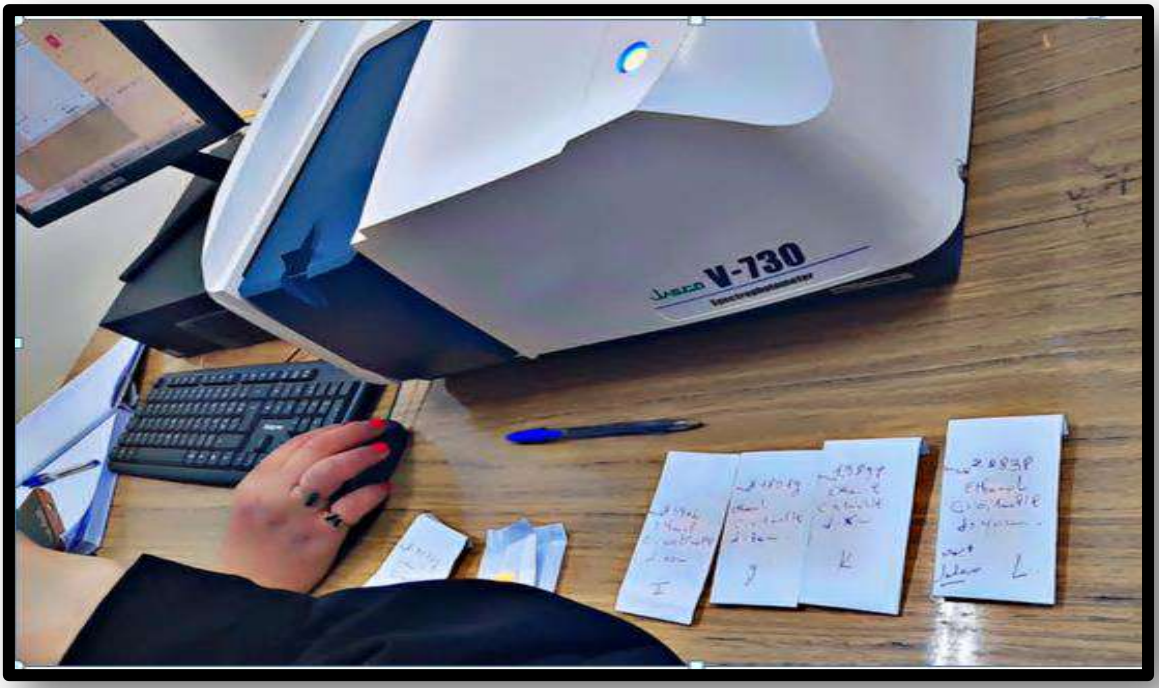


Figure II.4: dispositif expérimental du spectromètre UV-Vis-NIR utilisée.

Pour caractériser les propriétés optiques des couches minces d'oxyde d'étain, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau **UV-730 PC (JASCO)** figure

(II.4), dont le principe de fonctionnement est illustré dans la figure (II.5). Cet équipement performant permet d'effectuer un balayage spectral précis sur une large gamme de longueurs d'onde (190-1100 nm) grâce à son système de contrôle informatique entièrement automatisé. Les données spectrales acquises sont traitées par le logiciel spécialisé UVPC, qui génère des courbes de transmittance optique en fonction de la longueur d'onde dans les domaines UV et visible.

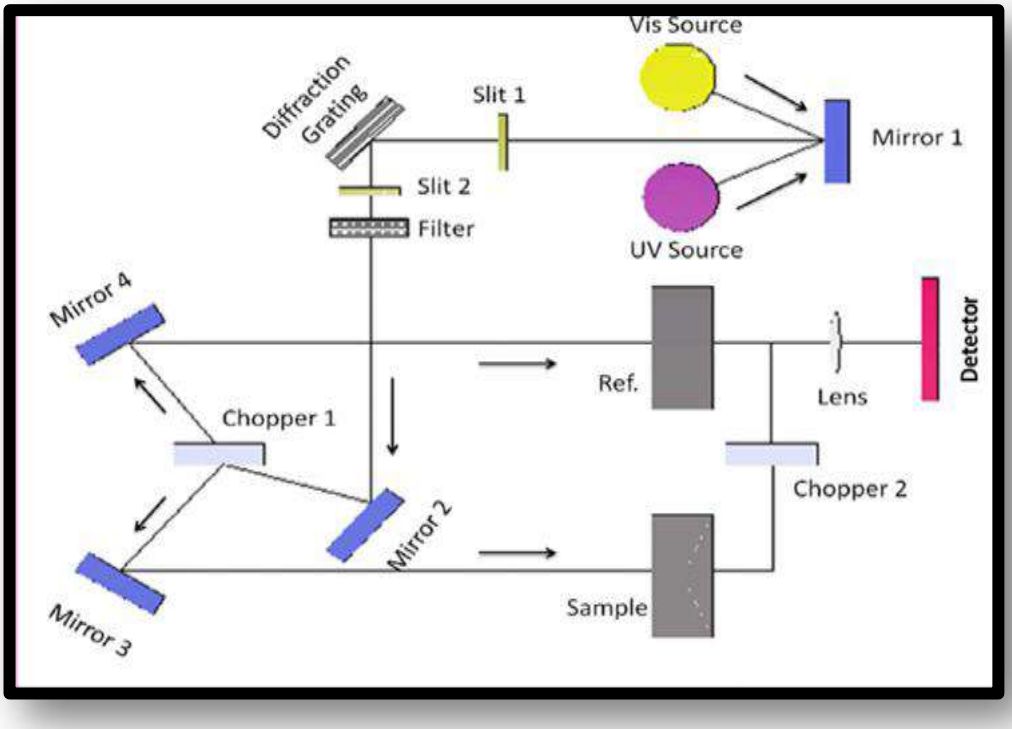


Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.1.1. Mesure de l'épaisseur des couches minces:

La technique de spectroscopie de transmission dans le domaine UV-visible (UV-Vis) est l'un des outils principaux utilisés pour déterminer l'épaisseur des couches minces. Cette méthode fournit, en plus de la mesure d'épaisseur, un ensemble complet de données relatives aux propriétés optiques du matériau [79].

Lorsqu'une couche présentant une épaisseur suffisante et une surface parfaitement polie est analysée, on observe un phénomène optique caractérisé par des réflexions lumineuses multiples entre l'interface inférieure (en contact avec le substrat) et l'interface supérieure libre de la couche. Ce phénomène génère dans les spectres de transmission des motifs d'interférence réguliers, se manifestant par une série de pics (points de transmission maximale) et de creux (points de transmission minimale) variant en fonction de la longueur

d'onde figure(II.6). Dans ce contexte, λ_1 et λ_2 représentent les longueurs d'onde correspondant à deux pics consécutifs du spectre de transmission, avec T_1 et T_2 comme valeurs de transmission respectives, tandis que T_m désigne la transmission du creux situé entre ces deux pics [84].

Les calculs associés à cette méthode reposent sur les constantes physiques illustrées dans la figure, incluant notamment l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du matériau à différentes longueurs d'onde. La précision de cette technique analytique est déterminée par des facteurs clés tels que la qualité de surface et l'homogénéité de la couche, permettant d'atteindre des niveaux de précision allant jusqu'à ±2 nanomètres dans des conditions de mesure optimales. Cette approche fournit également des informations précieuses sur les propriétés optiques du matériau et leur relation avec l'épaisseur de la couche [84].

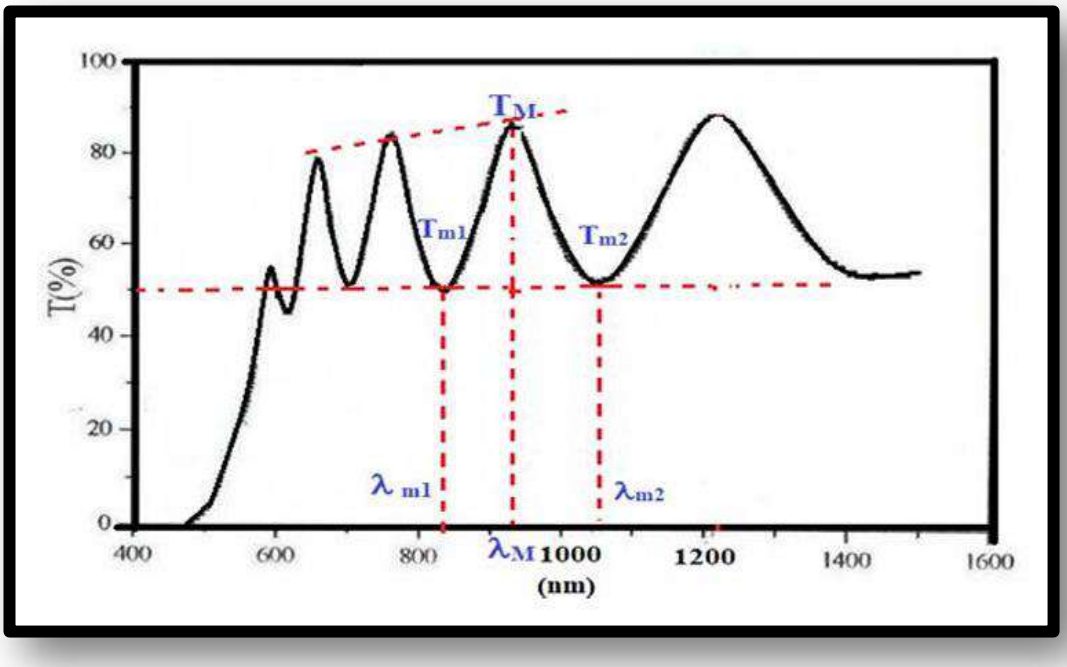


Figure II.6 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [85].

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [86] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{.....(II.1)}$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde $\lambda_1$et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{12} = [N_{12} + (N^2_{12} - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{(II.2)}$$

S: indice de réfraction du substrat et $\mathbf{N_{1,2}}$ calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S.\left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M . T_m}\right] + \left(\frac{S^2+1}{2}\right) \quad \text{(II.3)}$$

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimal

II.3.1.2. Détermination du coefficient d'absorption :

Après avoir déterminé l'épaisseur des couches minces, nous pouvons utiliser la loi de Lambert-Beer pour calculer le coefficient d'absorption (α) pour chaque valeur de transmittance en (%) :

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{(II.4)}$$

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{(II.5)}$$

Où **d** est l'épaisseur de couche calculée.

Il convient de noter avec vigilance que ce calcul suppose implicitement que (1−T) représente l'absorption de la couche, alors qu'en réalité, une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée ni transmise à travers la couche, mais réfléchie par celle-ci. Plus l'épaisseur est faible, moins cette approximation est valable et précise. Par conséquent, une extrême prudence s'impose lors de la comparaison du coefficient d'absorption α pour des couches d'épaisseurs très différentes [87].

II.3.1.3. Détermination du gap optique :

La transition optique fondamentale (E_g) est déterminée à partir de la relation de "Tauc" qui établit un lien entre le gap optique et le coefficient d'absorption (α) selon l'équation fondamentale [88]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_{Opt}) \quad \text{(II.6)}$$

Où :

hν : Énergie du photon incident (en eV)

A : Constante dépendante de la mobilité électron-trou

E_g : Énergie du gap optique (en eV).

Un balayage spectral complet est réalisé sur l'échantillon, permettant de tracer la relation entre $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie photonique E=hν (sachant que hν (eV) $= \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)}$)partie linéaire de la courbe obtenue est ensuite extrapolée jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (correspondant à $(\alpha h\nu)^2 = 0$). L'abscisse de ce point d'intersection détermine précisément l'énergie du gap optique (E_g) du matériau. La figure (II.7) illustre de manière exemplaire cette méthodologie expérimentale.

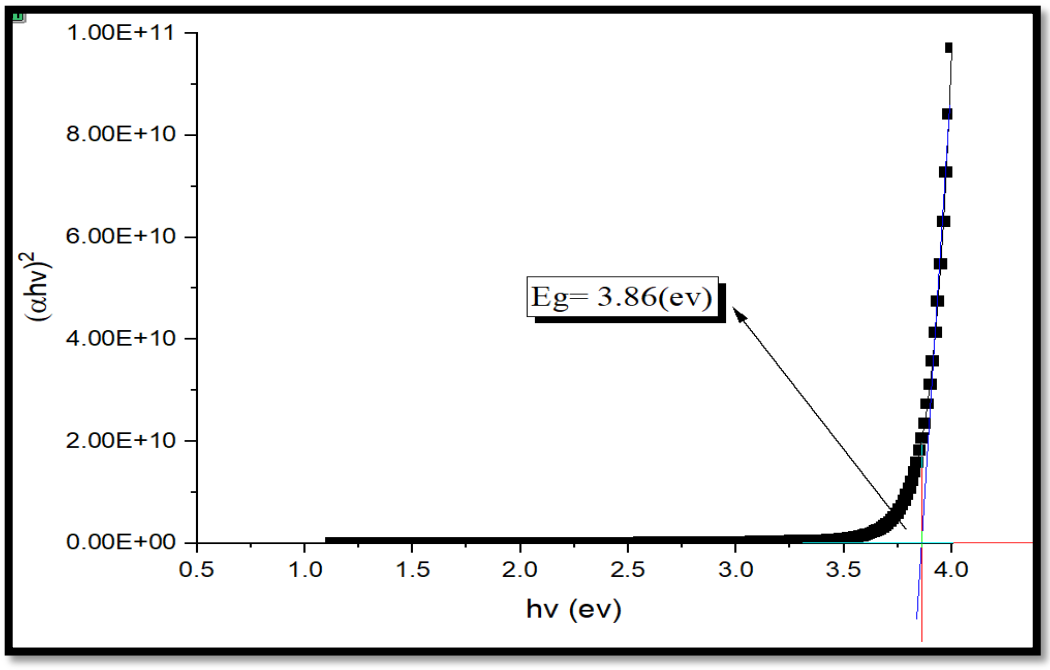


Figure II.7: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 .

II.3.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre) :

L'énergie d'Urbach constitue un élément fondamental dans l'étude des propriétés optiques des matériaux, permettant au chercheur d'obtenir des informations précieuses sur l'échantillon préparé, telles que sa stabilité structurale et sa qualité [89].

La valeur de l'énergie d'Urbach (E_{00}) est obtenue par tracé de la tangente à la courbe représentant la relation entre « ln α » et hν. La figure (II.8) illustre un exemple appliqué de cette méthodologie.

$$\text{Ln } \alpha = \text{Ln } \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad \text{(II. 8)}$$

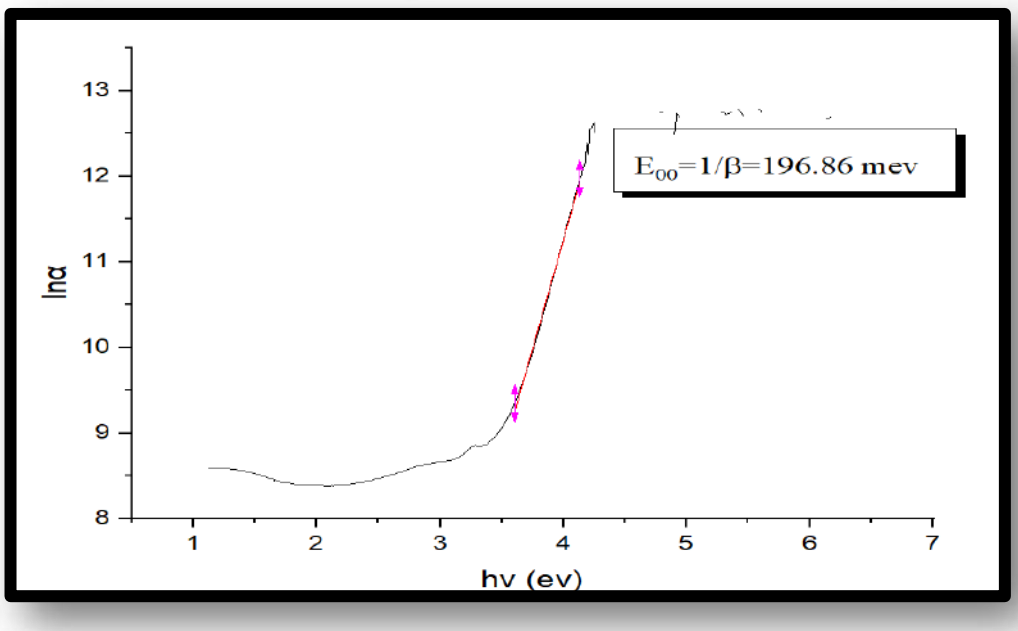


Figure II.8: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln α en fonction de *hν* pour une couche mince de SnO_2.

II.3.2. la spectroscopie infrarouge (IR) :

II.3.2.1. Définition de la spectroscopie infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse spectroscopique basée sur l'interaction entre le rayonnement infrarouge et la matière. Elle s'intéresse spécifiquement à la région infrarouge du spectre électromagnétique. Parmi les différentes approches existantes, la spectroscopie d'absorption est la plus couramment utilisée. Cette méthode permet de détecter les vibrations moléculaires caractéristiques, ce qui en fait un outil précieux pour l'identification de groupes fonctionnels, l'analyse qualitative des composés chimiques ainsi que la détermination de la composition structurale des échantillons. Des tables de corrélation spectrale en infrarouge sont disponibles dans la littérature scientifique et permettent d'interpréter les bandes d'absorption observées dans les spectres expérimentaux [90].

II.3.2.2. Principe de la spectroscopie infrarouge :

En spectroscopie infrarouge (IR), il est d'usage de travailler avec le nombre d'onde plutôt qu'avec la fréquence ou la longueur d'onde. Le nombre d'onde (ν exprimé en cm^{-1}) correspond au nombre d'oscillations par unité de longueur, et se définit par la relation $\nu=1/\lambda$,

où λ est la longueur d'onde dans le vide, exprimée en centimètres.

La région infrarouge du spectre électromagnétique s'étend sur une plage de longueurs d'onde comprises entre 0,8 µm et 1000 µm (soit de 12 800 à 10 cm^{-1} en nombre d'onde). Par souci de clarté et d'efficacité analytique, cette région est classiquement divisée en trois sous-domaines:

• Infrarouge proche (NIR) : 0,8 à 2,5 µm (12 800 à 4 000 cm^{-1})

• Infrarouge moyen (MIR) : 2,5 à 25 µm (4 000 à 200 cm^{-1})

• Infrarouge lointain (FIR) : 25 à 1000 µm (200 à 10 cm^{-1})

La zone spectrale la plus exploitée en analyse se situe entre 4 000 et 670 cm^{-1}, car elle fournit des informations riches et spécifiques sur les vibrations moléculaires. La spectroscopie IR est ainsi largement utilisée en analyses qualitatives et quantitatives, notamment pour l'identification des composés organiques. Chaque composé possède en effet un spectre IR propre, assimilable à une empreinte digitale moléculaire ; deux substances distinctes (à l'exception des isomères optiques) ne présentent jamais de spectres infrarouges identiques [90].

II.3.2.3.Méthode d'analyse :

La spectroscopie infrarouge consiste à établir le spectre IR d'un échantillon en le soumettant à un faisceau de lumière infrarouge. L'analyse de la lumière transmise permet de déterminer la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon à chaque longueur d'onde. Cette opération peut être réalisée à l'aide d'un faisceau monochromatique, en balayant progressivement les longueurs d'onde, ou bien en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR), permettant ainsi de collecter simultanément l'ensemble des données spectrales.

Les spectres obtenus peuvent être exprimés en absorbance ou en transmittance, et mettent en évidence les bandes caractéristiques d'absorption correspondant aux différentes vibrations moléculaires. L'étude de ces bandes fournit des informations précieuses sur la structure moléculaire de l'échantillon analysé.

Cette méthode est principalement adaptée aux substances présentant des liaisons covalentes, car ces dernières interagissent efficacement avec le rayonnement infrarouge. Des spectres simples sont généralement observés pour des échantillons présentant peu de liaisons actives en IR et un haut degré de pureté. En revanche, les composés à structure moléculaire plus complexe présentent un nombre plus élevé de bandes d'absorption, conduisant à des spectres plus riches et plus complexes. Malgré cela, la spectroscopie IR a prouvé son efficacité même dans la caractérisation de mélanges moléculaires complexes [90].

Dans ce travail, on a utilisé un spectromètre infrarouge" JASCO" de type FT/IR – 4X figure (II.9), disponible au Laboratoire de Physique, département des sciences de la matière, Université Chahid Chiekh Laarbi Tebessi. Tébessa, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle [4000 cm^{-1}- 400 cm^{-1}].

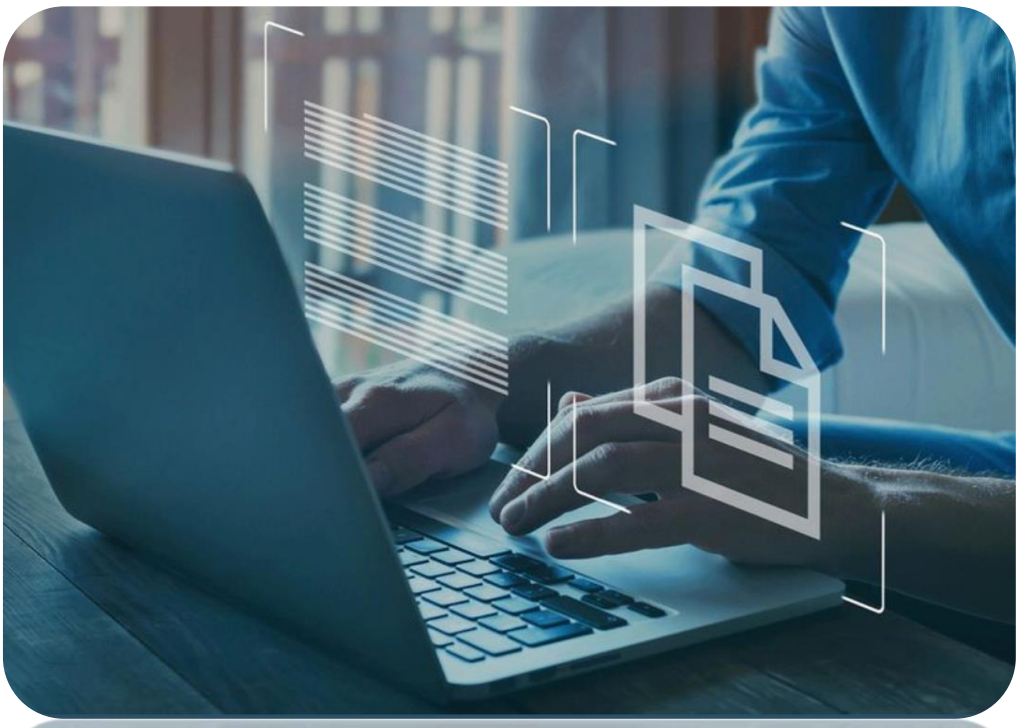


Figure II.9: dispositif expérimental du spectromètre infrarouge "JASCO" de type FT/IR – 4X utilisée.



Chapitre III:

Résultats et discussion



Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux des couches minces d'oxyde d'étain déposées par la méthode spray pyrolyse sur des substrats de verre. La distance du bec-substrat a été variés sur de larges gammes de valeurs, afin d'obtenir des couches de SnO_2 suffisamment transparentes et conductrices.

Les couches minces obtenues ont été caractérisés par deux différentes techniques. La spectroscopie UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, et la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour extraire les modes vibrationnels caractéristiques du matériau étudié. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III.1. Propriétés optiques :

III.1.1. Transmittance :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement adaptée à l'étude des matériaux déposés sous forme de couches minces. Nous avons utilisé cette technique pour caractériser les propriétés optiques de nos films minces d'oxyde d'étain. Les spectres de transmission ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau. Comme expliqué précédement, l'analyse de ces spectres nous a permis de déterminer plusieurs paramètres clés, notamment le gap optique (E_{Opt}) et l' énergie d'Urbach E_{00} (degré de désordre).

La figure (III.1) présente les spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain dans le domaine spectral de 300 à 1100 nm. Ces spectres ont été obtenus pour différentes distances bec-substrat, variant entre 25 et 40 cm. Bien qu'une similitude générale soit observable dans les profils spectraux, l'analyse détaillée révèle la présence de deux régions distinctes :

- ⇒ Une région de forte absorption dans la plage inférieure à 400 nm, où une absorption intense prédomine, reflétant les transitions électroniques entre les bandes atomiques. Les variations du coefficient de transmission dans ce domaine sont exploitées pour déterminer avec précision la valeur de la bande interdite.
- ⇒ Une région de forte transparence, s'étendant de 400 à 800 nm, présente des taux de transmission élevés, variant entre 65 % et 80 %. Ces valeurs, similaires à celles rapportées par E. Güneri et al. [91], confèrent aux couches minces de SnO_2 une excellente transparence dans le domaine visible [92].

D'après la figure (III.1), on observe que les couches minces d'oxyde d'étain sont transparentes dans les domaines visibles et opaques dans l'ultraviolet. La figure montre également que la transmittance optique de ces couches minces varie en fonction de la distance bec-substrat, avec des valeurs étudiées allant de 25 cm à 40 cm. La transparence augmente avec l'augmentation de la distance bec-substrat [de 65 % à 80 %] dans la plage spectrale (400 à 800 nm). Ceci indique probablement que moins de défauts et de meilleures structures en cristal pourraient être obtenus à une distance bec-substrat plus élevée [93]. On observe également l'absence de franges d'interférence dans la courbe de transmission, ce qui indique une épaisseur uniforme du film et une surface lisse et homogène [94].

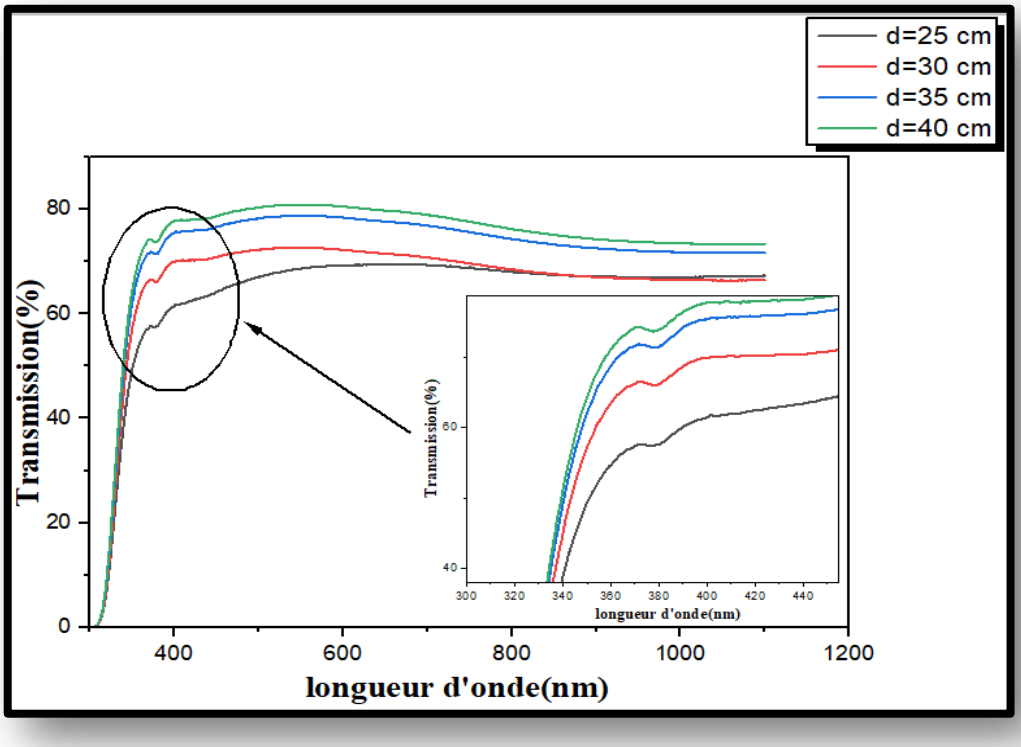


Figure III.1: Spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) en fonction de la distance bec-substrat.

De plus, un décalage du seuil d'absorption est observé vers les longueurs d'onde plus courtes lorsque la distance bec-substrat augmente. Ce phénomène peut être attribué à une densification du matériau due à une réduction de son épaisseur [95]. Ces résultats mettent en évidence l'importance du contrôle de la distance bec-substrat pour optimiser les propriétés optiques des couches minces.

III.1.2 Gap optique et énergie d'Urbach (désordre) :

L'oxyde d'étain (SnO_2) est un semi-conducteur à bande interdite directe. La largeur de la bande interdite des couches minces de ce composé a été estimée par analyse des spectres de transmission optique en utilisant une méthode graphique, comme expliqué dans le chapitre II.

La figure (III.2) représentent la relation graphique entre $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie du photon ($h\nu$) pour les films déposés de SnO_2 à différentes distances bec-substrat. La valeur de la bande interdite optique est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à son intersection avec l'axe des $h\nu$ lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Le tableau III.1 représente les valeurs du gap optique et le désordre obtenus en fonction de la distance bec-substrat. Ces valeurs de gap optique sont presque en accord avec ceux de la littérature [95] .

Tableau III.1 : Les Valeurs du gap optique (E_{Opt}) et de l'énergie d'Urbach (E_{00}) des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) à différentes distance bec-substrat.

Distance bec-Substrat (cm)	E_{Opt} (eV)	E_{00} (meV)
25	**3.856**	**196.37**
30	**3.846**	**185.53**
35	**3.736**	**186.92**
40	**3.858**	**173.13**

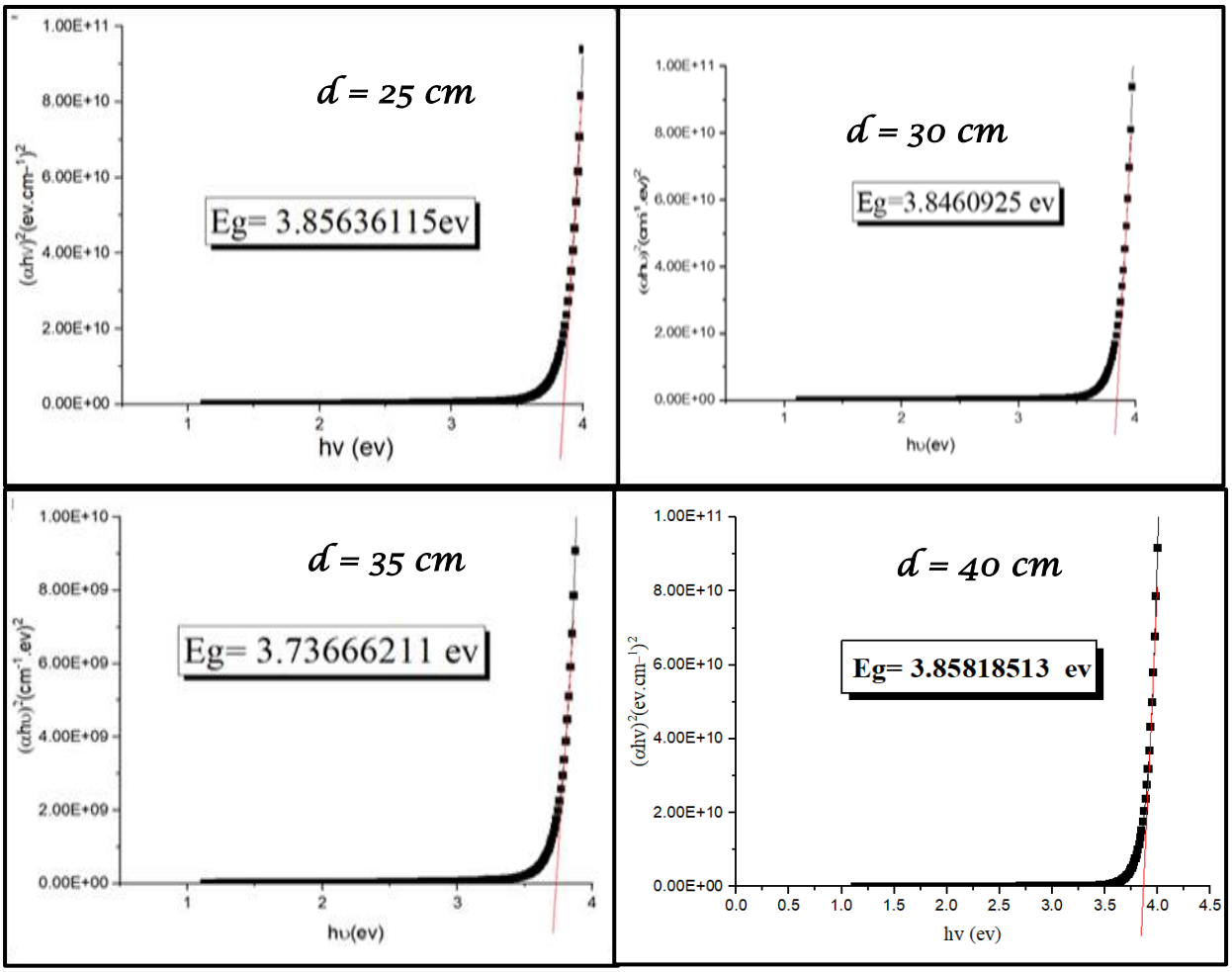


Figure III.2: Détermination du gap optique d'un couche mince de SnO_2 déposée à différentes distance bec- substrat (25, 30, 35, 40cm).

La figure (III.3) illustre l'évolution du gap optique en fonction de la variation de la distance (bec-substrat). Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de SnO_2 se situent entre 3,73 et 3,85 eV. Comme on peut le constater, le gap optique diminue avec l'augmentation de la distance bec-substrat pour la distance inférieure à 35cm. Au-delà de cette distance, nous observons un croit du gap optique avec l'augmentation de la distance bec-substrat. Cela peut être attribué à l'effet de la distance bec-substrat sur l'état de la structure cristalline de nos films obtenus.

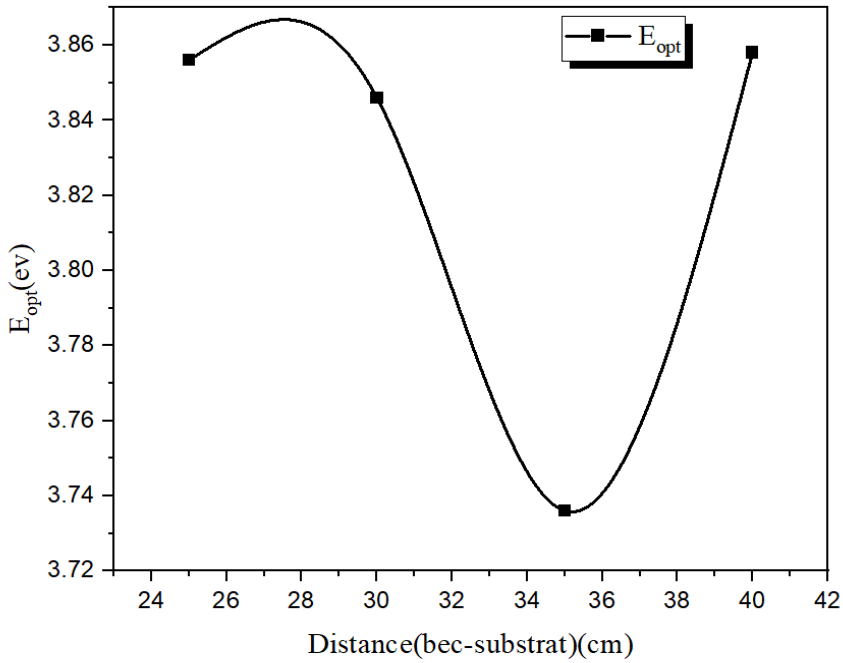


Figure III.3: Evolution du gap optique E_{Opt} en fonction de la distance bec-substrat.

La figure (III.4) Illustre l'évolution d'énergie d'Urbach E_{00} (désordre) en fonction de la distance bec-substrat pour les couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2). L'étude a révélé une variation significative des propriétés structurales des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la distance de dépôt. Une diminution progressive de l'énergie d'Urbach a été observée parallèlement à l'augmentation de la distance bec-substrat, reflétant une amélioration notable de l'ordre cristallin [79].

Ce comportement illustre la relation inverse entre la distance de dépôt et le degré de désordre structural, où des distances plus importantes améliorent l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. Cette amélioration est attribuée à plusieurs facteurs clés, notamment la réduction du taux de dépôt et l'augmentation du temps de transit des particules, permettant aux atomes de se stabiliser dans leurs sites optimaux au sein du réseau cristallin. La courbe indique également l'existence d'une distance de dépôt optimale (dans la région où l'énergie d'Urbach atteint ses valeurs les plus basses) permettant d'obtenir les meilleures propriétés cristallines. Ces résultats sont en accord avec les principes fondamentaux de la physique des couches minces, confirmant que le contrôle de la distance de dépôt représente un paramètre crucial pour améliorer la qualité des couches déposées [96].

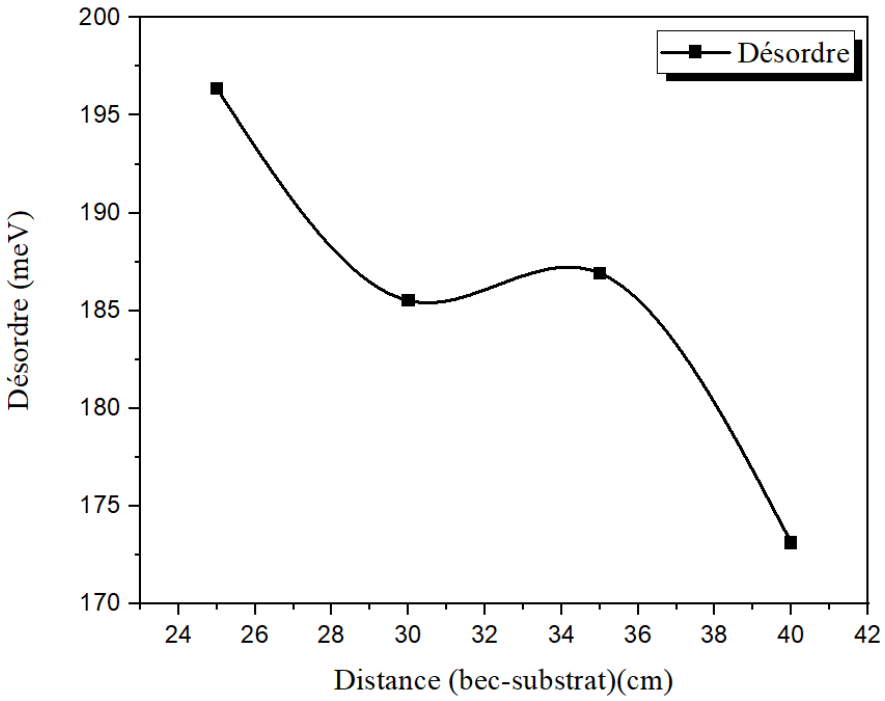


Figure III.4: Evolution d'énergie d'Urbach E_{00} (désordre) en fonction de la distance bec-substrat.

La figure III.5 présente une analyse de l'évolution de la bande interdite optique (E_{Opt}) et de l'énergie d'Urbach (E_{00}) dans les couches minces de SnO_2 en fonction de la distance de dépôt. Les résultats révèlent une relation inverse claire entre ces deux paramètres : lorsque la bande interdite optique augmente, l'énergie d'Urbach diminue proportionnellement, reflétant une amélioration de l'ordre cristallin des couches. Cette variation de la bande interdite optique est principalement contrôlée par le degré de désordre dans les couches. L'augmentation de la distance bec-substrat (de 25 à 40 cm) améliore la structure cristalline (diminution de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de la distance) et par conséquent la transmittance optique des films (augmentation de la bande interdite optique) [97].

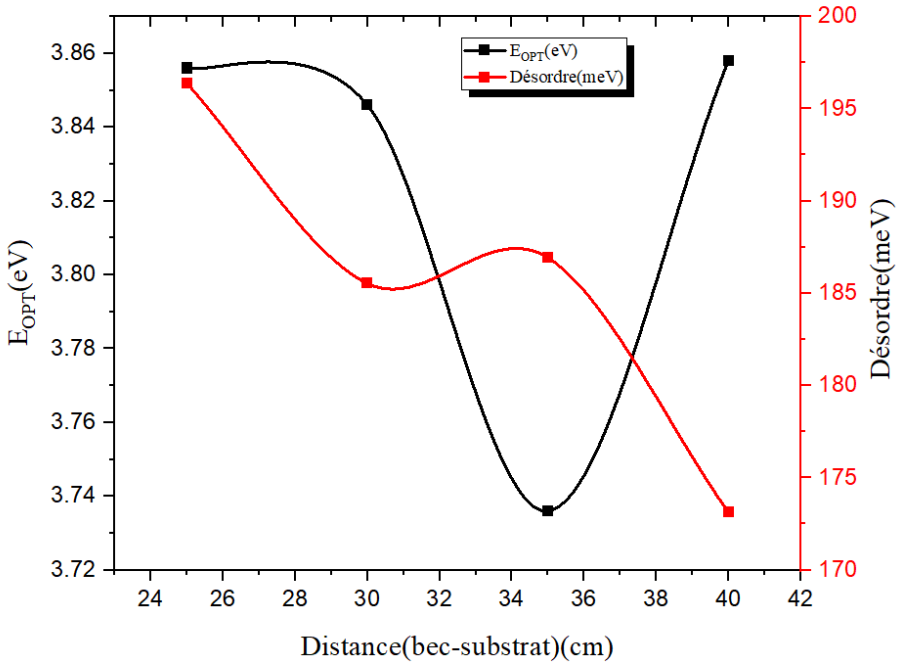


Figure III.5: Evolution du gap optique et du désordre des couches minces de SnO_2 en fonction de la distance bec-substrat.

III.2. Propriétés structurales :

III.2.1. Analyse du spectre FTIR des couches minces de SnO_2 :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de caractériser la composition moléculaire ainsi que la structure d'une couche mince en identifiant les différents modes vibrationnels des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Nous avons utilisé cette méthode afin de caractériser les propriétés structurales de nos dépôts. Les spectres FTIR des couches minces SnO_2 élaborées à différentes distance bec-substrat (25, 30, 35 et 40cm) sont présentés sur la figure (III.6).

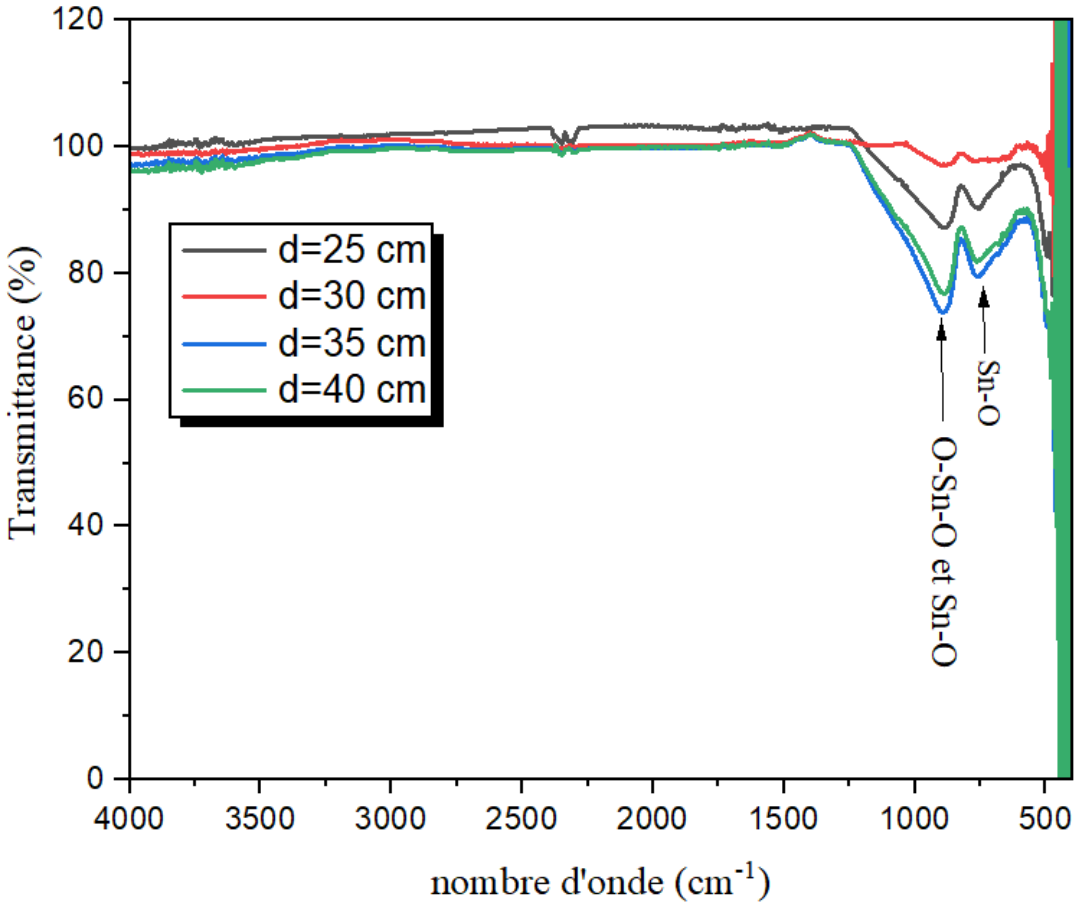
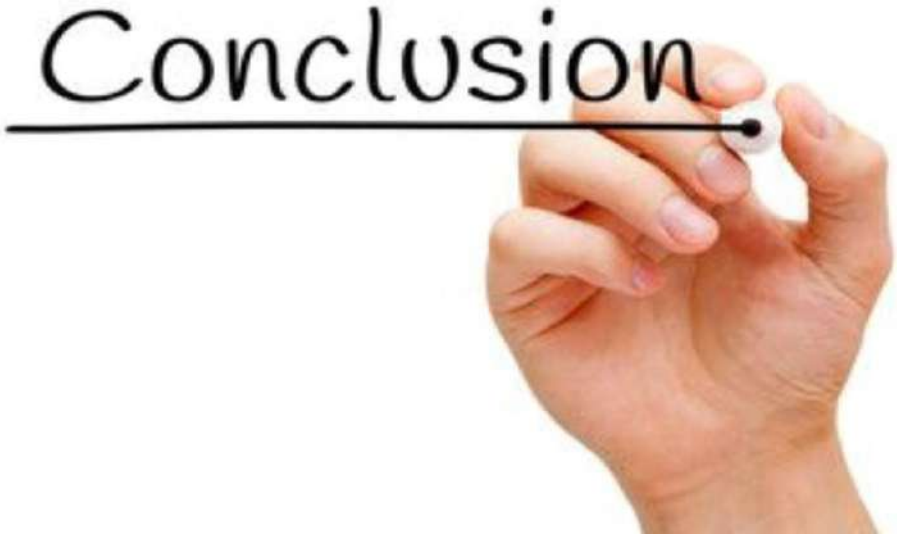


Figura III.6 : Spectres infrarouge des films minces d'oxyde d'étain déposés à différentes distance (bec-substrat)

La cellule unité du SnO_2 rutile tétragonal contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène et appartient au groupe d'espace qui donne quatre modes actifs Raman: A_{1g}, E_g, B_{1g} et B_{2g}, deux modes actifs IR: A_{2u}, E_u et deux modes silencieux (A_{2g} et B_{1u}) [98-100].

Comme le montre la figure III.6, deux pics principaux ont été observés à 892,47 cm^{-1} et 759,50 cm^{-1} dans tous les spectres. À chaque variation de la distance bec-substrat, le pic le plus intense est observé à 892,47 cm^{-1}. Il est attribué au mode vibrationnel actif en infrarouge A_{2u} de la phase rutile du SnO_2 [101]. Ce mode reflète les vibrations d'élongation (stretching) des liaisons O – Sn–O et Sn–O le long de l'axe vertical [102].Ces résultats sont en bon accord avec les données publiées dans la littérature [98,99]. En plus de ce pic, un deuxième pic est observé à 759,50 cm^{-1}. Ce dernier est attribué au mode vibrationnel actif Eu, lié aux vibrations de liaison Sn–O dans le plan (x,y) [103].

Enfin, d'après les résultats de la spectroscopie FTIR, on peut confirmer la formation des films minces de d'oxyde d'étain SnO_2 avec une bonne organisation cristalline dans les échantillons préparés.



CONCLUSION GENERALE





CONCLUSION GENERALE

L'étude entreprise dans le cadre de cette thèse a pour objectif principal d'une part l'élaboration des films minces d'oxyde d'étain SnO_2 par la méthode de spray pyrolyse et, d'autre part, l'analyse de l'influence de la distance bec-substrat sur les propriétés structurales et optiques des couches déposées.

Pour se faire, nous avons préparé une série d'échantillons. Nous avons fixé la température de substrat à 450°C, la molarité à 0.1 mol/l , et changé à chaque fois la distance bec-substrat de 25, 30, 35 et 40 cm. Pour caractériser les couches SnO_2 ainsi élaborées, nous avons utilisé la spectrophotométrie de transmission optique (UV–Vis), et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les résultats de la spectroscopie UV-Visible ont montré une transmittance optique comprise entre 65% et 80% et un gap optique variant de 3,736 à 3,858 eV, confirmant la possibilité de contrôler ces propriétés en ajustant la distance bec-substrat.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) montre que l'amélioration de la cristallinité de SnO_2 est rendue possible. La phase formée est principalement la phase rutile.

Au terme de cette étude, on peut dire qu'il est possible d'élaborer des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 avec une bonne adhérence au substrat par la méthode de spray pyrolyse.

En perspective, nous allons focaliser notre étude sur l'effet de la distance bec-substrat sur les autres propriétés (électriques, morphologiques…etc, des couches minces de SnO_2.

Références



Références

[01] T. A. Jäger, "Transparent Conductive Oxides by Magnetron Sputtering for Solar Energy Applications", Ph.D. dissertation, ETH Zürich, Switzerland, 2015.

[02] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, et H. Morkoç, "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices", Scientific article, Superlattices and Microstructures, vol. 48, no. 5, pp. 458–484, 2010.

[03] S. Laghrib, "Synthèse des films minces de SnO_2 (pur et dopé In) par deux procédés (physique et chimique) et étude de leur caractérisation", Thèse de Doctorat, Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, Algérie, 2018.

[04] Al-Kuhaili, M. F. "Characterization of SnO_2 thin films deposited by various techniques for optoelectronic applications", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(12), 9259-9272, 2020.

[05] T .Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes ", Semiconductor Science and Technology, 20(4), S35-S44, 2005.

[06] C. Khelifi, "Tin dioxide SnO_2 thin films deposited by ultrasonic spray technique: Properties and Applications," Ph.D. dissertation, Univ. Mohamed Khider-Biskra, 2018.

[07] F. J. Yusta, M. L. Hitchman, et S. H. Shamliyan, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical applications," J. Mater. Chem., vol. 17, pp. 1424–1430, 1997.

[08] T. Dauzhenka, "Dépôt et caractérisation des couches minces," Ph.D. dissertation, Univ. Toulouse, 2011.

[09] S. Zoaoui, "Évolution des techniques de dépôt des couches minces: des méthodes conventionnelles aux nanotechnologies," J. Sci. Technol. Mater., vol. 8, no. 3, pp. 112–125, 2023.

[10] L. Herissi, " Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt", Thèse de Magister, Univ. Larbi Ben M'hidi, 2008.

[11] N. Attaf, "Propriétés optoélectroniques des couches minces de SnO_2," Ph.D. dissertation, Univ. Mentouri Constantine, 2003

[12] A. Mennad, "Advances in transparent conductive oxides," Rev. Energ. Renouvelables, vol. 18, no. 4, pp. 713–719, 2015.

[13] S. Benramache, "Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2012.

[14] A. Bourezg, "Techniques de dépôt des couches minces," Ph.D. dissertation, Univ. Ferhat Abbas Sétif, 2018.

[15] O. Daranfad, "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 " Thèse de Magister, Université Mentouri– Constantine, 2007.

[16] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO), "Thèse de Magister, Univ. Mentouri Constantine, 2010.

[17] Florent Bourquard, Ablation laser femtoseconde assistée d'une mise en forme temporelle pour le dépôt de couches minces et la synthèse de nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Étienne, 2013.

[18] S. Benramache, "Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium," Ph.D. dissertation, Univ. Mohamed Khider-Biskra, 2012.

[19] F. Singer, "Étude des couches d'oxyde d'aluminium pulvérisées pour la passivation de surface du silicium de type p cristallin," Mémoire de licence, Univ. Konstanz, 2013.

[20] M. Saidi, "Amélioration des propriétés des couches minces nanométriques par les techniques de dépôt chimique," Ph.D. dissertation, Univ. Larbi Tébessi, 2023.

[21] A. Cheikh, "Études des hétérostructures à bases d'oxydes complexes pour de potentielles utilisations en cellules solaires", Ph.D. dissertation, Normandie Univ, France, 2020.

[22] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.

[23] D. Allouane, Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation destinées à des applications optoélectroniques, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi d'oum El Boughi, 2010.

[24] C. Desfours, Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2009.

[25] H. Slimi, "Élaboration et caractérisation de couches minces Co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques," Ph.D. dissertation, Univ. de Sfax, 2019.

[26] H. Benamra, " L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique" Mémoire de Magister, Université de Mohamed khider de Biskra, 2013.

[27] L. YOUSSEF, "Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS", Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2011.

[28] Y. Quan, S. Kim, H. Kim, J. Lee, S. Lee, J. H. Park, S. K. Kim, K. H. Kim, D. M. Chun, and H. S. Kim, "A review on fabrication processes for electrochromic devices," International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, vol. 3, no. 3, pp. 397–416, 2016.

[29] R. Bachelet, "Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt" , Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2006.

[30] I Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Melissa M Lunden, Kikuo Okuyama, "An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor", J. Mater. Res., vol. 15, no. 3, pp. 733-743, 2000.

[31] Laurent 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.

[32] H. M. Smith and A. F. Turner, "Pulse Laser Deposition - Versatile Thin Film Technique," Appl. Opt., vol. 4, no. 1, pp. 147-148, 1965.

[33] F. J. Yusta, M. L. Hitchman, and S. H. Shamlian, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical applications," J. Mater. Chem., vol. 7, pp. 1421-1426, 1997.

[34] N. Boubrik, "Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction," Thèse de Magister, Univ. Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2013.

[35] A. KHAN, "Synthèse de Cuprates de Strontium ($SrCu_2O$) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P", Thèse de Doctorat, Université De Grenoble, 2011.

[36] K. Cheddala, "Étude des propriétés physiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé au lanthane (La) déposées par la technique de pulvérisation chimique thermique," Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.

[37] S. Boulmelh, "Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Par Spray Pyrolyse," Mémoire de Master, Université Frères Mentouri Constantine, 2015.

[38] S. Drouj, "Préparation et étude des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en fonction de la concentration et du nombre de couches," Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2020.

[39] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna, "Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different pressures," Cryst. Res. Technol., vol. 35, no. 10, pp. 1193-1202, 2000.

[40] B. Astuti, A. Zhafirah, V.A. Carieta, N. Hamid, P.Marwoto, Sugianto, U.Nurbaiti, F.D Ratnasari, N.M. Putra, D. Aryanto, "X-ray diffraction studies of ZnO:Cu thin films prepared using sol-gel method", Journal of Physics Conference Series 1567 22004, 2020.

[41] R. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, P. Kahol, "Effect of oxygen partial pressure on structural, optical and electrical properties of titanium-doped CdO thin films", Applied Surface Science, 255, 2414-2418, 2008.

[42] H.-J. Zhai, L.-S. Wang, Probing the Electronic Structure and Band Gap Evolution of Titanium Oxide Clusters (TiO_2) n-(n=1-10) Using Photoelectron Spectroscopy, Journal of the American Chemical Society, 129, 3022-3026, 2007.

[43] M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, *7e éd*", Cambridge Univ. Press, 1999.

[44] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " Mémoire de Magister, Université d'EL Oued, 2013.

[45] A. Ghosh, S. Das, and D. Basak, "SnO_2: A Transparent Conducting Oxide: Review on Recent Progress and Outlook," Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 107, p. 104836, 2020.

[46] A. Benhaoua, " Caractérisation des couches minces de SnO_2 élabore par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires", Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.

[47] I. Messai and R. Nasri, "Effet du temps de traitement thermique sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde d'étain," Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi Tébessa, 2022.

[48] M. O. Orlandi, A.-J. Ramirez, E.-R. Leite, and E. Longo, "Crystal growth & design," vol. 8, no. 3, pp. 1067-1072, 2008.

[49] Y.-S. Choe, J.-H. Chung, D.-S. Kim, G.-H. Kim, and H.-K. Baik, "Phase transformation and morphological evolution of ion-beam sputtered tin oxide films on silicon substrate", Materials Research Bulletin, vol. 34, pp. 1473–1480, 1999.

[50] K. Lagha-Menouer, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO_2-SnO_2-ZnO par APCVD," Ph.D. dissertation, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.

[51] H. Soumia, "Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO_2 dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photo catalytiques," Ph.D. dissertation, Université de Constantine1, 2018.

[52] A. Rahal, S. Benramache, et B. Benhaoua,"Preparation of n-type semiconductor SnO_2 thin films", J. Semicond, vol. 34, no. 9, 2013.

[53] AF Khan, M Mehmood, M Aslam, M Ashraf, "Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO_2 thin films annealed in air", Appl. Surf. Sci., vol. 256, pp. 2252-2258, 2010.

[54] Z Ji, Z He, Y Song, K Liu, ZZ Ye - Journal of Crystal Growth, " Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO_2 thin films " , vol. 259, pp. 282-285, 2003.

[55] T. Kacel, "Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenus par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristalisations," Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, 2007.

[56] M. Gaidi, "Films minces de SnO_2 dopés au platine ou au palladium et utilisées pour la détection de gaz polluants: analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques," Ph.D. dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.

[57] M. Khechba, "Élaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain," Ph.D. dissertation, Université des Frères Mentouri Constantine 1, 2018.

[58] M. Talbi and H. Mebrouk, "Élaboration et caractérisation de multicouches de TiO_2/SnO_2 obtenues par voie Sol-Gel," Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi, 2017.

[59] C. Tropis, "Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO2 nanoparticulaire: Application à la détection de CO et CO_2," Ph.D. dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.

[60] M. Chaunac, "Vitrages isolants," lumière et énergie, p. 49, 2014.

[61] K Daoudi, B Canut, MG Blanchin, CS Sandu, VS Teodorescu, JA Roger, Densification of In_2O_3: Sn multilayered films elaborated by the dip-coating sol–gel route, Thin Solid Films 445 (1), 20-25, 2003

[62] L. Joret et A. Prost, "Glazing with reinforced thermal insulation; Vitrages a isolation thermique renforcee" , Techniques de l'ingénieur, 1999.

[63] S. Benyahia and K. Aoumeur, "Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 dopé fluor(F) par procédé Sol-Gel," Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun Tiaret, 2015.

[64] B. Liu, H. Wu, and I. P. Parkin, "New insights into the fundamental principle of semiconductor photocatalysis," ACS Omega, pp. 5-24, 2020.

[65] A. Mills and S. Hunte, "Application of TiO_2 Photocatalysis," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 108, pp. 1–35, 1997.

[66] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, et D. Schleich, "Thin-Film Crystalline SnO_2-Lithium Electrodes", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 1, 1998.

[67] K Murali, T Saravanan, T Poovarasan, R Karthikeyan, "Li-SnO_2 anodes for lithium-rechargeable batteries," in Proc. 197th Meeting Electrochemical Society, Toronto, 2000.

[68] S.C. Nam, Y.S. Yoon, W.I. Cho , B.W. Cho, H.S. Chun, et K.S. Yun, "Charge/discharge performances of Sn/Li_2O layered structured tin oxides thin film for negative electrode," in Proc. 197th Meeting Electrochemical Society, Toronto, 2000.

[69] R. Kotz, S. Stucki, and B. Carcer, "Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part 1: physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes," Journal of applied electrochemistry, Volume 21, 14–20, 1991.

[70] S. Shirakata, A. Yokoyama, and S. Isomura, "Preparation of SnO_2/$CuInSe_2$ Heterojunction," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 32, no. 3, p. 77, 1993.

[71] S. Abdelli and A. Nar, "Elaboration and characterization of ZnO:In_2O_3 thin films deposited by spray pyrolysis," Mémoire de Master, Univ. Larbi Tebessi, Tébessa, Algeria, 2020.

[72] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de Magister ,Université Mohammed Kheider-Biskra, 2010.

[73] M. Maache, "Dépôt et caractérisation de couches minces de ZnO par spray pyrolyse ", Ph.D. dissertation, Département des Sciences de la Matière, Université Mohamed Khider – Biskra, Biskra, Algérie, 2005.

[74] A. Taabouche, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algeria, 2010.

[75] M. Khammar, "Etude d'un jet en spray d'une solution chimique sur un substrat chaud destiné à l'élaboration des couches minces", Mémoire de Magister, Université Constantine, 2010.

[76] A. Derbali, "Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques" , Thèse de doctorat, Université Mohammed Kheider-Biskra, 2018.

[77] A. Gahtar, " laboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister ,Universitaire El Oued, 2010.

[78] O. Daranfed**,** "Élaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 ", Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine 1, 2013

[79] A. Hafdallah, " Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2007.

[80] S.Yahiaoui," L'effet de molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couche minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par spray ultrasonique ", Mémoire de Magister, université de Biskra, 2014.

[81] F. Hanini, Etude des propriétés physiques de couches minces TiO2 élaborées par différentes techniques", Thèse de doctorat," Université Constantine1, 2014.

[82] T. Bouri, " Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO", Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.

[83] A. S. Frank, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice Hall, 1997.

[84] O. K. Ukoba, A. Inanbao, and A. Eloka-Eboka, " Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique," Int. J. Appl. Eng. Res., Volume 82, Part 3, 2900-2915, 2018.

[85] A. RAHAL, Élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires," mémoire de magister, Université d'El Oued, El Oued, Algérie, 2013.

[86] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, and W.-S. Hwang, "Effect of Film Thickness on Structural and Electrical Properties of Sputter-Deposited Nickel Oxide Films", Mater. Trans., vol. 46, pp. 872-879, 2005.

[87] H. Benelmadjat, "Elaboration et Caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopé," Ph.D. dissertation, Université de Constantine, 2011.

[88] T. Brouri, "Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nano fils de ZnO," Ph.D. dissertation, Université Paris-Est, 2011.

[89] S. Sagadevan and J. Podder, "Optical and electrical properties of nanocrystalline SnO_2 thin films synthesized by chemical bath deposition method," Soft Nanosci. Lett., vol. 5, pp. 55-64, 2015.

[90] L Herissi, L Hadjeris, H Moualkia, N Abdelmalek, N Attaf, MS Aida, "Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications," J. New Technol. Mater, vol. 1, no. 1, pp. 39-43, 2011.

[91] E. Güneri, C. Gümüş, F. Mansur, and F. Kırmızıgül, "Studies on properties of sprayed SnO_2 thin films as a function of substrate-nozzle distance and substrate temperature," Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun, vol. 3, no. 4, pp. 383–389, Apr. 2009.

[92] S. Chako, N. S. Philip, K. G. Gop Chandran, P. Koshy, V. Koshy, and V. K. Vaidyan, " Nanostructural and surface morphological evolution of chemically sprayed SnO_2 thin films ", Applied Surface Science, Vol 254, Issue 7, 2179-2186, 2008.

[93] A. Derballi, " L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)", Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider, Biskra, 2011.

[94] A. Taabouche, "Étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique", Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, Algérie, 2015.

[95] M. Khechba, A. Hafdallah, A. Soualhia, and F. Hanini, "Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of SnO_2 thin films elaborated by sol-gel technique," Funct. Mater, vol. 31, no. 4, pp. 516–519, 2024.

[96] G. Anil Kumar, M. V. Ramana Reddy, and K. Narasimha Reddy, " Structural, Optical and Electrical Characteristics of Nanostructured ZnO Thin Films with various Thicknesses deposited by RF Magnetron Sputtering ", Research Journal of Physical Sciences ,vol. 1, no. 6, pp. 17–23, 2013.

[97] A. Hafdallah, A. Azzedine, H. Belhani, M. S. Aida, and N. Attaf, "Effect of the Nozzle-Substrate Distance on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique," American Journal of Nano Research and Applications, vol. 5, no. 6, pp. 87–90, 2017.

[98] N. A. Bakr, S. A. Salman, et M. N. Ali, " Effect of Fluorine Doping on Structural and Optical Properties of SnO_2 Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method ", vol. 5, no. 4, pp. 23–30, 2016.

[99] P. V. Reddy, B. S. Reddy, and S. V. Reddy, **"**Synthesis and Properties of Al-Doped SnO_2 Nanoparticles**"** International Journal of Chem Tech Research, vol. 6, no. 3, pp. 2168–2170, 2014.

[100] C. M. Ghimbeu, R. C. Van Landschoot, J. Schoonman, et M. Lumbreras , "Preparation and characterization of SnO_2 and Cu-doped SnO_2 thin films using electrostatic spray deposition (ESD), " Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, pp. 207–213, 2007.

[101] Structure design and photo catalytic properties of one-dimerisional SnO_2-TiO_2 composites Yuan Chen et al Chenetal Nanoscale Research Letters (2015)10:200.

[102] Y. Chen , L Bitao , J Chen , L Tian , L Huang , T Mingjing , T Shuai, "Structure design and photocatalytic properties of one-dimensional SnO_2-TiO_2 composites," Nanoscale Research Letters, vol. 10, p. 200, 2015.

[103] R. Summitt, "Infrared Absorption in Single-Crystal Stannic Oxide: Optical Lattice-Vibration Modes," Journal of Applied Physics, vol. 39, no. 8, pp. 3762–3767, 1968.

ملخص

تحضير أغشية رقيقة لأكسيد القصدير بواسطة الرش بالإنحلال الحراري ودراسة خصائصها.

تم في هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية والبصرية لأغشية رقيقة من أكسيد القصدير(SnO_2)، والمحضرة بإستخدام تقنية الرش بالإنحلال الحراري. تم إختيار هذه التقنية لعدة مزايا من بينها : سهولة الاستخدام، والتكلفة المنخفضة مقارنة بالطرق الأخرى.ركزنا في هذه الدراسة على تأثير تغير المسافة بين فوهة الرش والركيزة (ضمن المدى من 25 الى 40 سم) على بعض خصائص الأغشية المحظرة. و قد تم استخدام تقنيتين رئيسيتين للتحليل هما: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) و هذا لدراسة الخصائص البصرية، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لدراسة الخصائص البنيوية.أظهرت النتائج أن الأغشية عتمة في المجال فوق البنفسجي وشفافة في المجال المرئي، حيث تتراوح قيم النفاذية بين 65% و80%. كما تم إجاد قيم فجوة الطاقة و التي تراوحت بين 3.736 و 3.858إلكترون فولت.كما كشف تحليل أطياف الاشعة تحت الحمراء عن وجود قمتين تقعان عند 759.50 سم$^{-1}$ و892.47 سم$^{-1}$ والتان تتوافقان مع نمطي الأهتزاز A_{2u} و E_u على التوالي .تنسب الذروة الأولى إلى إهتزازات رابطة Sn-O ، في حين تنسب الذروة الثانية إلى إهتزازات رابطة Sn-O وO-Sn-O .

الكلمات المفتاحية :الأغشية الرقيقة ،الرش بالإنحلال الحراري، أكسيد القصدير ،المسافة بين المرذاذ و الركيزة، مطيافية الاشعة تحت الحمراء، مطيافية الاشعة فوق البنفسجية و المرئية.

Abstract

Synthesis of tin oxide (SnO_2) thin films by spray pyrolysis and study of their properties

In this work, we studied the structural and optical properties of tin oxide (SnO_2) thin films prepared by the spray pyrolysis technique. This method was chosen due to its ease of use, simplicity, and low cost compared to other deposition techniques. the effect of the nozzle-substrate distance on the structural and optical properties of tin oxide thin films were investigated. The obtained films are characterized by: UV-Vis spectroscopy to investigate the optical properties and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to analyze the molecular structure. The results of the optical characterization show that it is possible to obtain transparent tin oxide thin films in the visible range, with transmittance values between 65% and 80%. The optical band gap values range between 3.736 and 3.858 eV. FTIR analysis also revealed the presence of two absorption peaks located at 759.50 cm^{-1} and 892.47 cm^{-1}, corresponding to the A_2u and Eu vibration modes, respectively. The first peak is attributed to Sn–O bond vibrations, whereas the second peak is associated with the vibrations of Sn–O and O–Sn–O bonds.

Keywords: Thin films, Spray pyrolysis, Tin oxide (SnO_2), Nozzle-substrate distance, IR spectroscopy (FTIR), UV-Visible spectroscopy (UV-Vis).

Résumé

Synthèse des films minces d'oxyde d'étain SnO_2 par spray pyrolyse et étude de leurs propriétés.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et optiques des films minces d'oxyde d'étain (SnO_2) préparés par la technique de Spray pyrolyse. Cette technique a été choisie pour sa facilité d'utilisation, sa simplicité et son faible coût par rapport aux autres méthodes. L'étude s'est concentrée sur l'analyse de l'effet de la variation de la distance bec-substrat (dans la plage de 25 à 40 cm) sur les propriétés des films obtenus. Deux techniques principales ont été utilisées pour l'analyse : la spectroscopie UV-Vis pour étudier les propriétés optiques, et la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour analyser les propriétés de structure moléculaire. Les résultats des caractérisations optiques montrent qu'il est possible d'obtenir des films minces d'oxyde d'étain transparent dans le visible avec une transmittance de 65% et 80%, et opaque dans l'ultraviolet. Les valeurs du gap optique varient entre 3,736 et 3,858 eV. L'analyse FTIR a également révélé la présence de deux pics situés à 759,50cm^{-1} et 892,47 cm^{-1} qui correspond les modes de vibration A_{2u} et E_u respectivement. Le premier pic est attribué aux vibrations des liaisons Sn-O, tandis que le second pic correspond aux vibrations des liaisons Sn-O et O-Sn-O.

Mots-clés : Films minces, Pulvérisation pyrolytique, Oxyde d'étain (SnO_2), Distance bec-substrat, Spectroscopie IR (FTIR), Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).