

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 : Sciences de la Matière



## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Thème

# Etude des propriétés optiques des films minces d'oxyde d'étain déposés par spray pyrolyse

Présenté par :

*Aounallah Afraa*

Devant le jury :

Souheila ZOUAI	M.C.A	Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa	Président
Mourad KHECHBA	M.C.A	Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa	Rapporteur
M <sup>ed</sup> Elhadi MANSOUR	M.C.B	Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 09/06 /2024

Republique algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique  
Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département Sciences de la Matière



**MÉMOIRE DE MASTER**

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Thème

**Etude des propriétés optiques des films minces  
d'oxyde d'étain déposés par spray pyrolyse**

Présenté par

*Aounallah Afraa*

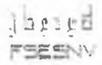
Devant le jury :

Souheila ZOUAI	M.C.A	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa	Président
Mourad KHECHBA	M.C.A	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa	Rapporteur
M <sup>rd</sup> Elhadi MANSOUR	M.C.B	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa	Examinateur

Date de soutenance : 09/06 /2024



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Larbi Tébessi - Tébessa-

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

جامعة العربي التبسي  
تébessa - Tébessa  
فakulté des Sciences Exactes  
et des Sciences de la Nature et de la Vie

## Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e).

Nom, prénom : *A. Braa Aoumallah*

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

N° de carte d'étudiant : *19.19.340.19407*

Année universitaire : *2023/2024*

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *physique*

Spécialité : *physique des matériaux*

Intitulé du mémoire :

*Etude des propriétés optiques des films minces d'oxyde d'étain déposés par Spray pyrolyse*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources 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 citations 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 du mémoire avec possibilité de la refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusion définitive.


  
 Tébessa, le .....
   
 Signature de l'étudiant(e).
   




Département : Sciences de la matière.

Filière : .....physique.....

Spécialité : ..physique...des...matériau

Année universitaire 2023/2024

## Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

### Données d'identification du candidats(es) :

Nom et prénom du candidat : .....Aoumalal, Agra.....

Intitulé du Sujet : .....Etude des propriétés optiques des films minces  
d'oxyde d'étain déposés par spray pyrolyse

### Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : .....Monsieur M. Elchadi.....

Grade : .....M.C.B.....

Lieu d'exercice : Université Larbi Tebessi- Tébessa

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

- Il y a une erreur dans la rédaction et la numérotation des références bibliographiques
- Des explications sur certains résultats.

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

.....Les corrections requises ont été apportées.....

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le 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.....01/07/2024.....

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Louise Souheila



# Dédicace

*Je dédie le présent mémoire :  
A ma mère et mon père pour  
leurs affections et amours.*

*A mes frères pour  
leurs encouragements et leurs soutiens,  
A Toute ma famille.*

*A tous ceux et celles que j'aime de près  
comme de loin.*



## Remerciements

Premièrement, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la volonté et la patience pour réaliser mon mémoire.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **M. Khechba**, Maître de conférences A au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa, d'avoir proposé le sujet de ce mémoire et le dirigé de bout en bout grâce à son aide, ces critiques et ses conseils qui m'en permis d'évoluer et de comprendre le sujet sur les couches minces, ainsi que ses connaissances scientifiques qui m'ont aidé à finaliser ce travail dans des bonnes conditions. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Madame **S. Zouai**, Maître de conférences A au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Merci à Monsieur **M<sup>ed</sup> Elhadi. Mansour**, Maître de conférences B au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Enfin, Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui ont contribués de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

---

# Table des matières



# Table des matières

Liste des tableaux .....	I
Liste des figures.....	II
Liste des symboles.....	III
Abréviation.....	IV
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Généralités sur les couches minces .....	2
I.1.1. Définition d'une couche mince .....	2
I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince .....	2
I.1.3. Méthodes générales d'élaboration des couches minces.....	3
I.1.3.1. Méthodes physiques .....	4
A. L'évaporation sous vide .....	4
B. Ablation laser .....	5
C. Pulvérisation cathodique .....	6
I.1.3.2. Méthodes chimiques.....	6
A. Dépôt chimique en phase vapeur CVD .....	6
B. En solution (CSD).....	7
I.1.4. Choix de procédé de dépôt de couches minces.....	9
I.2. Oxydes transparents conducteurs (TCO).....	9
I.2.1. Définition d'un matériau TCO.....	9
I.2.2. Critère de choix des oxydes transparents conducteurs.....	10
I.2.3. Propriétés des TCO.....	10
A. Propriétés électriques.....	10
B. Propriétés optiques.....	11
I.3. Oxyde d'étain ( $SnO_2$ ).....	13
I.3.1. Définition du $SnO_2$ .....	13
I.3.2. Propriétés du $SnO_2$ .....	13
I.3.2.1. Propriétés structurales.....	13

I.3.2.2. Différentes phases de $SnO_2$ .....	14
I.3.2.3. Propriétés optiques.....	14
I.3.2.4. Structure électronique.....	15
I.3.2.5. Propriétés physico-chimiques.....	16
I.3.4. Applications de $SnO_2$ .....	17
I.3.4.1. Détection de gaz.....	17
I.3.4.2. Vitrage à isolation thermique.....	17
I.3.4.3. Electrodes.....	18
I.3.4.4. Application photo-catalytiques.....	18
I.3.4.5. Piles au lithium.....	19

## Chapitre II : Procédures expérimentales

II.1. Spray pyrolyse.....	20
II.1.1. Principe général.....	20
II.1.2. Solutions de départ (source).....	21
II.1.3. Génération des gouttelettes (transport).....	21
II.1.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	21
II.1.5. Choix de la méthode spray pyrolyse.....	22
II.2. Procédures expérimentales.....	22
II.2.1. Choix du substrat du dépôt .....	22
II.2.2. Préparation des substrats.....	23
II.2.3. Préparation des solutions.....	23
II.2.4. Conditions expérimentales.....	24
II.2.5. Dépôt des couches minces de $SnO_2$ .....	25
II.3. Spectroscopie UV-Vis.....	26
II.3.1. Mesure de l'épaisseur des couches minces.....	27
II.3.2. Détermination du coefficient d'absorption.....	28
II.3.3. Détermination du gap optique.....	28
II.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre) .....	29

## Chapitre III : Résultats et discussions

---

III.1. Variation d'épaisseur .....	31
III.2. Propriétés optiques .....	31
III.2.1. Transmittance.....	31
III.2.2. Gap optique et désordre (énergie d'Urbach) .....	32
Conclusion générale.....	39

---

# Liste des tableaux

---

N° Tableaux	Titre	Page
<b>Tableau.I.1</b>	Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.	11
<b>Tableau.I.2</b>	La transmittance de quelques TCO.	12
<b>Tableau I.3</b>	Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.	16
<b>TableauII.1</b>	Propriétés physico-chimiques du Chlorure d'étain (II) dihydraté.	24
<b>Tableau II.2</b>	Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces de $SnO_2$ .	25
<b>Tableau III.1</b>	Les valeurs d'épaisseur des couches minces de $SnO_2$	31
<b>Tableau III.2</b>	Les valeurs du gap optique $E_g$ et d'énergie d'Urbach $E_{00}$ des couches minces de $SnO_2$ .	36

---

## Liste des figures

N° Figure	Titre	Page
I.1	Schéma d'un film mince déposé sur un substrat	2
I.2	Schéma des étapes de procédé de fabrication des couches minces	3
I.3	Méthodes générales d'élaboration des couches minces.	4
I.4	Schéma de la méthode de dépôt par évaporation sous vide laser.	5
I.5	Schéma de la méthode de dépôt par Ablation laser.	5
I.6	Schéma de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique.	6
I.7	Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- Et spin-coating.	8
I.8	Schéma du dispositif spray pyrolyse.	8
I.9	Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).	13
I.10	Représentation de la structure de bande de l'oxyde d'étain.	15
I.11	Diagramme des niveaux d'énergie du $SnO_2$ .	16
I.12	Double et triple vitrage.	18
II.1	Schéma du dispositif spray pyrolyse.	21
II.2	Lames de verre utilisés.	23
II.3	Image de Chlorure d'étain (II) dihydraté utilisé.	24
II.4	Protocole suivi pour déposer une couche mince de $SnO_2$ Par spray pyrolyse.	25
II.5	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	26
II.6	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de L'épaisseur.	27
II.7	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $hv$ pour une CM de $SnO_2$ .	29
II.8	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $hv$ pour une couche mince de $SnO_2$ .	30
III.1	Spectres de transmission des couches minces de $SnO_2$ en fonction de la température de substrat.	32
III.2	<i>Détermination du gap optique d'une couche mince de <math>SnO_2</math> déposée à <math>T_s=350^\circ C</math>.</i>	33

---

III.3	<i>Détermination du gap optique d'un couche mince de SnO<sub>2</sub> déposée à Ts=400°.</i>	34
III.4	<i>Détermination du gap optique d'un couche mince de SnO<sub>2</sub> déposée à Ts=450°C.</i>	34
III.5	<i>Détermination du gap optique d'un couche mince de SnO<sub>2</sub> déposée à Ts=500°C.</i>	35
III.6	<i>Détermination du gap optique d'un couche mince de SnO<sub>2</sub> déposée à Ts=550°C.</i>	35
III.7	Evolution du gap optique en fonction de la température de substrat.	36
III.8	Variation du désordre en fonction de la température de substrat.	37
III.9	Variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO <sub>2</sub> en fonction de la température de substrat.	38

## Liste des symboles

$\sigma$ :	Conductivité électrique.
$Q$ :	Facteur de qualité (facteur de mérite).
$n_v$ :	Densité des porteurs des charges.
$\mu$ :	Mobilité des charges.
$T$ :	Transmission.
$R$ :	Réflexion.
$A$ :	Absorbance.
$e$ :	Charge électrique élémentaire d'électron.
$\rho$ :	Résistivité.
$R_s$ :	Résistance surfacique.
$k$ :	Coefficient d'extinction.
$\tau$ :	Temps de relaxation entre deux collisions.ك
$m^*$ :	Charge effective de l'électron dans le matériau.
$l$ :	Libre parcours moyen.
$\alpha$ :	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.
$\lambda$ :	Longueur d'onde.
$h\nu$ :	Energie photonique.
$c$ :	Vitesse de la lumière.
$V_e$ :	Vitesse d'électron.
$E_g$ :	Energie du gap optique.
$E_{00}$ :	Energie d'Urbach (le désordre).

ك.

# Abréviations

<b>TCO :</b>	Oxydes transparents conducteurs (en anglais : <b>T</b> ransparent <b>C</b> onductive <b>O</b> xide)
<b>CM :</b>	Couche mince.
<b>SnO<sub>2</sub> :</b>	Le dioxyde d'étain.
<b>PVD:</b>	Dépôt physique en phase vapeur (en anglais : Physical Vapor Deposition).
<b>DC:</b>	Courant direct.
<b>RF:</b>	Radiofréquence.
<b>CVD:</b>	Dépôt chimique en phase vapeur (en anglais : Chemical Vapor Deposition).
<b>PECVD:</b>	Dépôt chimique plasma amélioré en phase vapeur (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).
<b>MOCVD:</b>	Dépôt chimique métal-organique en phase vapeur (en anglais : Metal-Organical Chemical Vapor Deposition).
<b>CSD:</b>	Dépôt chimique en phase liquide (en anglais : Chemical Solution Deposition).
<b>BC:</b>	Bande de conduction.
<b>BV:</b>	Bande de valence.
<b>Sol-Gel :</b>	Solution-Gélification.
<b>UV :</b>	Ultra-Violet.
<b>Vis:</b>	Visible.



# Introduction

## Générale



## Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (en anglais Transparent Conductive Oxides TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriétés, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque, micro électrique, optoélectronique, détecteur à gaz... etc, le dioxyde d'étain ( $SnO_2$ ) est l'un de ces oxydes. Il est un semi-conducteur de type n possède une large bande interdite de 3,6 à 4,2 eV. C'est Fréquemment utilisé pour les électrodes, les piles au lithium, vitrage à isolation thermique, détection de gaz, les applications photo-catalytiques.

Il y a plusieurs méthodes d'élaboration telles que : spray pyrolyse, sol-gel, évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, ablation laser ...etc, utilisés pour déposer des films minces d'oxyde d'étain. Parmi ces différentes méthodes, notre choix s'est porté sur la méthode **spray pyrolyse**, qu'est un procédé de dépôt par voie liquide qui permet d'obtenir des dépôts homogènes, et nous utilisons ce procédé à cause de ses avantages, qui seront mentionnés plus tard.

L'objectif de ce mémoire est l'étude de l'effet de la température de substrat sur les propriétés optiques 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).

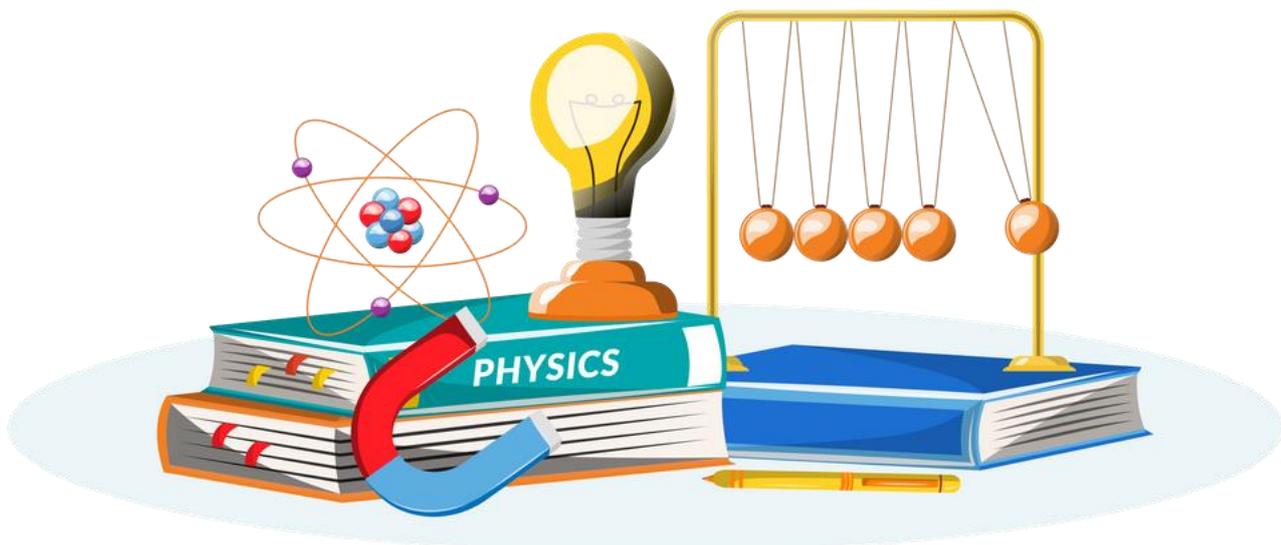
La méthode de caractérisation utilisé dans ce travail pour étudier les propriétés optiques des couches minces de  $SnO_2$  est la spectroscopie UV-Visible décrits dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté et discuté les résultats obtenus, tels que l'évolution de la transmission, le gap optique et le désordre en fonction de la température de substrat.



# Chapitre I :

# Etude Bibliographique

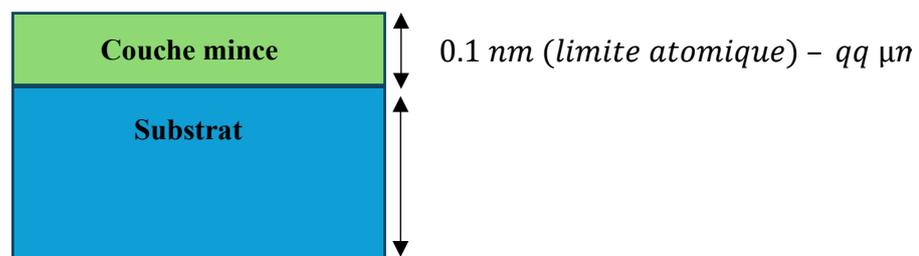


Dans ce chapitre nous rappelons les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude, nous commençons par une présentation de définition, les étapes de formation et les méthodes d'élaboration des couches minces qui sera suivies d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs TCO, ainsi nous rappelons les propriétés et les applications d'oxyde d'étain  $SnO_2$ .

## I.1. Généralités sur les couches minces

### I.1.1. Définition des couches minces

Par simple définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions a été réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en (nm). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].



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

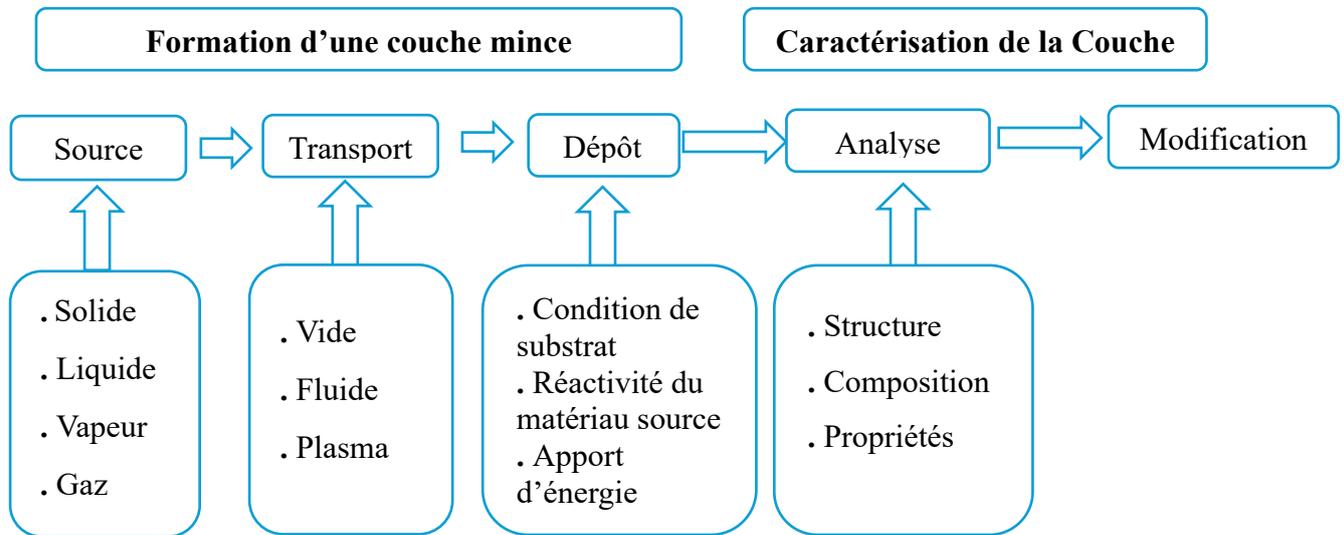
### I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [3] :

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

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

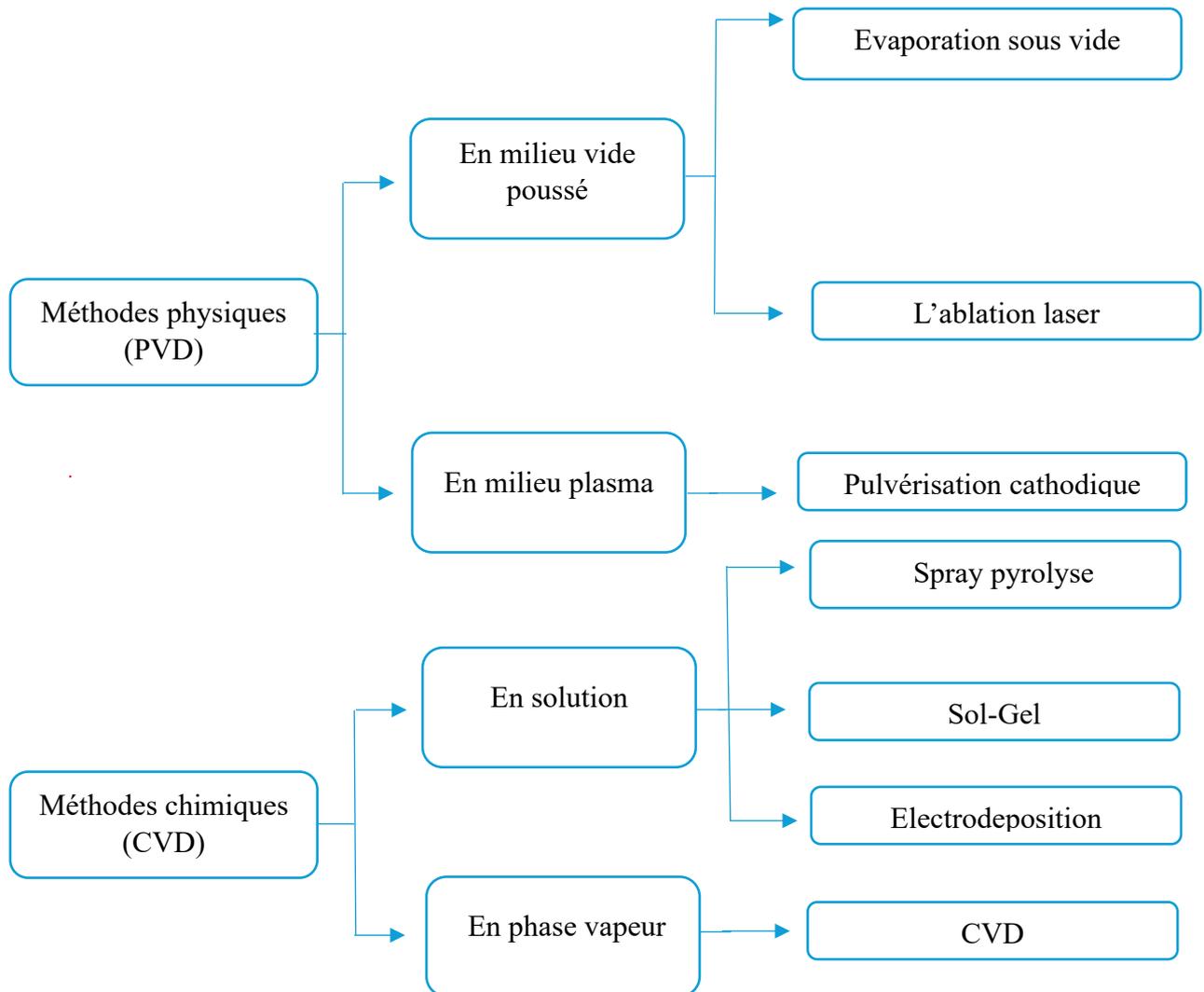
entrant dans l'élaboration des couches minces.



**Figure I.2 :** schéma des étapes de procédé de fabrication des couches minces.

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

Il existe plusieurs techniques de dépôt des couches minces qui font partie des méthodes physiques ou (méthodes physiques en phase vapeur (PVD)), et méthodes chimiques ou (méthodes chimiques en phase vapeur (CVD)) [4]. Les méthodes physiques sont utilisées en deux types de dépôt : en milieu vide poussé et en milieu plasma. Les méthodes chimiques sont utilisées dans deux types de dépôt : en solution et en phase vapeur.



*Figure I.3 : Méthodes générales d'élaboration des couches minces.*

### I.1.3.1. Méthodes physiques :

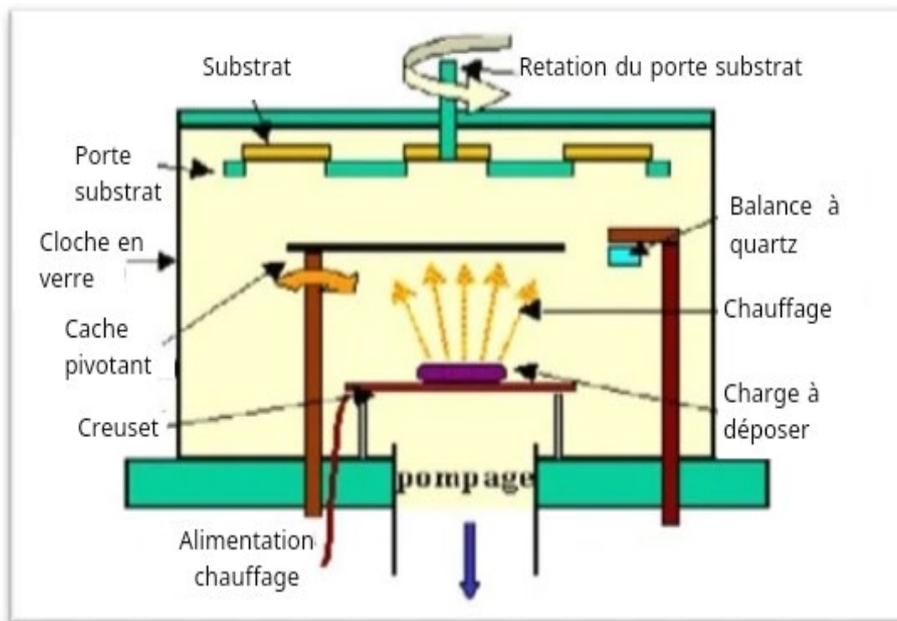
Les méthodes physiques (PVD) sont généralement : l'évaporation sous vide, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes (DC (courant direct), RF (radio fréquence) et RF Magnétron).

#### A. L'évaporation sous vide :

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer l'énergie vibratoire des atomes constituant le matériau dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation, la phase vapeur se condense sur le substrat. Ceci conduit à la formation d'une couche mince (figure I.4). Pour éviter tous les risques de contamination, cette technique nécessite un vide poussé [5], contient plusieurs types :

- ✓ Le chauffage par effet joule

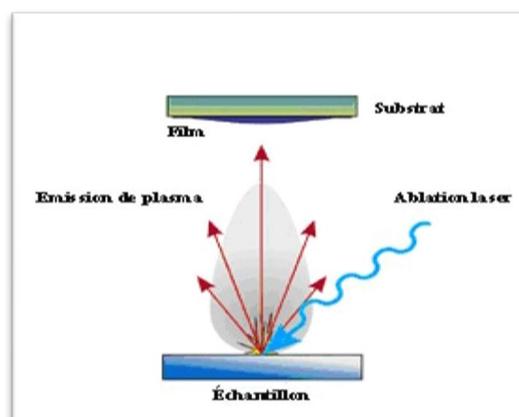
- ✓ Le chauffage par faisceau d'électrons
- ✓ Epitaxie par jet moléculaire



*Figure I.4 : schéma de la méthode de dépôt par évaporation sous vide laser [6].*

### B. Ablation laser :

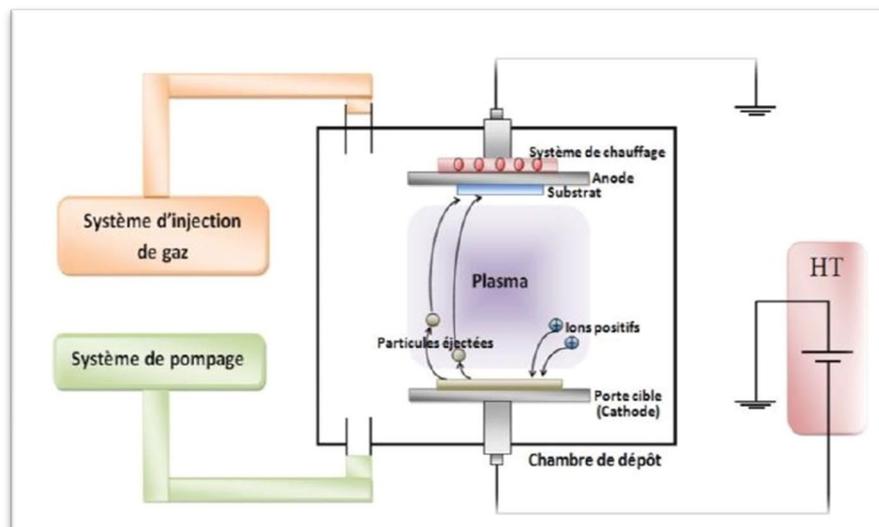
Pour le principe, on utilise un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat (figure I.5). Ce faisceau est focalisé sur le matériau à déposer dans le but de le vaporiser. Le laser pulse vient bombarder la cible, lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face [7].



*Figure I.5: Schéma de la méthode de dépôt par Ablation laser [8].*

### C. Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement  $Ar^+$ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant  $10^{-6}$  Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement liée à la masse qui porte le substrat à recouvrir (figure I.6). Les ions d'argon ( $Ar$ ) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leurs impacts à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat [9].



*Figure I.6:* schéma de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique [5].

#### I.1.3.2. Méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques consistent à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, qui permet de réaliser des dépôts solides sur un substrat chauffé résultant d'une réaction chimique, à partir de ces précurseurs.

##### A. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur est une méthode très utilisée, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il permet d'obtenir des croissances rapides pour des coûts moindres. Toutefois, la pureté des couches est également moindre, selon l'équipement utilisé, des problèmes d'homogénéité des couches sont possibles. Cette méthode de dépôt repose sur la réaction chimique entre espèces en phase gazeuse à la surface d'un substrat porté à haute température.

---

Les films se déposent sur les surfaces du substrat chauffé pour donner les films souhaités et la morphologie ciblée. Le dépôt de couches minces implique souvent des réactions chimiques hétérogènes qui se produisent sur à proximité de la surface du substrat [10]. D'une manière générale, l'équipement nécessaire à cette technique de dépôt se compose des éléments suivants [3] :

- ✓ Système d'introduction des précurseurs (débitmètre).
- ✓ Une chambre de réaction où est réalisé le dépôt.
- ✓ Un système fournissant l'énergie d'activation nécessaire à la réaction et au chauffage du substrat.
- ✓ Un système de mélange et de distribution de gaz spécifiques du dépôt à réaliser.
- ✓ Un système permettant d'évacuer les gaz rejetés par la réaction (pompe à vide).

Il existe plusieurs types de techniques CVD dont on peut citer :

- ✓ La PECVD (plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).
- ✓ La MOCVD (Metal-Organical Chemical Vapor Deposition).

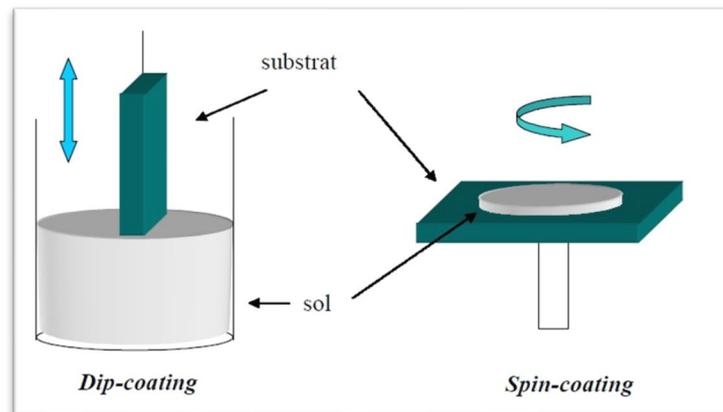
## **B. Dépôt chimique en solution :**

### ➤ **Procédé Sol-Gel :**

Le principe de base du procédé Sol-Gel (correspondant à l'abréviation de « solution gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [11]. Les techniques de *dip-coating* et de *spin-coating* sont les techniques les plus connues et les plus utilisées. Pour le *dip-coating*, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/mn) d'un substrat immergé préalablement dans le « sol ». Le procédé de *spin-coating* consiste à étaler le « sol » par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute) [3]. La Figure I.7 représente ces deux techniques.

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

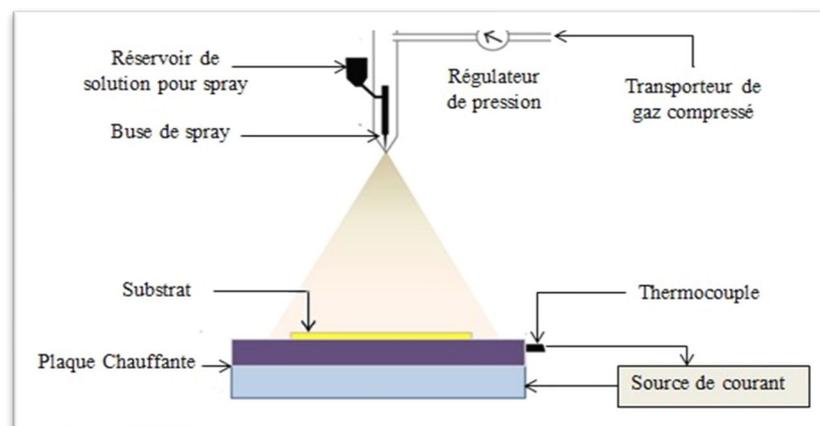
**Le Dip-coating ou trempé :** moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.



**Figure I.7:** Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating [12].

➤ **Procédé Spray Pyrolyse :**

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissoute dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. [13].



**Figure I.8 :** Schéma du dispositif spray pyrolyse [14].

### 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 [15] :

- ✓ 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 [3] :

- ✓ 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 [16].

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

### I.2.1. Définition d'un matériau TCO :

Les TCO (les oxyde transparent conducteurs), qui a été découvert au début du XXe siècle par le scientifique (Karel Baedeker) en 1907, lorsqu'il a formé une fine couche d'oxyde de Cadmium  $CdO$ , ce sont des semi-conducteurs composés de métal combiné avec de l'oxygène, c'est-à-dire qu'il s'agit d'oxydes semi-conducteurs tels que l'oxyde de cuivre  $CuO$ , l'oxyde de nickel  $NiO$ , l'oxyde de zinc  $ZnO$  l'oxyde d'étain  $SnO_2$ . Les matériaux solides sont généralement classés en fonction de leur conductivité électrique en trois catégories :

(conducteurs, semi-conducteurs et isolants) [17]. Les oxydes conducteurs transparents ont un large intervalle d'énergie par rapport aux autres semiconducteurs, qui se caractérisent par une transparence élevée aux longueurs d'onde visibles ( $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ ) [18], sa conductivité électrique est proche de celle des métaux.

Par définition, un oxyde transparent conducteur est un matériau qui combine à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible [19]. Généralement, Il est bien connu qu'une haute transparence optique (gap optique large) est incompatible avec une conduction électrique élevée. C'est dans ce sens que les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux importants [20].

### I.2.2. Critère de choix des oxydes transparents conducteurs :

Les critères les plus importants pour les 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  $\alpha$ , et une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO [21], il est donné par l'équation :

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = 1[R_s \ln(T + R)]^{-1} \dots \dots \dots (I.1)$$

Où :  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): est la conductivité électrique,  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): est le coefficient d'absorption.

$R_s$  ( $\Omega/\square$ ): La résistance carrée, T (%): la transmission totale dans le visible.

### I.2.3. Les propriétés des TCO :

En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes : haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité. Les propriétés d'un coût total de possession ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi sur la méthode utilisée pour sa préparation.

#### A. Les propriétés électriques :

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 Ces propriétés électriques sont décrites par celles de :

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

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre (3 – 4.2) eV [22] comme le montre le tableau I.1. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

**Tableau.I.1 :** Largeurs des bandes interdites de quelques TCO [23-24-25].

TCO	Gap (eV)
<b>SnO<sub>2</sub></b>	[3.6-4.2]
<b>ZnO</b>	[3.25-3.40]
<b>ITO</b>	[3 -4.2]

➤ **Conductivité électrique :**

La physique des semi-conducteurs gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est le produit de la densité de porteurs de charges  $n_v$  en  $cm^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $e$  ; voir la formule (I.4). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en ( $\Omega.cm$ ) [26] :

$$\sigma = e\mu n_v = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots (I.2).$$

➤ **Mobilité :**

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité [27].

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{el}{m^*V_F} \dots\dots\dots (I.3).$$

Où  $l$  : le libre parcours moyen et  $V_F$  : la vitesse de l'électron.

**B. Les propriétés optiques :**

➤ **Facteur de transmission T :**

La transmittance est définie comme le rapport entre l'intensité du rayonnement transmissif  $I_T$  à travers la substance et l'intensité initiale du rayonnement incident  $I_0$  sur le matériau.

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100 \dots \dots \dots (I.4).$$

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

**Tableau.I.2 :** La transmittance de quelques TCO [28-31].

TCO	T (%) (400-800 nm)
<b>CdO</b>	78
<b>ZnO</b>	80
<b>NiO</b>	40-88
<b>TiO<sub>2</sub></b>	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  $I_R$  et l'intensité de la lumière incidente  $I_0$ , et est donné par la relation :

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \dots \dots \dots (I.5).$$

➤ **Facteur d'absorption A :**

Il est défini comme le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée  $I_A$  par un matériau donné par rapport à l'intensité de la lumière entrante  $I_0$ , et est donné par la relation :

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100 \dots \dots \dots (I.6).$$

➤ **Indice de réfraction n :**

L'indice de réfraction est obtenu par les données de réflectance [32] :

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \dots \dots \dots (I.7).$$

➤ **Coefficient d'extinction K :**

La partie imaginaire ou avec perte de l'indice de réfraction est appelée coefficient d'extinction ( $k$ ) proportionnel au coefficient d'absorption à travers la longueur d'onde [33] :

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

Où  $\lambda$  : Longueur d'onde (cm).  $\alpha$ : Coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ )

### I.3. L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) :

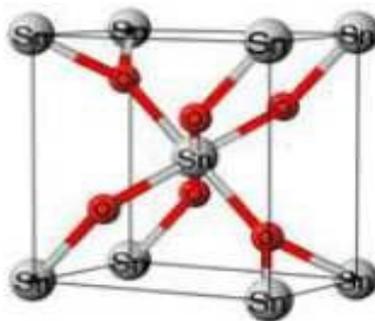
#### I.3.1. Définition du $\text{SnO}_2$

Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) 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 (l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [34]. 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  $7,3 \text{ g/cm}^3$ . L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à  $1620 \text{ }^\circ\text{C}$  [35]. De plus,  $\text{SnO}_2$  est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [36].

#### I.3.2. Propriétés du $\text{SnO}_2$

##### I.3.2.1. Propriétés structurales :

Le dioxyde d'étain (sous forme cassitérite) cristallise avec une structure tétragone de type rutile (figure I.9), les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : ( $a=b=0.4737 \text{ nm}$  et  $c=0.3186 \text{ nm}$ ) et contient six atomes (deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène). Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle [37]. Polymorphisme de  $\text{SnO}_2$  en fonction de la pression, subit des changements de phases à des pressions élevées à partir de différentes observations expérimentales [38].



*Figure I.9 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) [39].*

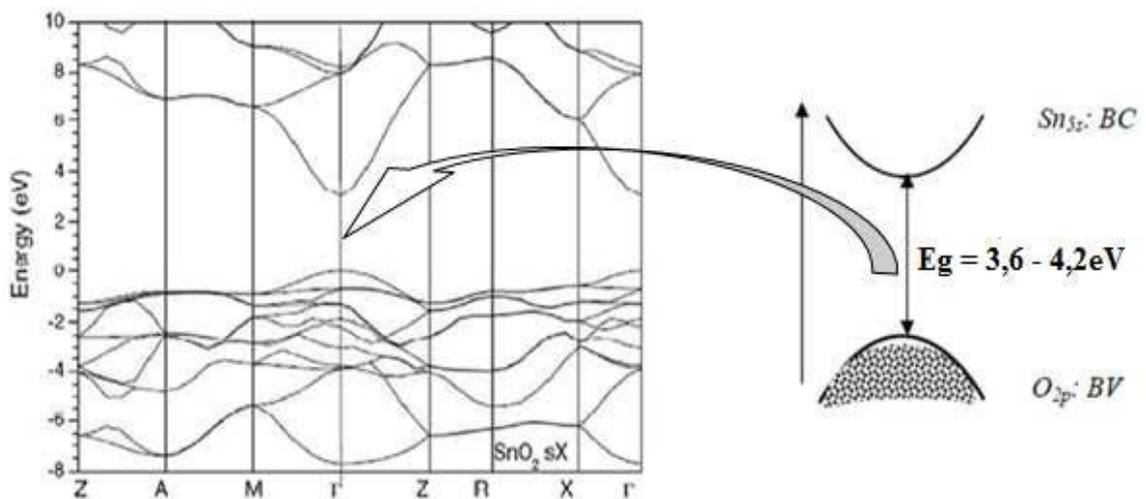
### I.3.2.2. Différentes phases de $SnO_2$ :

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stœchiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que  $SnO_2$  et  $Sn_3O_4$ . La phase  $SnO$  apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C. Cette phase se décompose en  $SnO_2$  et  $Sn$  à une température de recuit de 450°C. Ceci montre qu'un recuit des films à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie  $SnO_2$ . La phase  $Sn_3O_4$  apparaît lors d'un traitement thermique à 600°C pendant 5 minutes et se transforme en  $SnO_2$  après un recuit à 600°C pendant une durée d'une heure [40].

### I.3.2.3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques du  $SnO_2$  dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E = h\nu = hc/\lambda$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap optique) [41]. Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1eV. Donc sous la forme de couche mince, le  $SnO_2$  d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [42].

L'oxyde d'étain contient une absorption élevée dans le domaine ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine infrarouge. Cependant, les films minces d'oxyde d'étain présentent une forte transition dans la gamme du spectre visible.

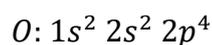


**Figure I.10 :** Représentation de la structure de bande de l'oxyde d'étain [43].

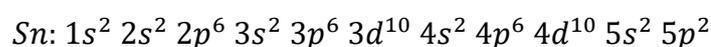
### I.3.2.3. Structure électronique :

Sous sa forme stœchiométrique,  $\text{SnO}_2$  est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de 3,6 – 4,2 eV [44-45]. La structure de bandes est caractérisée par :

- ✓ Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène ( $\text{O}_{2p}$ ).



- ✓ Bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement  $\text{Sn}5s$ ,  $\text{Sn}5p$ ), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas

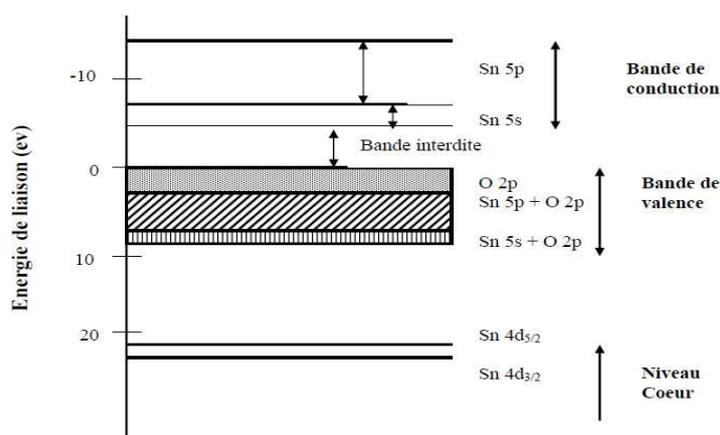


Sur le diagramme correspondant au  $\text{SnO}_2$  (Figure I.12), on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le cristal. Le plus haut niveau de la bande de valence est un état p de l'oxygène et le plus bas niveau de la bande de conduction est un état s de l'étain [46].

Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons

libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain  $Sn^{4+}$ . Ils deviennent alors  $Sn^{2+}$  et se comportent comme des donneurs d'électrons [47].

Dans la gamme de température 200-1350°C, Mizusaki et al. ont mis en évidence l'existence dans  $SnO_2$  d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité de lacunes, définie par  $x$  dans  $SnO_{2-x}$ , dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}\%$  at. [38].



**Figure I.11** : Diagramme des niveaux d'énergie du  $SnO_2$  [38].

#### I.3.2.4. Propriétés physico-chimiques :

Nous avons regroupé les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain, dans le tableau suivant [48] :

**Tableau 1.3**: Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain

Masse moléculaire	$150,70 \text{ g.mol}^{-1}$
Densité spécifique	6,915
Point de Fusion	$1630^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$2330^\circ\text{C}$
Température de Debye	$760^\circ\text{C}$
Résistivité à l'état pur	$3.108 \Omega.cm$
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	$6,915 \text{ g.cm}^{-3}$

---

### I.3.4. Application de $SnO_2$ :

#### I.3.4.1. Détection de gaz :

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables ( $CH_4, H_2$ ) ou toxiques ( $CO, H_2S$ ). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi, son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. En outre, le dopage de  $SnO_2$  par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité, l'addition de palladium améliore la détection de  $CH_4$  à 400-450 °C et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que ( $CrOX/SnO_2$ ) pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [49].

#### I.3.4.2. Vitrage a isolation thermique :

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence, mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge, soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [50]. La principale fonction des vitrages isolants est d'apporter une meilleure isolation thermique que celle des vitrages simples. Ils sont constitués d'autres composants verriers séparés par une barrière d'étanchéité (figures I.12).

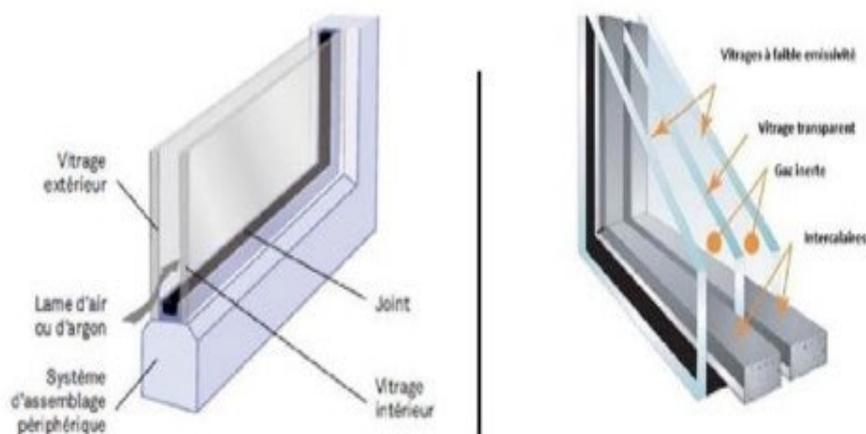


Figure I.12 : Double et triple vitrage [50].

### I.3.4.3. Electrodes :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme une anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique ( $Na_2SO_4 - 0.5 N$ ), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en très faible quantité et sont plus rapidement détruits [51].

### I.3.4.4. Les applications photo-catalytiques :

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable. Les systèmes à base de  $SnO_2$  peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'Am oxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de Co à des températures inférieures à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  [52]. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse. Teraoka et coll, ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  en

---

présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur  $SnO_2$  est actif dans des réactions de Nox par  $CO$  en présence d' $O_2$  à  $180\text{ }^\circ C$ .

#### **I.3.4.5. Piles au lithium :**

Le développement de nouvelles générations de batteries lithium-ion, notamment pour véhicules électriques, reste plus que jamais au cœur des priorités de recherches académiques et industrielles. Pour la fabrication des batteries à accumulation, le lithium est utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles batteries, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode qui est composée de carbone sous forme graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des batteries, les recherches ont abouti à l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain. Ce matériau  $SnO_2$  présente des performances remarquables une capacité élevée à stocker de l'énergie, rendement proche de 100% et très bonne tenue lors des cycles de charge/décharge [53].

# Chapitre II : Procédures

## Expérimentales



Dans ce chapitre nous allons présenter la technique de spray pyrolyse qui a été utilisée pour déposer nos couches minces de  $SnO_2$ , et cette technique a été choisie en raison de son attractivité et sa simplicité pour le dépôt des films avec une bonne qualité et sur une large surface. Après nous allons exposer les étapes principales suivies dans notre travail pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain à différentes températures de substrat, et nous parlons aussi sur la méthode de la spectrophotométrie UV-Vis qui est utilisée pour l'étude des propriétés optiques de nos couches minces.

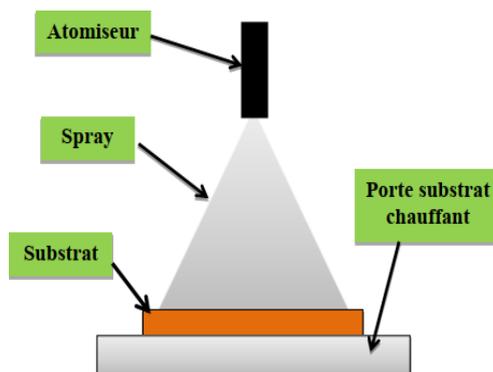
## II.1. Spray pyrolyse :

Le terme spray pyrolyse se compose de deux mots qui sont « spray » et « pyrolyse » le premier c'est un mot anglais qui exprime le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. Le deuxième vient de pyrolytique qui indique le chauffage de substrat. Le processus peut être décrit simplement comme convertissant des gouttelettes liquides micro-sasées de précurseur ou de mélange précurseur en particules solides à travers le chauffage [54].

### II.1.1. Principe général :

Cette technique de dépôt repose sur le fait qu'une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé (figure II.1). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr. En pratique, la pyrolyse de pulvérisation implique plusieurs étapes [55] :

- ✓ Générer des gouttelettes micro-sasées de précurseur liquide ou de la solution de précurseur.
- ✓ Evaporation du solvant.
- ✓ Condensation de soluté.
- ✓ Décomposition et réaction de soluté.
- ✓ Frittage de particules solides.



*Figure II.1: Schéma du dispositif spray pyrolyse [56].*

### II.1.2. Solutions de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on utilise des matériaux habituellement peu coûteux tels que : les nitrates, les chlorures et les sulfates et encore les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [57].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [58-59]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

### II.1.3. Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [60]. Concernant l'atomeur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation [61].

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

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (350-550°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette

évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [62-63].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exigent des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés [64].

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

L'importance de cette technique de dépôt est à cause de leurs avantages [65] tels que :

- ✓ 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. Procédure Expérimentale :

### II.2.1. Choix du substrat de dépôt :

On utilise des substrats en verre de surface environ de  $(2.5 \times 4)cm^2$  et l'épaisseur égale à 1mm, découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. Ce sont les substrats que nous avons utilisés pour les essais préliminaires et pour la transmittance optique. Ils sont de faible cout et caractérisées par un indice de réfraction égal à 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm. Le choix de verre comme substrat est à d'autres 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 ( $\sim 20^\circ C$ ) 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  $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{SnO}_2} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [66].



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

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

### II.2.3. Préparation des solutions :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la température sur les propriétés optiques des films minces d'oxyde d'étain déposés par la méthode spray pyrolyse. Pour cela, nous avons utilisé le Chlorure d'étain dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme précurseur de l'étain, avec une masse de (1g) dissous dans le méthanol (44ml) pour avoir une solution de départ d'une concentration molaire égal à (0,1mol/l). La solution de mélange a été agitée à une température

fixée à 50°C pendant deux heures pour obtenir une solution homogène et transparente. Le tableau II.1 présent les différentes propriétés physico-chimiques du Chlorure d'étain dihydraté.

**Tableau II.1 :** Propriétés physico-chimique du Chlorure d'étain dihydraté

Nom	Chlorure d'étain di hydraté
Synonymes	Chlorure Stanneux, dichlorure d'étain, sel d'étain
Apparence	Solide Cristallin blanc, inodore
Formule moléculaire	( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ )
Masse Volumique	2.71 (g/cm <sup>3</sup> )
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



**Figure II.3:** Image de Chlorure d'étain dihydraté utilisé

#### 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 le volume pulvérisé à 5ml, la distance (bec – substrat) à 20 cm, la concentration (0.1mol/L), et changé à chaque fois la température de substrat de [350, 400, 450, 500 et 550 °C].

Tableau II.2 : Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces de  $\text{SnO}_2$ 

Volume pulvérisé (ml)	05.
Distance bec – substrat (cm)	20.
concentration (mol/L)	0.1.
Température de substrat (°C)	350, 400, 450, 500 et 550.

### II.2.5. Dépôt des couches minces de $\text{SnO}_2$ :

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  $350^\circ\text{C}$ .
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  $\text{SnO}_2$  se forme à la surface du substrat.
3. En fin on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus de porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons. Nous répétons le processus de dépôt, en changeant la température de substrat à chaque fois ( $400, 450, 500, \text{ et } 550^\circ\text{C}$ ). Ces étapes sont résumées dans la figure II.4

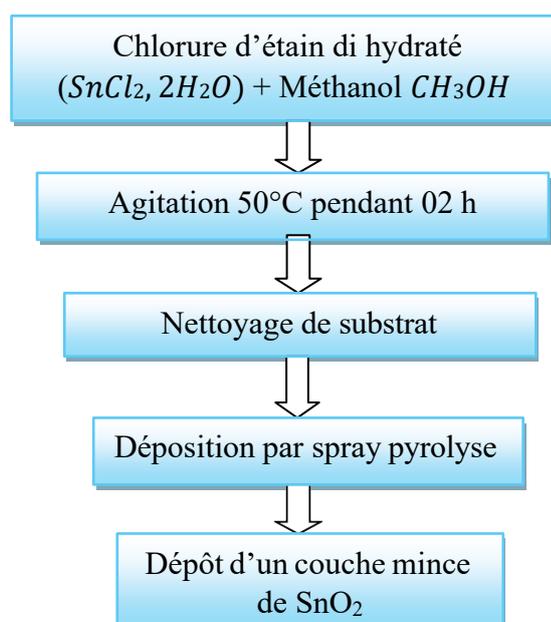
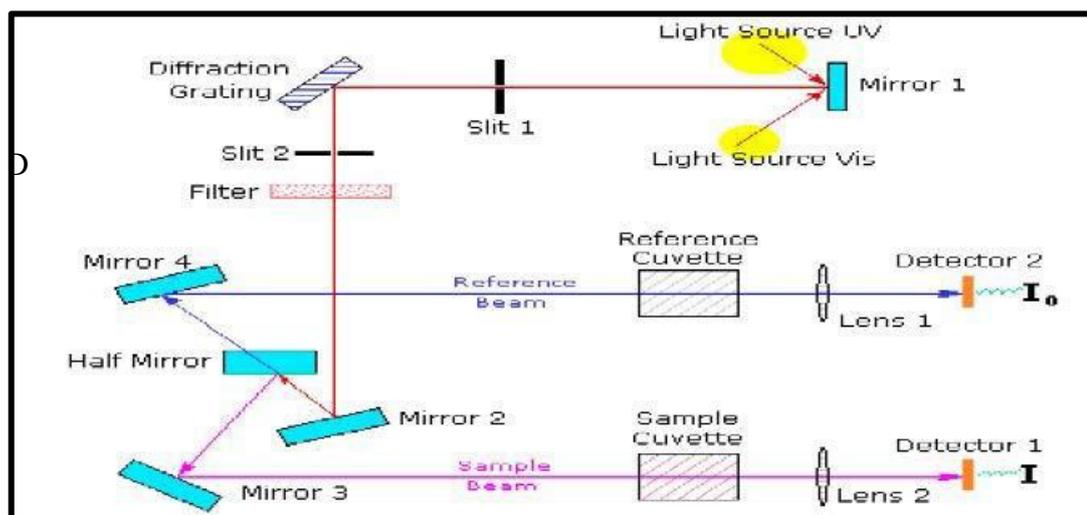


Figure II.4: Protocol suivi pour déposer une couche mince de  $\text{SnO}_2$  par spray pyrolyse.

### II.3. La spectroscopie UV-Vis :

Le but de ce travail, après l'étude de la méthode de dépôt 'spray pyrolyse', et les conditions d'élaboration, est l'obtention d'une couche mince d'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) qui est connu par son gap directe et large. Il est aussi de type n avec une transmittance optique élevée dans le domaine visible. Afin de confirmer ces propriétés intéressantes nous avons utilisé la technique de la spectroscopie UV-Vis.

Cette technique d'analyse est une méthode simple (ne demande pas de préparation de l'échantillon), rapide et non destructive repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-800 nm). Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un (ou plusieurs électrons), absorbe (ent) cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [38].

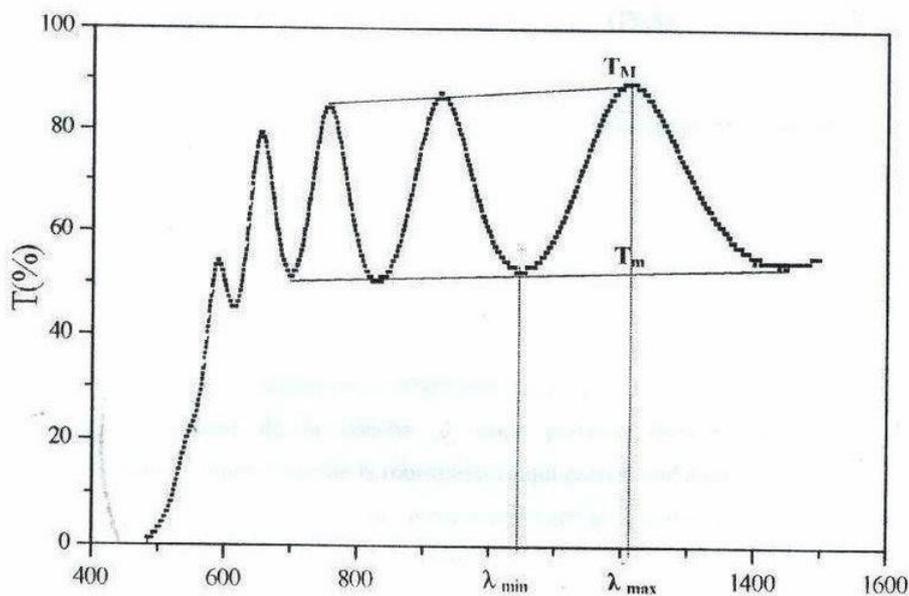


**Figure II.5:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [38].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de type **UV-730 PC-Jasco** dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.7. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage spectral entre 300 nm et 1200 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel **UVPC**. Alors, on arrive à enregistrer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV- visible. L'exploitation de ces courbes permet de déterminer : la transmittance ( $T \%$ ), l'épaisseur de la couche, le gap optique  $E_g$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$  et l'énergie d'Urbach (Désordre).

**II.3.1. Mesure de l'épaisseur des couches minces :**

Si on est dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse de l'autre part, des réflexions multiples de la lumière vont se présenter entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes des deux maxima consécutifs, et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  .Les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux, Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.6 [67].



*Figure II.6: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [68].*

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [69] :

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

Les indices de réfractons  $n_1$  et  $n_2$  de la couche correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés par la relation :

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

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

$$N_{1,2} = \frac{2S(T_M - T_m)}{T_M T_m} + (S^2 + 1) \dots\dots\dots (II.3).$$

### II.3.2. Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement [70] ; la loi de Beer :

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

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \text{ et } \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \dots \dots \dots (II.5).$$

Où  $d$  est l'épaisseur de la couche à analyser,  $T$  est la transmittance et  $k$  est le coefficient d'extinction.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1 - T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait, une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes [71].

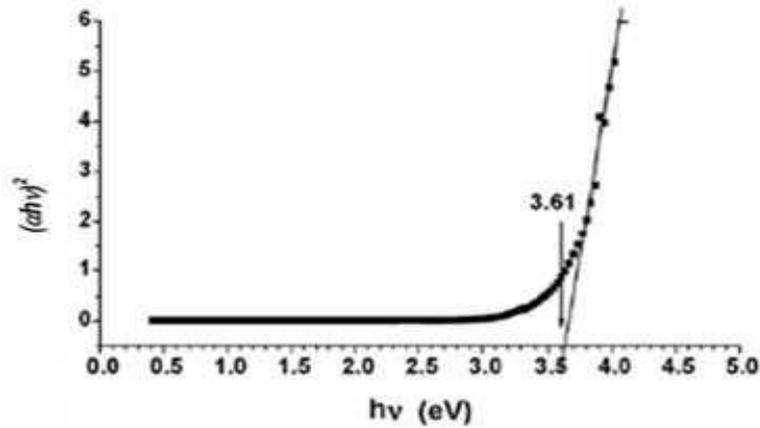
### II.3.3. Détermination du gap optique :

La détermination du gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc, où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par [72] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \dots \dots \dots (II.6).$$

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

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E = h\nu$  et on extrapole la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), ce qui permet d'obtenir la valeur de  $E_g$  (Figure II.7) [73].



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

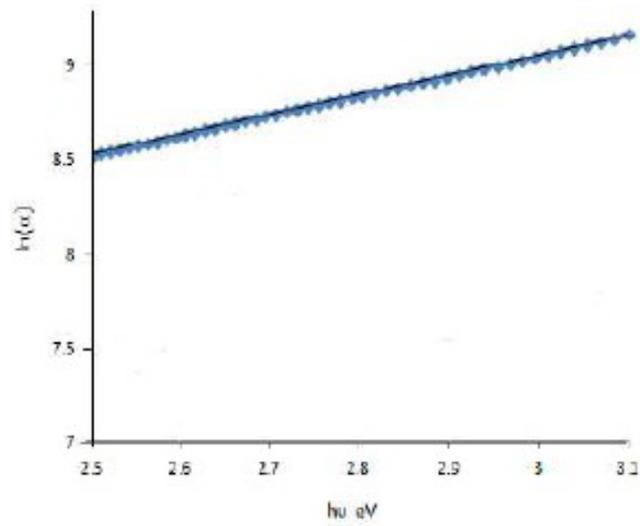
**II.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre) :**

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [38]

: 
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (II.7).$$

Par conséquent, la valeur du paramètre  $E_{00}$  est déterminée à partir du traçage de «  $\ln \alpha$  » en fonction de  $hv$  (figure II.8).

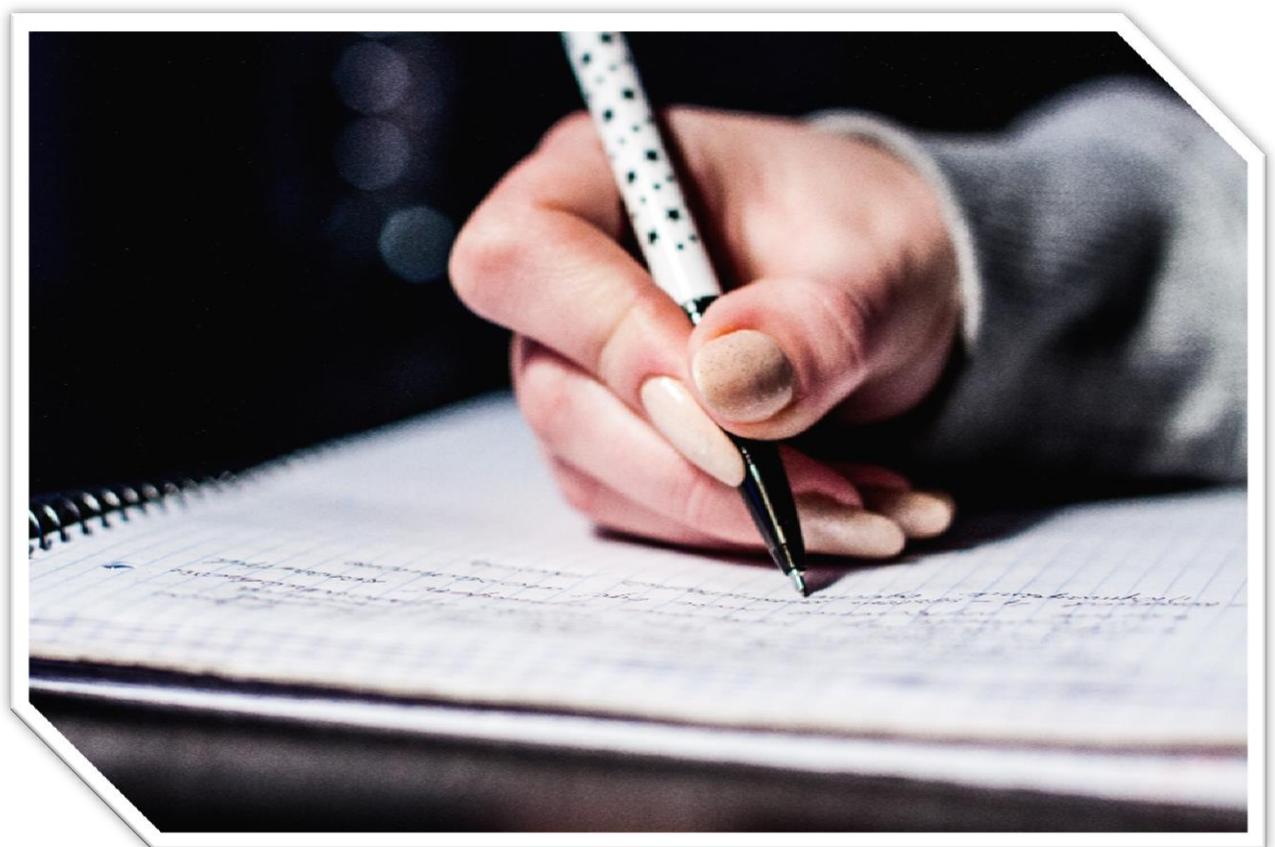
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \dots\dots\dots (II.8).$$



*Figure II.8: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .*

# Chapitre III :

## Résultats et Discussions



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. Nous allons discuter les résultats expérimentaux de l'effet de la température de substrat sur les propriétés optiques des couches élaborées.

### III.1. Variation d'épaisseur :

La mesure de l'épaisseur des couches minces est exploitée pour déterminer plusieurs constantes nécessaires telles que : le coefficient d'absorption, gap optique..., il est considéré comme l'un des paramètres les plus importants des couches minces et nous avons utilisé le programme Swanepoel pour le calculer. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Les valeurs d'épaisseur des couches minces de SnO<sub>2</sub>

Température de substrat(°C)	350	400	450	500	550
d(nm)	415	414.37	420.39	416.42	418.73

### III.2. Propriétés optiques :

#### III.2.1. Transmittance :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement bien adaptée à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode pour caractériser les propriétés optiques de nos films minces d'oxyde d'étain. Les spectres de transmission des couches minces étudiées sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique  $E_g$ , l'énergie d'Urbach  $E_{00}$ , l'épaisseur...etc.

La figure III.1 montre les spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain, dans la gamme de 300 à 1100 nm. Les spectres sont obtenus en fonction de la température de substrat de [350 à 550 °C]. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

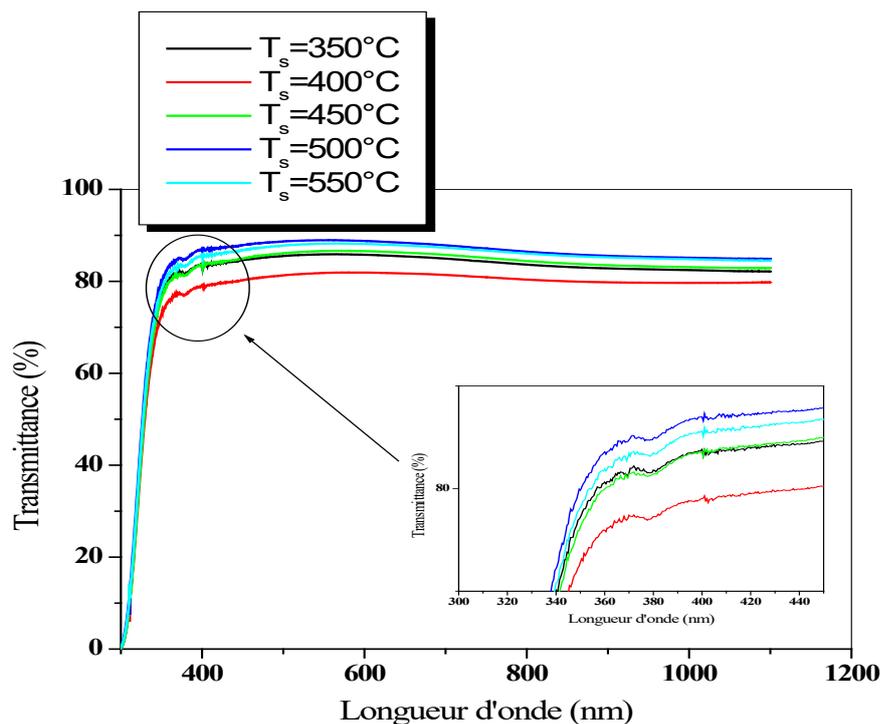
- ✓ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) dans les films. Cette absorption est due à la transition

électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.

- ✓ Une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 75 à 85% Ces valeurs sont comparables à celle trouvées par S. Chacko et al [74]. Elles sont conférées aux couches minces de SnO<sub>2</sub> le caractère de transparence dans le visible.

Selon La figure III.1, on constate que les films minces d'oxyde d'étain sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. On remarque d'une part que la transmittance des couches minces d'oxyde d'étain augmente quand la température de substrat augmente [74 à 87%] dans la gamme (300 à 1100nm).

D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption avec l'augmentation de la température de substrat vers les faibles longueurs d'ondes, ceci est peut-être attribué à la densification du matériau qui se traduit par une diminution de son épaisseur.

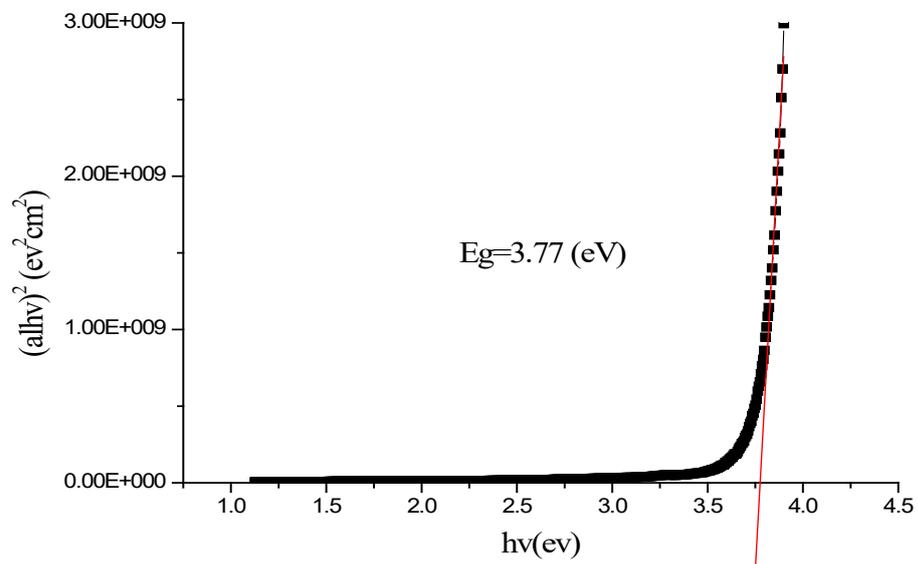


*Figure III.1: spectres de transmission des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de substrat.*

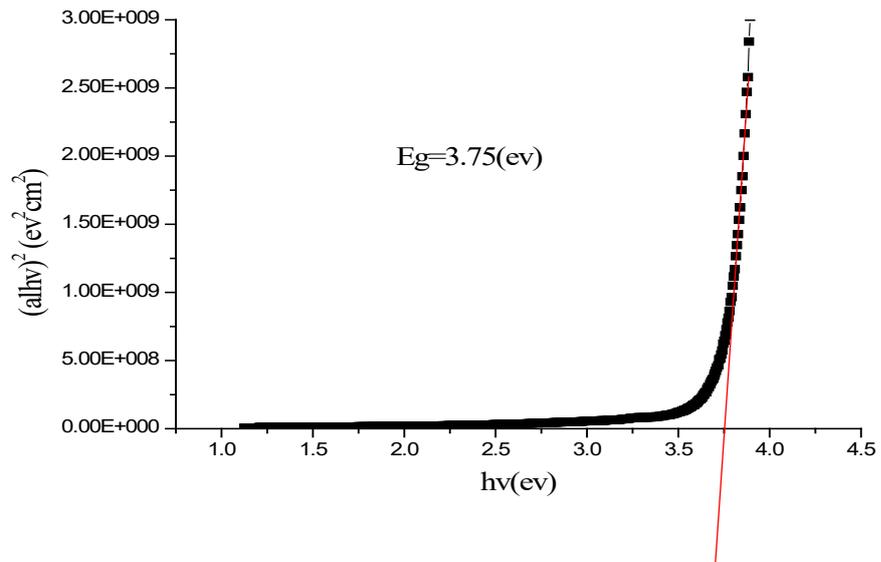
### III.2.2. Gap optique et désordre (énergie d'Urbach) :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de bande interdite des couches minces de SnO<sub>2</sub> a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une

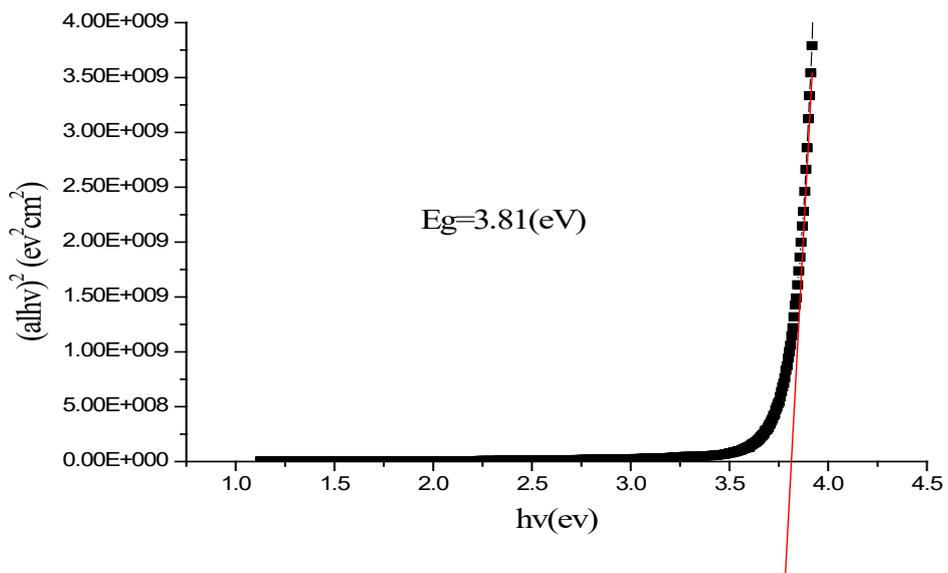
méthode graphique comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. Les figures III.2, III.3, III.4, III.5 et III.6 montrent les graphiques de  $(\alpha hv)^2$  par rapport à  $hv$  pour des films pulvérisés de  $\text{SnO}_2$  déposés à différentes températures des substrats. L'extrapolation de la ligne linéaire du graphique à l'axe  $hv$  pour  $(\alpha hv)^2 = 0$  donne la bande interdite optique. Le tableau III.1 représente les valeurs du gap optique et le désordre obtenus en fonction de température de substrat.



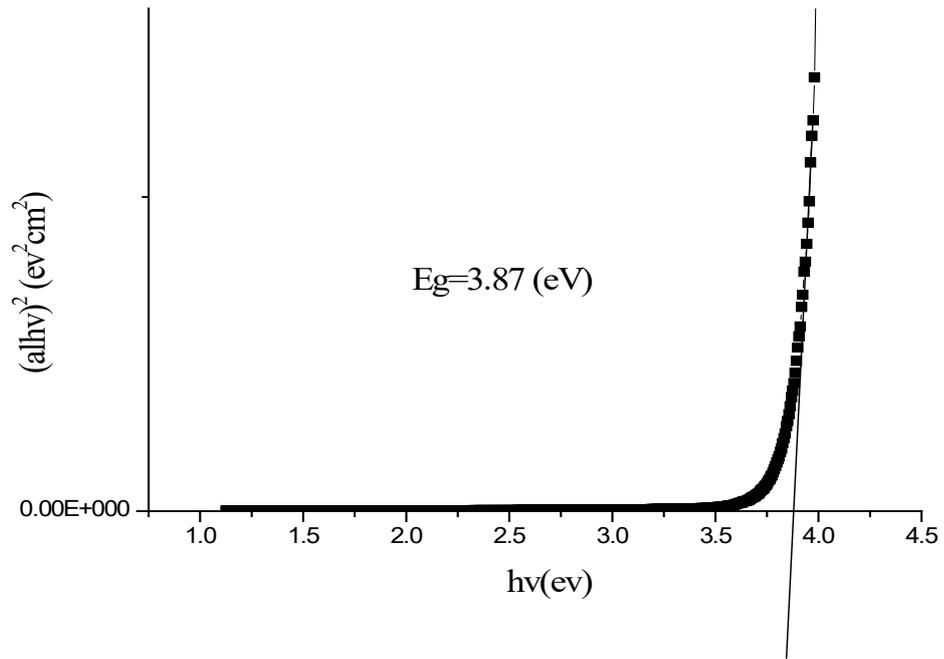
**Figure III.2 :** Détermination du gap optique d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  déposée à  $T_s = 350^\circ\text{C}$ .



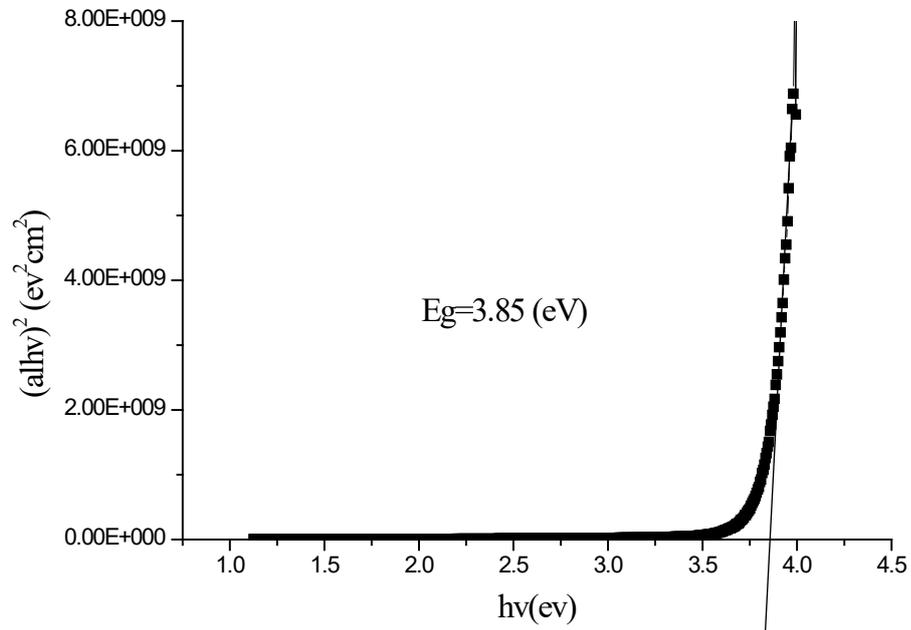
*Figure III.3 : Détermination du gap optique d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  déposée à  $T_s=400^\circ\text{C}$ .*



*Figure III.4 : Détermination du gap optique d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  déposée à  $T_s=450^\circ\text{C}$ .*



**Figure III.5 :** Détermination du gap optique d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  déposée à  $T_s = 500^\circ\text{C}$ .

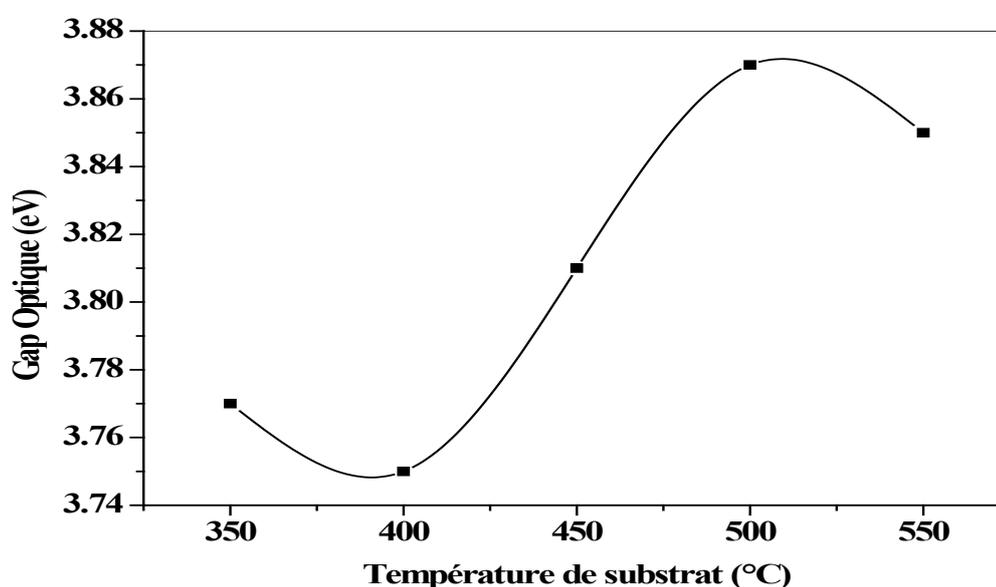


**Figure III.6 :** Détermination du gap optique d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  déposée à  $T_s = 550^\circ\text{C}$ .

**Tableau III.2:** Les valeurs du gap optique  $E_g$  et d'énergie d'Urbach  $E_{00}$  des couches minces de  $\text{SnO}_2$ .

Températures de substrats (°C)	$E_g$ (eV)	$E_{00}$ (meV)
350	3.77	174.66
400	3.75	179.21
450	3.81	178.24
500	3.87	175.87
550	3.85	180.19

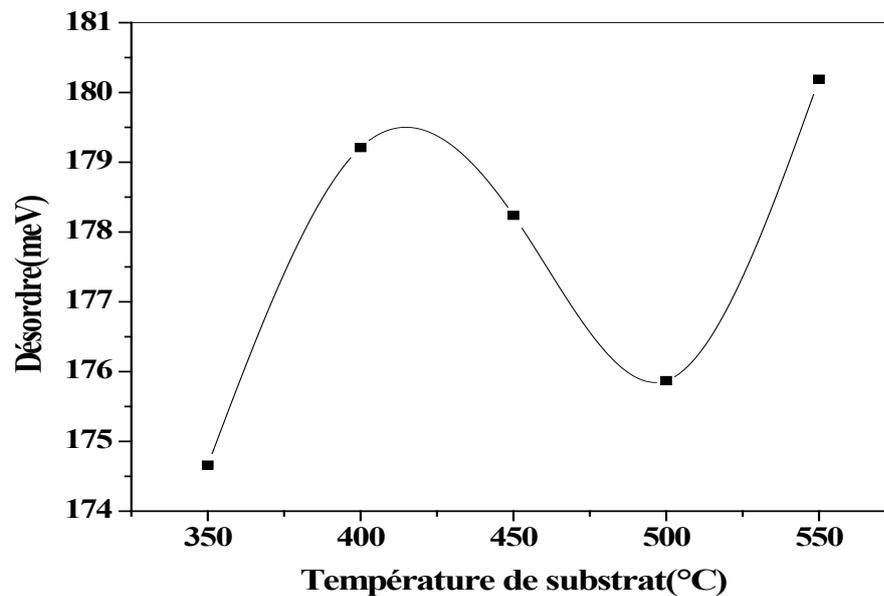
La figure III.7 présente l'évolution du gap optique en fonction de la température de substrat. Comme il est prévisible, le gap optique augmente avec l'augmentation de la température de substrat. Cet élargissement de la bande optique pourrait être lié à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, ce qui entraîne la création de défauts interstitiels de Sn et des lacunes d'oxygène. Ces défauts sont attribués à l'augmentation des porteurs de charges libres, ce qui conduit à une augmentation du gap optique[75].



**Figure III.7 :** Evolution du gap optique en fonction de la température de substrat.

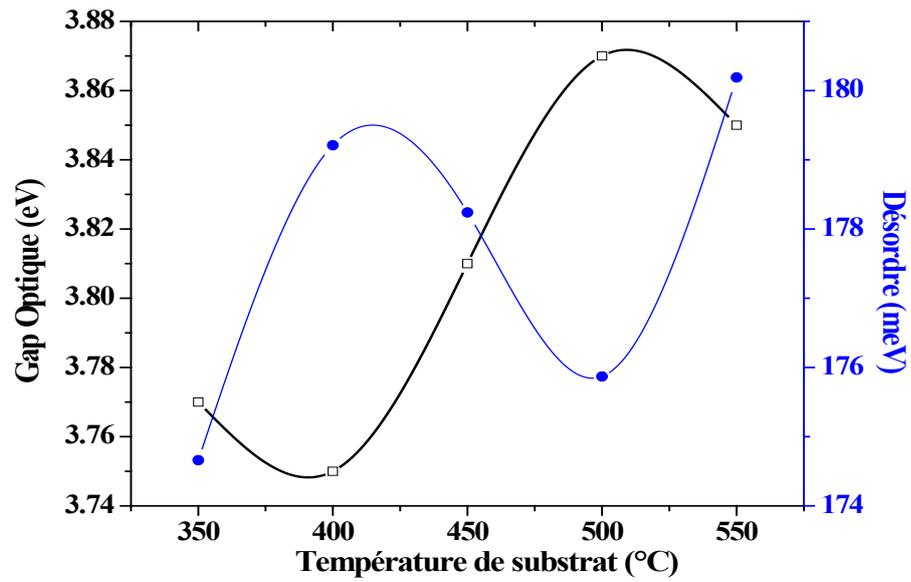
Il apparaît que notre étude a démontré que la méthode de dépôt par spray pyrolyse favorise la croissance du film par décomposition thermique au niveau du substrat. Le matériau qui se formerait renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.8. Nous observons une augmentation puis une réduction du désordre, cette dernière indiquant une meilleure réorganisation de ces films. Il faut noter que, durant la croissance du film, la température du substrat influe sur la mobilité des atomes arrivant en surface. Si la température est élevée ; les atomes arrivant en surface ont suffisamment d'énergie pour se déplacer sur celui-ci et trouver un site favorable. A température élevée, en résulte une meilleure organisation du film. Cela explique les valeurs élevées de  $E_{00}$  [63].



**Figure III.8 :** Variation du désordre en fonction de la température de substrat.

La figure III.9 illustre les évolutions du gap optique et le désordre des films minces de  $\text{SnO}_2$  avec les différentes températures de substrat. On observe que le gap optique et le désordre sont varié d'une façon inverse, quand le gap optique diminue le désordre augmente. Sauf pour les échantillons déposés à (450-500°C) le gap optique augmente avec la diminution de désordre. Ceci peut être expliqué par l'effet de la température de substrat sur la structure cristalline des films minces de  $\text{SnO}_2$ .



**Figure III.9 :** Variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de substrat.

# Conclusion générale



## Conclusion générale

Plusieurs travaux, dans la littérature scientifique, ont porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques en utilisant diverses techniques de déposition. Ces études ont examiné la variation des propriétés des couches minces en fonction de nombreux paramètres et conditions de dépôt, en vue d'applications variées dans les industries de l'électronique et de l'optique. La recherche sur les oxydes métalliques, et en particulier sur l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), est d'une importance capitale en raison de ses multiples applications potentielles, notamment dans les domaines des capteurs de gaz, des piles au lithium, électrodes, vitrage à isolation thermique.

Dans ce contexte, le but de notre travail a été d'étudier l'effet de la température de substrat sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde d'étain. Pour ce faire, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde d'étain en utilisant la méthode de spray pyrolyse. Cette technique consiste à pulvériser une solution précurseur sur un substrat chauffé, où elle se décompose thermiquement pour former le film mince souhaité. Pour notre étude, les substrats de verre ont été chauffés à différentes températures (350, 400, 450, 500 et 550°C), afin d'observer l'influence de cette variable sur les caractéristiques des couches formées. La solution de pulvérisation utilisée contenait du Chlorure d'étain (II) dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) avec une concentration de 0,1 mol/L, dissous dans du méthanol. Ce choix de solvant et de précurseur a été fait en raison de leur efficacité à produire des films de haute qualité par la méthode de spray pyrolyse. Une fois les couches déposées, nous avons procédé à leur caractérisation optique à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Cette technique permet de mesurer la transmittance et d'extraire des informations sur le gap optique des matériaux, ce qui est crucial pour leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques.

Les principaux résultats de notre étude ont révélé que les couches minces de  $\text{SnO}_2$  sont transparentes dans la région visible du spectre, avec des taux de transmittance variant entre 74 % et 87 %. De plus, les valeurs du gap optique des couches élaborées varient entre 3,75 eV et 3,87 eV. Ces résultats sont significatifs car ils indiquent que la transparence et le gap optique des couches peuvent être contrôlés par la température du substrat pendant le dépôt, offrant ainsi la possibilité d'ajuster ces propriétés en fonction des besoins spécifiques des applications envisagées.

En perspective, notre travail va se focaliser sur l'étude de l'effet de la température du substrat sur d'autres propriétés des couches minces de SnO<sub>2</sub>, telles que les propriétés structurales, électriques et morphologiques. Une caractérisation approfondie de la structure cristalline par diffraction des rayons X (XRD), ainsi qu'une analyse de la morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (SEM), seront entreprises pour mieux comprendre l'impact des conditions de dépôt sur la qualité et les performances des films minces. De plus, des mesures de conductivité électrique permettront d'évaluer le potentiel des couches de SnO<sub>2</sub> pour des applications dans les dispositifs électroniques.

En conclusion, notre étude a démontré que la méthode de spray pyrolyse est une technique efficace pour l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain avec des propriétés optiques contrôlables. La température du substrat joue un rôle crucial dans la détermination de ces propriétés, et des investigations futures permettront d'optimiser encore davantage les conditions de dépôt pour améliorer les performances des films dans diverses applications technologiques.

# Références



## Références

- [1] H. Slimi, Thèse de doctorat, Université de Sfax , 2019.
- [2] F. Khelfaoui, Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine, 2014
- [3] L. Herissi, Mémoire de Magister, Centre Universitaire Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2008.
- [4] A. Maach, Thèse de doctorat, Université de Sétif, Sétif, 2021.
- [5] A. Bourezg, Thèse de doctorat, Université Farhat Abbas, Sétif, 2018.
- [6] K. Kamli, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, 2013.
- [7] T. Goudjil, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mamri, Tizi-Ouzou, 2013
- [8] M. Khechba, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2008.
- [9] S. Menakh, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [10] A. Cheikh, Thèse de doctorat, Normandie Université, 2020.
- [11] S. Benramache, Thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider, Biskra, 2012.
- [12] A. Gaddari, Thèse de doctorat, Université de Franche Comté, 2013.
- [13] S. Chelouche, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbass, Sétif, 2012.
- [14] <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/275872/fig2/>.
- [15] R. Bachelet, Thèse de doctorat, Université de doctorat, Université de lunoges(2006).
- [16] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. Lunden, K. Okuyama, J. Mater, Res. 15(3) (2000) 733-743.
- [17] L. Youssef, Mémoire de Magister, Université des sciences et de Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf, 2011.
- [18] N. Boufaa, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2012.
- [19] Peter M. Martin, introduction to surface Engineering and Functionally Engineered Materials, Jhon Wiley & Sons, 2011.
- [20] S. Kasap, P. Capper (Eds), Springer Hand book of Electronic and Photonic Materials, DOI10.1007/978-3-319-48933-9-58.
- [21] F. Ynineb, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [22] J. Singh, R. Kumar, V. Verma, Materials Science in Semi-Conductor Processing, 123,2021,105483.

- 
- [23] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, 68, 2014, 38-47.
- [24] K. Lagh-Menouer, Thèse de doctorat, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou.
- [25] A. Mallick, D. Basak, Progress in Materials Science, 96,2018,86-110.
- [26] L. Bergerot, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [27] J. Garnier, Thèse de Doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, 2009.
- [28] R. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, P. Kahol, 2008, 2414-2418.
- [29] S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua, 125, 2014, 663-666.
- [30] S. Benramache, B. Benhaoua, R. Barir, A. Rahal, A. Benhaoua, 9, 2017, 5.
- [31] H. J. Zhai, L.S. Wang, 129,2007, 3022-3026.
- [32] M. Ramzan, M. Imran, S. Ullah, M. Azhar Khan, G. Naz, M. Ghouri, Hafiz, M. N. Ikbal, Progress in Organic Coatings, 149, 2020, 105976.
- [33] O. K. Simya, K. Balachander, D. Dhanalakshmi, Anuradha M. Ashok, Superlattices, Microstructures, 145, 2020, 106579.
- [34] A. Rahal, Mémoire de Magister, Université d'EL Oued, 2013.
- [35] Nassima Boufaa, Elaboration et Caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [36] A. Benhaoua, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [37] W. HAMD, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [38] M. Khechba, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2018.
- [39] A. ELaziouti, Elaboration et Caractérisation d'oxyde mixtes semi- conducteurs à jonctions hétérogènes de type p-n, Application à la photo catalyse pour la dépollution, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf Oran, 2014.
- [40] M. O. Orlandi, A-J. Ramirez, E-R. Leite, E. Longo, Crystal. Growth & Design 8(3) (2008) 1067-1072.
- [41] F. Medjaldi, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2012.
- [42] M. Melouki, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2012.

- 
- [43] Lagha- Menouer Kahina, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>- SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [44] A. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, Applied Surface Science 256 (2010) 2252-2258.
- [45] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Lui, Z. Ye, Journal of Crystal Growth 259 (2003) 282-285.
- [46] T. Kacel, Couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenus par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, 2007.
- [47] M. Gaidi, Films minces de SnO<sub>2</sub> 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, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [48] U. Diebold, Surface Science reports 48 (2003) 53-229.
- [49] D. Chaeu, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2013.
- [50] L. Joret, A. Prost, Techniques de l'ingénieur, 1999.
- [51] S. Laghrib, Synthèse des films minces de: SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif.
- [52] F. Hellegourach, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [53] H. Sefardjella, Thèse de doctorat, Université 20aout 1955, Skikda, 2015.
- [54] H. Benamara, Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider- Biskra, 2013.
- [55] O. Mohamed, Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider- Biskra, 2010.
- [56] A. Derbali, Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider- Biskra, 2011.
- [57] A. Taabouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 2010.
- [58] A. Derbali, Thèse de doctorat, Université Mohammed Kheider- Biskra, 2018.
- [59] M. Khammar, Mémoire de Magister, Université Constantine, 2010.
- [60] L. Herissi, Thèse Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2016.
- [61] S. Ghitouni, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 2010.
- [62] O. Daranféd, Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine, 2008.
- [63] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2007.
- [64] S. Yahiaoui, Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider-Biskra, 2014.
- [65] F. Hanini, Thèse de doctorat, Université Constantine1, 2014.
-

- [66] T. Bouri, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [67] UKOBA, O. K, Inanbao, Eloka-Eboka, International Journal of Applied Engineering Research, 13, 2018, 0973-4562.
- [68] S. Benhamida, Thèse de doctorat, Université Mohammed Kheider-Biskra, 2018.
- [69] P. Nazari, S. Gharibzadeh, F. Ansari, B. Abdollahi Nejand, M. Eskandari, S. Kohnehpoushi, V. Almadi, M. Salavati-Nissari, Materials Letters, 190, 2017, 40-44.
- [70] Tauc J, The Optical properties of Solids, (J. Tauc, Ed) New York: Academic Press (1966).
- [71] H. Benelmadjat, Elaboration et Caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopé, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [72] J. Elghoul, Mémoire de Master, Université de Tunis El Manar, 2007.
- [73] M. F. Khalladi, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediene, 2009.
- [74] S. Chako, N. S. Philip. K. G. Gop Chandran, P. Koshy, V. Koshy, V. K. Vaidyan, Applied Surface Science 254 (2008) 2179-2186.
- [75] A. Derballi, Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider, Biskra, 2011.

## دراسة الخصائص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد القصدير محضرة بطريقة الانحلال الحراري بالرش

يتعلق هذا العمل أساسا بدراسة الخصائص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المترسبة بطريقة الانحلال الحراري بالرش. إختارنا هذه التقنية لأنها بسيطة وسهلة الإستخدام. الهدف من عملنا هو دراسة تأثير درجة حرارة الركيزة على الخصائص الضوئية لأغشية رقيقة من  $\text{SnO}_2$  المترسبة على ركائز من الزجاج .

لهذا ، تم تحضير سلسلة من العينات وذلك بتغيير درجة حرارة الركيزة في كل مرة من  $350^\circ\text{C}$  إلى  $550^\circ\text{C}$  اهتمنا بدراسة الخصائص البصرية بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية .

بينت دراسة هذه الخصائص أنه من الممكن الحصول على أغشية رقيقة من أكسيد القصدير شفافة في المجال المرئي مع نفاذية تتراوح قيمتها بين 74 الى 87%، وعاتمة في مجال فوق البنفسجية، تتراوح قيم عصابة الطاقة بين 3.75 و3.87 إلكترون فولط.

**الكلمات المفتاحية :** الأغشية الرقيقة، أكسيد القصدير، الانحلال الحراري بالرش، درجة حرارة الركيزة، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

## Study of the optical properties of tin oxide thin films deposited by spray pyrolysis

This work is devoted to the development of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films deposited by spray pyrolysis method. We chose this technique because it is simple and easy to use. The effect of the substrate temperature on the optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films were investigated. The obtained films are characterized by UV-Visible spectroscopy.

For this reason, a series of samples was deposited on glass substrates with different substrate temperature from [350 to 550°C].

The optical analysis show that the SnO<sub>2</sub> thin films are transparent (74-87 %) in the visible region and the values of the optical band gap varied from 3.75eV and 3.87eV.

***Key words:*** *Thin films, tin oxide, Spray pyrolysis, substrate temperature, UV-Visible.*

---

## Etude des propriétés optiques des couches minces d'oxyde d'étain déposées par spray pyrolyse

Ce travail porte sur l'étude des films minces d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) déposées par la méthode de spray pyrolyse. Nous avons choisi cette technique parce qu'elle est simple et facile à utiliser. L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet de température de substrat sur les propriétés optiques des couches minces de  $\text{SnO}_2$  déposées sur des substrats de verre.

Pour cela, une série d'échantillons a été élaborés en variant la température de substrats de [350 à 550°C]. Nous sommes intéressés à l'étude des caractérisations optiques par spectrophotométrie UV-Visible.

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 74 à 87%, et opaque dans l'ultraviolet. Les valeurs du gap optique varient entre 3.75eV et 3.87 eV.

***Mots clés*** : Couches minces, Oxyde d'étain, Spray Pyrolyse, température de substrat, UV-Visible.

---