

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

**FACULTE DE : Technologie**  
**DEPARTEMENT : Electronique**  
**N° : 2022/ INST/02**



**FILIÈRE : Electronique**  
**OPTION : Instrumentation**

**Mémoire présenté pour l'obtention**  
**Du diplôme de Master Académique**

**Par:**

**KHADRAOUI Farida et LOUAIL Fatna**

**THÈME**

**Étude l'effet de l'ajout des dopants Ni, Zn ou F**  
**sur les propriétés optoélectroniques des**  
**nanocristallines de SnO<sub>2</sub>**

**Soutenu devant le jury composé de :**

<b>Dr. Farida KEBAILI</b>	<b>Université M<sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila</b>	<b>Présidente</b>
<b>Prof. Noubel GUERMAT</b>	<b>Université M<sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>MAA. Rayene CHABANE</b>	<b>Université M<sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila</b>	<b>Examinateur</b>

**Année universitaire : 2021 /2022**

## *Remerciements*

*Nous remercions tout d'abord, notre dieu qui nous a donné la force pour terminer ce travail de recherche.*

*La volonté et le courage pour réaliser ce modeste travail.*

*Nous remercions notre encadreur le Professeur **Noubeil GUERMAT**, enseignant à l'université de Mohamed BOUBIAF- M'sila, pour nos avoir encadré, pour nos avoir guidé et encouragé dans ce travail, pour tous les connaissances scientifiques et les conseils qu'il nous a apporté.*

*Nous sommes très reconnaissantes aux membres du jury, qui ont bien l'honneur d'examiner ce modeste travail.*

*Enfin, nous remercions s'adresser à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicace*

*Nous dédions ce modeste travail :*

*A nos très chers parents.*

*A nos très chers frères et sœurs.*

*A toute nos familles.*

*A tous les amies*

*farída /fatna*

<i>Introduction générale</i> .....	<i>1</i>
<i>Chapitre I . Généralité sur les oxydes transparents et conducteurs (TCO)</i>	
<i>I.1. Introduction</i> .....	<i>4</i>
<i>I.2. Les oxydes transparents conducteurs</i> .....	<i>4</i>
<i>I.2.1. Définition</i> .....	<i>4</i>
<i>I.2.2. Théorie de bandes</i> .....	<i>5</i>
<i>I.2.3. Propriétés générales</i> .....	<i>6</i>
<i>I.2.3.1. Les propriétés optiques</i> .....	<i>7</i>
a. <i>Facteur de transmission (T)</i> .....	<i>8</i>
b. <i>Facteur de réflexion (R)</i> .....	<i>8</i>
c. <i>Facteur d'absorption (A)</i> .....	<i>8</i>
d. <i>Coefficient d'absorption <math>\alpha</math></i> .....	<i>8</i>
e. <i>Coefficient d'extinction <math>k</math></i> .....	<i>9</i>
<i>I.2.3.2. Propriétés électrique</i> .....	<i>9</i>
a. <i>Conductivité</i> .....	<i>9</i>
b. <i>Résistivité <math>\rho</math></i> .....	<i>9</i>
c. <i>Largeur de la bande interdite des TCO (Gap optique)</i> .....	<i>9</i>
<i>I.2.4. Applications des oxydes transparents conducteurs</i> .....	<i>10</i>
a. <i>Électrodes transparentes conductrices</i> .....	<i>10</i>
b. <i>Capteurs à gaz</i> .....	<i>11</i>
<i>I.3. Le Dioxyde d'Etain (SnO<sub>2</sub>)</i> .....	<i>11</i>
<i>I.3.1. Propriétés de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)</i> .....	<i>11</i>
<i>I.3.1.1. Propriétés structurales</i> .....	<i>11</i>
<i>I.3.1.2. Propriétés électriques</i> .....	<i>12</i>
<i>I.3.1.3. Propriétés optiques</i> .....	<i>13</i>
<i>I.3.2. Applications des couches minces d'oxyde d'étain</i> .....	<i>14</i>
a. <i>Les cellules solaires</i> .....	<i>14</i>
b. <i>Application photo-catalytique</i> .....	<i>14</i>
<i>I.4. Les couche mince</i> .....	<i>15</i>
<i>I.4.1. Définition d'une couche mince</i> .....	<i>15</i>
<i>I.4.2. Mécanisme de croissance des couches minces</i> .....	<i>15</i>
a. <i>Nucléation</i> .....	<i>15</i>
b. <i>La coalescence</i> .....	<i>16</i>
c. <i>La croissance</i> .....	<i>17</i>
<i>I.4.3. Principe de dépôt de couches minces</i> .....	<i>17</i>

<i>1.4.4. Intérêt et caractéristiques des couches minces</i>	<i>18</i>
<i>1.4.5. Applications des couches minces</i>	<i>18</i>
<i>1.4.6. Techniques de dépôts des couches minces</i>	<i>19</i>
<i>1.4.6.1. Méthodes physiques</i>	<i>20</i>
<i>a. Pulvérisation cathodique</i>	<i>20</i>
<i>b. Ablation laser</i>	<i>21</i>
<i>1.4.6.2. Méthodes chimiques</i>	<i>22</i>
<i>a. Méthode Sol-gel</i>	<i>22</i>
<i>b. Méthode Spray Pyrolyse</i>	<i>23</i>
<i>1.5. Conclusion</i>	<i>23</i>
<i>Chapitre II. Techniques Expérimentales : Elaboration et Caractérisation</i>	
<i>II.1. Introduction</i>	<i>25</i>
<i>II.2. Préparation des solutions</i>	<i>25</i>
<i>II.3. Préparation des échantillons</i>	<i>26</i>
<i>II.4. Technique de spray pyrolyse</i>	<i>27</i>
<i>II.4.1. Principe général du procédé Spray</i>	<i>29</i>
<i>II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces</i>	<i>30</i>
<i>II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés</i>	<i>31</i>
<i>II.5.1. Caractérisation structural</i>	<i>31</i>
<i>II.5.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)</i>	<i>31</i>
<i>II.5.2. Caractérisation optique</i>	<i>33</i>
<i>II.5.2.1. Spectroscopie UV-Visible</i>	<i>33</i>
<i>II.5.2.2. Les spectres de transmittance</i>	<i>33</i>
<i>a. Le coefficient d'absorption</i>	<i>34</i>
<i>b. Le gap optique</i>	<i>34</i>
<i>c. Energie d'Urbach</i>	<i>35</i>
<i>II.5.3. Caractérisation électriques</i>	<i>36</i>
<i>II.5.3.1. La méthode des 4 pointes</i>	<i>37</i>
<i>II.6. Conclusion</i>	<i>37</i>
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
<i>III.1. Introduction</i>	<i>40</i>
<i>III.2. Vitesse de croissance</i>	<i>40</i>
<i>III.3. Caractérisation structurelle</i>	<i>41</i>
<i>III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X</i>	<i>41</i>
<i>III.4. Caractérisation optiques</i>	<i>43</i>
<i>a. Détermination d'énergie de Gap optique (Eg)</i>	<i>45</i>

## *Table des matières*

---

<b>b. Energie d'Urbach (<math>E_U</math>, désordre).....</b>	<b>46</b>
<b>c. Détermination de l'indice de réfraction.....</b>	<b>48</b>
<b>d. Détermination de la porosité.....</b>	<b>49</b>
<b><i>III.5. Caractérisation électrique (La méthode des 4 pointes) .....</i></b>	<b><i>49</i></b>
<b><i>III.6. Conclusion .....</i></b>	<b><i>50</i></b>
<b><i>Conclusion générale .....</i></b>	<b><i>52</i></b>
<b><i>Références bibliographiques.....</i></b>	<b><i>55</i></b>

**Liste des figures**

<b>Figure I.1</b> : Structures des TCO.....	4
<b>Figures I.2</b> : Nombre de publications des films à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) et d'Oxyde d'Etain (SnO <sub>2</sub> ) depuis 2000 à 2015.....	5
<b>Figure I.3</b> : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO <sub>2</sub> :F .....	7
<b>Figure I.4</b> : Les valeurs minimales de résistivité dopée à base de ZnO (cercle), SnO <sub>2</sub> (carré) et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (triangl) entre 1970 et 2005.....	9
<b>Figure I.5</b> : Illustration de quelques applications des TCO.....	10
<b>Figure I.6</b> : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> .....	11
<b>Figure I.7</b> : Maille élémentaire du SnO <sub>2</sub> (structure rutile).....	12
<b>Figure I.8</b> : Diagramme énergétique du SnO <sub>2</sub> .....	13
<b>Figure I.9</b> : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> .....	13
<b>Figure I.10</b> : Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque en couches minces .....	14
<b>Figure I.11</b> : Représentation schématique du processus de formation de la couche désirée.....	15
<b>Figure I.12</b> : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant a la surface d'un substrat.....	16
<b>Figure I.13</b> : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat.....	16
<b>Figure I.14</b> : schéma qui représente la coalescence .....	17
<b>Figure I.15</b> : la croissance des couches minces. (a) : étape après coalescence. (b) : la croissance. ....	17
<b>Figure I.16</b> : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.....	18
<b>Figure I.17</b> : Organigramme pour les techniques de dépôt.....	20
<b>Figure I.18</b> : Schéma du principe de la pulvérisation.....	21
<b>Figure I.19</b> : Schéma de principe d'ablation laser.....	21
<b>Figure I.20</b> : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spincoating .....	22
<b>Figure I.21</b> : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse.....	23
<b>Figure II.1</b> : Montage expérimental utilisé du system spray pyrolyse .....	28
<b>Figure II.2</b> : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	30

## *Liste des figures*

---

<b>Figure II.3:</b> Substrats du verre ordinaire sans et avec dépôt .....	30
<b>Figure II.4 :</b> Géométrie de détection du diffractomètre.....	31
<b>Figure II.5 :</b> Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO <sub>2</sub> pur élaboré à 400 °C .....	32
<b>Figure II.6 :</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	33
<b>Figure II.7:</b> Spectres de transmission optique du film de SnO <sub>2</sub> non dopé .....	34
<b>Figure II.8 :</b> Calcul du gap optique par la méthode de dérivée .....	35
<b>Figure II.9 :</b> Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes .....	36
<b>Figure II.10 :</b> Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ .....	36
<b>Figure II.11 :</b> Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	37
<b>Figure III.1 :</b> Spectres de diffraction des rayons X des films SnO <sub>2</sub> non dopé et dopés (3%Ni, 3%Zn et 3%F).....	41
<b>Figure III.2 :</b> Spectres de transmission optique des films de SnO <sub>2</sub> non dopé et dopés aux 3%F, 3%Ni et 3%Zn.....	43
<b>Figure III.3 :</b> Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda \leq 400$ nm de nos films .....	44
<b>Figure III.4 :</b> Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon pour nos films .....	45
<b>Figure III.5 :</b> Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon pour nos films .....	47
<b>Figure III.6 :</b> Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes .....	48

**Liste des tableaux**

<b>Tableau I.1:</b> Principaux semi-conducteurs utilisés dans la fabrication des cellules solaires.....	6
<b>Tableau I.2 :</b> Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes techniques du dépôt .....	7
<b>Tableau I.3 :</b> Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.....	10
<b>Tableau II.1:</b> Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO <sub>2</sub> non dopée et dopées (3%Ni, 3%Zn et 3%F).....	25
<b>Tableau III.1 :</b> Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films SnO <sub>2</sub> en fonction de dopage 3%M (M= Ni, Zn et F).....	40
<b>Tableau III.2 :</b> La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) et de la taille des cristallites (D) en fonction des dopages (%Ni, %Zn et %F) pour les couches minces du SnO <sub>2</sub> .....	42
<b>Tableau III.3 :</b> Valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO <sub>2</sub> non dopé et dopés.....	44
<b>Tableau III.4 :</b> Valeurs du gap optique (E <sub>g</sub> ) de couches minces à base de SnO <sub>2</sub> pur et dopées 3%F, 3%Ni et 3%Zn .....	46
<b>Tableau III.5 :</b> Valeurs de l'énergie d'urbach (désordre) et le gap optique de nos films .....	47
<b>Tableau III.6 :</b> Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films .....	48
<b>Tableau III.7 :</b> Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films .....	49
<b>Tableau III.8 :</b> Variation de la résistivité et la conductivité électrique en fonction du dopage par la technique des 4 pointes.....	50

# ***INTRODUCTION GENERALE***



### ***Introduction générale :***

Ces dernières années, divers chercheurs, les semi-conducteurs à oxyde métallique (MOS) tels que SnO<sub>2</sub>, CuO, ZnO, NiO, TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sont développés en raison de leurs propriétés exclusives et de leurs divers applications, à savoir l'optoélectronique, la nanoélectronique, les dispositifs de stockage, les dispositifs photoniques et la catalyse [1-7]. Parmi ceux-ci, SnO<sub>2</sub> est un important semi-conducteur de type n à large bande interdite (3.6 eV à 300 K) et présente un comportement spectaculaire tel qu'une densité de porteurs élevée, une transparence élevée, une stabilité chimique et thermique [2-3]. Et aussi, qui sont utilisés dans plusieurs applications telles que les écrans plats, les photodétecteurs, les cellules solaires, les revêtements protecteurs, les écrans à cristaux liquides, les électrodes conductrices transparentes, les supports de stockage magnétiques, les batteries Li-ion rechargeables et les capteurs [2-3].

Ces dernières années, les ions de métaux de transition (Fe, Mn, Mg, Cu, Ni, Co, Zn, Al, etc.) et F sont dopés les films de SnO<sub>2</sub> pour améliorer ses propriétés [2-3] [8-9]. Parmi eux, Nickel, Zinc et Fluor ont d'excellentes propriétés structurales, optiques et électriques, de sorte qu'ils peuvent sûrement améliorer les propriétés des films SnO<sub>2</sub>. Par exemple, les couches minces de SnO<sub>2</sub> ont une application intéressante reconnue, en particulier dans les LED et l'optoélectronique lorsqu'ils sont dopés avec F, Zn et Ni [2-3]. La préparation des films de SnO<sub>2</sub> par plusieurs méthodes à savoir évaporation [8], sol-gel [9], pulvérisation RF/DC et spray pyrolyse [2-3] [10-11]. Parmi les méthodes de dépôt, nous avons utilisé dans ce travail la technique spray pyrolyse. Par rapport à d'autres techniques de dépôt chimique, le spray pyrolyse présente plusieurs avantages, tels qu'une grande pureté et un excellent contrôle de l'uniformité chimique dans un système à plusieurs composants. D'autres avantages de la méthode de spray pyrolyse sont qu'elle peut être facilement adaptée à la production de films de grande surface.

Dans ce travail, nous rapportons les propriétés structurales, optiques et électriques des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés au F (SnO<sub>2</sub>:%F), Ni (SnO<sub>2</sub>:%Ni) et Zn (SnO<sub>2</sub>:%Zn) préparés par la méthode de spray pyrolyse et de comparer leurs performances optoélectroniques avec celles obtenues dans la littérature dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité structurale, optique et électrique.

Le manuscrit de cette mémoire se compose de trois chapitres avec au début par une introduction générale et se termine à la fin par une conclusion générale et quelques perspectives.

- ❖ Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons effectué une étude bibliographique sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs (TCOs) en général. Dans un premier temps, nous faisons une présentation assez générale sur les propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques. Puis dans un deuxième temps, nous avons également cité quelques domaines d'applications des oxydes transparents et conducteurs tels que: les cellules solaires et les capteurs à gaz, etc. Nous exposerons par la suite les propriétés de l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) qui fait l'objet de cette étude.
- ❖ Le deuxième chapitre présent la technique de dépôt spray pyrolyse par lequel les couches minces à base de  $\text{SnO}_2$  pur et dopées aux F, Ni et Zn ont été réalisées, nous reviendrons plus en détail sur son principe, les méthodes de caractérisation de ces couches minces seront également exposées.
- ❖ Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de caractérisation obtenus à partir des caractérisations structurale, optique et électrique, faite sur nos films ainsi qu'une interprétation des différents résultats.
- ❖ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

***Chapitre I***  
***Généralité sur les oxydes transparents conducteurs***  
***(TCO)***



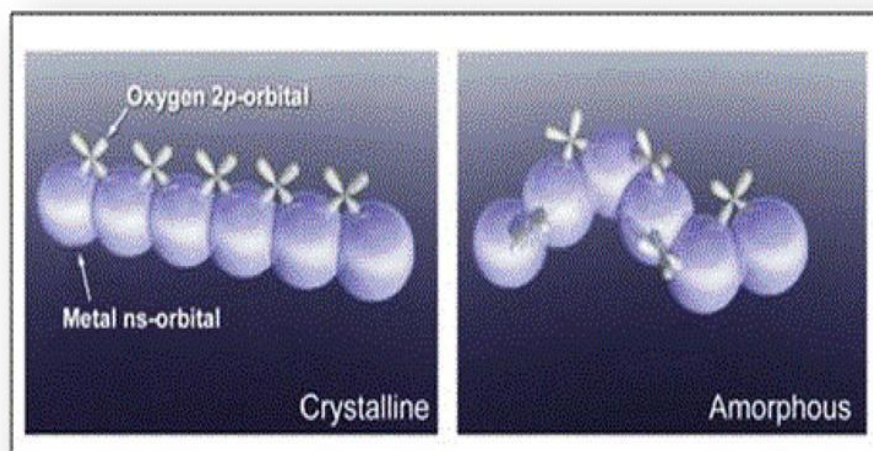
### **I.1. Introduction**

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés générales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs (TCO), notamment l'Oxyde d'Etain ( $\text{SnO}_2$ ) qui est l'objectif de notre travail. Ainsi que les différentes techniques d'élaboration physique et chimique utilisées pour élaborer les TCOs et ces applications.

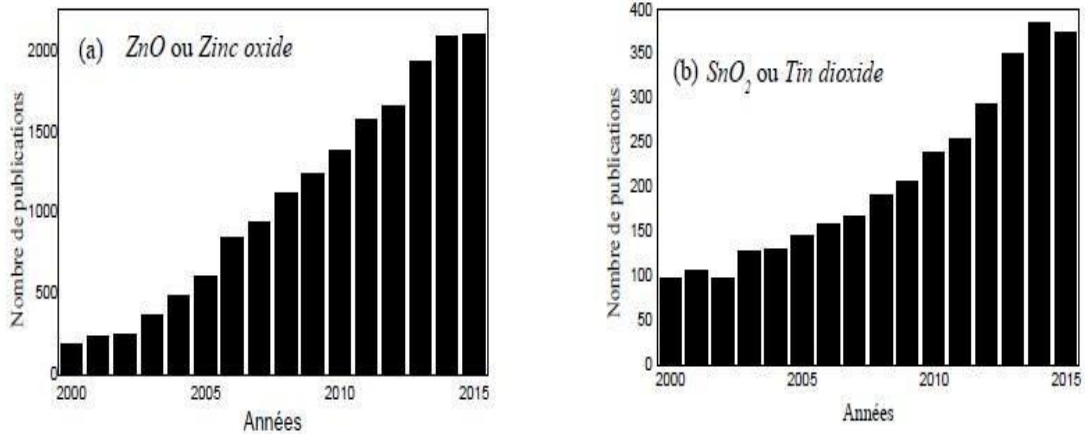
### **I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)**

#### **I.2.1. Définition**

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche élaborée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCOs les plus connus sont les oxydes d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), de cadmium ( $\text{CdO}$ ), d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et de gallium ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) [12]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor (F), qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence (BV), ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [12].



**Figure I.1 :** Structures des TCOs [13].



**Figures I.2 :** Nombre de publications des films à base d’Oxyde de Zinc (ZnO) et d’Oxyde d’Etain (SnO<sub>2</sub>) depuis 2000 à 2015 [13].

D’après la littérature [12], l’évolution des publications depuis les années 2000 jusqu’en 2015 concernant l’oxyde de zinc (ZnO) et l’oxyde d’étain (SnO<sub>2</sub>) (voir la figure I.2). Ces deux oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés structurales, optiques et électriques par rapport aux autres matériaux des oxydes métalliques. Parmi les oxydes métalliques on s’intéresse dans ce mémoire à l’oxyde d’étain (SnO<sub>2</sub>).

**I.2.2. Théorie des bandes**

Les oxydes métalliques en générale et les semi-conducteurs en particulier du point de vue énergétique peuvent être représentés par un schéma de bande, dans lequel la bande la plus haute occupé, s’appelle bande de valence (BV), regroupe les niveaux énergétiques occupés par les électrons de valence et la bande la plus basse vacante, nommée bande de conduction (BC), regroupe les niveaux occupés par les électrons libres. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée «gap» du matériau, dont la largeur  $E_g$  représente l’énergie à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction.  $E_g$  est donnée par la relation suivante :

$$E_g = E_c - E_v \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec  $E_c$  : énergie du bas de la bande de conduction et  $E_v$  : énergie du haut de la bande de valence.

Si on apporte une énergie thermique ou lumineuse suffisante à un électron, il peut passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Le tableau I.1 regroupe les valeurs des bandes interdites des principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires.

Semi-conducteur	Largeur de bande interdite ( $E_g$ ), (eV)
SnO <sub>2</sub>	3.6
Si	1.1
Ge	0.7
TiO <sub>2</sub>	3.2
CdTe	1.6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.75
ZnO	3.3
Cu <sub>2</sub> O	2.1

**Tableau I.1:** Principaux semi-conducteurs utilisés dans la fabrication des cellules solaires [14].

### I.2.3. Propriétés générales des TCOs

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes métalliques des oxydes transparents conducteurs (TCOs) (TCO : Transparent Conductivity Oxide). Ces TCOs possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCOs fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCOs conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3 - 4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [15]. Les principaux TCOs utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO<sub>2</sub> et l'ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé Sn).

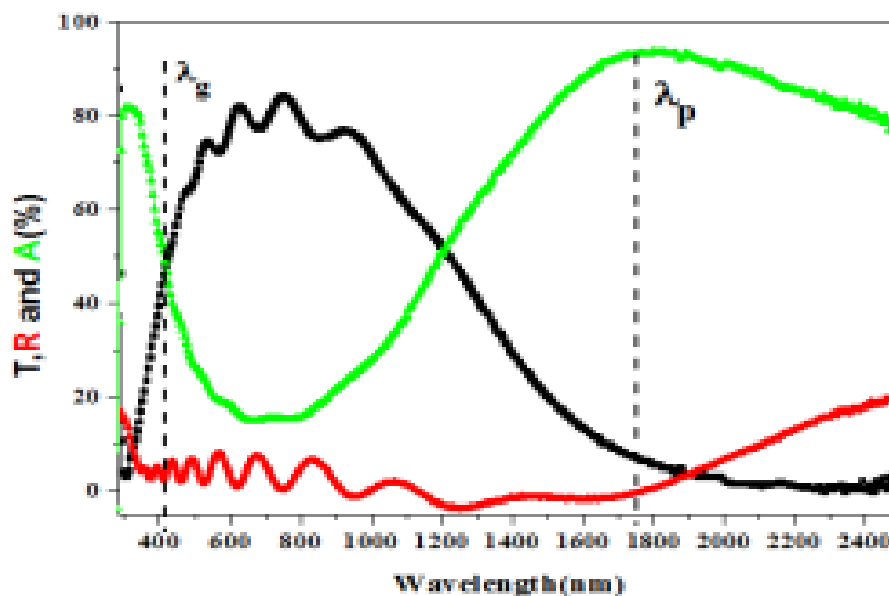
Le tableau I.2 résume les principaux matériaux TCOs avec leurs propriétés électriques et optiques.

TCO	Méthode du dépôt	$\rho$ , ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\mu$ , ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	T, (%)	FTC, ( $10^{-3}\Omega^{-1}$ )
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	Sputtering	$2.4 \cdot 10^{-4}$	12	95	40.4
	Spray	$8.0 \cdot 10^{-4}$	12.4	85	2.15
	Sol gel	$5.0 \cdot 10^{-3}$	12		
$\text{SnO}_2$	Spray	$4.3 \cdot 10^{-3}$	-	97	1.45
	Sputtering	$6.1 \cdot 10^{-3}$	7.7	95	56.4
$\text{ZnO}:\text{Al}$	Spray	$8.0 \cdot 10^{-2}$	-	< 80	-
	PLD	$1.1 \cdot 10^{-4}$	14	93	-
	Sputtering	$7.2 \cdot 10^{-4}$	18.1	85	-

**Tableau I.2** : Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes techniques du dépôt [16].

### I.2.3.1. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont caractérisées par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission (T : Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion (R : Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption (A : Absorbance ou facteur d'absorption) (voir la figure I.3).



**Figure I.3** : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  [17].

**a. Facteur de transmission (T)**

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $\Phi_T$ ) et l'intensité de la lumière incidente à la surface ( $\Phi_0$ ) à travers le matériau considéré.

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad T\% = 100. T \dots\dots\dots(I.2)$$

**b. Facteur de réflexion (R)**

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface ( $\Phi_R$ ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente ( $\Phi_0$ ).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad R\% = 100. R \dots\dots\dots(I.3)$$

**c. Facteur d'absorption (A)**

L'absorbance optique désigne le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée ( $\Phi_A$ ) et l'intensité lumineuse incidente ( $\Phi_0$ ).

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad A\% = 100. A \dots\dots\dots(I.4)$$

La conservation du flux donne les relations :

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \dots\dots\dots(I.5)$$

En divisant la dernière relation par  $\Phi_0$ , on obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \dots\dots\dots(I.6)$$

**d. Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )**

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) ou absorptivité est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion du film TCO, en utilisant la relation de Berr-Lambert suivante [14]:

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(I.7)$$

Où :

T : Coefficient de transmission.

R: Coefficient de réflexion.

d : Epaisseur du film considéré.

$\alpha$  : Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ .

**e. Coefficient d'extinction (*k*)**

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté *k*, mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde [14].

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

**I.2.3.2. Propriétés électriques**

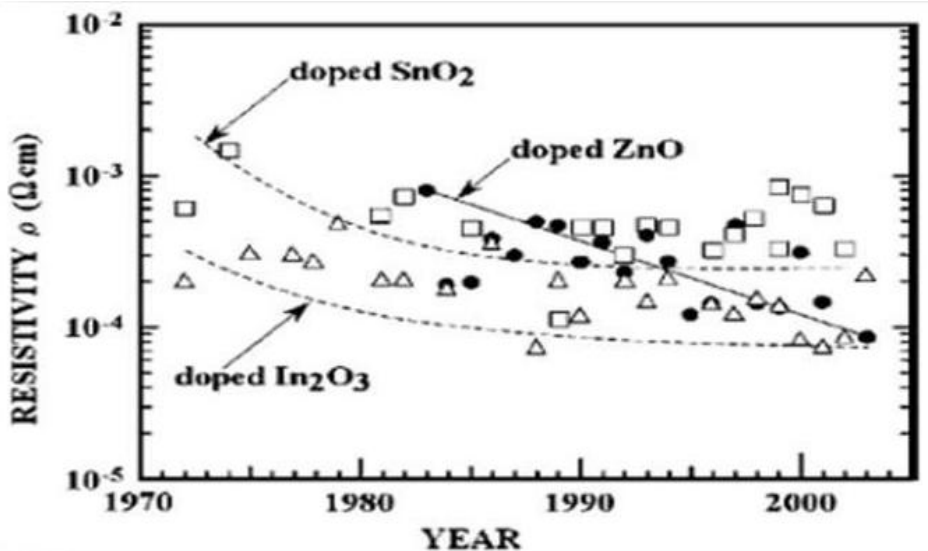
Les études effectuées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et de la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n.

**a. Conductivité ( $\sigma$ )**

La physique des semi-conducteurs à grand gap ( $E_g$ ) décrit les propriétés électriques des TCOs, plus une conductivité électrique dans la gamme  $10^{-4}$  à  $10^5$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Notons que la conductivité électrique ( $\sigma$ ) des TCOs de type n dépend de la densité d'électrons (*n*) dans la bande de conduction et de leur mobilité ( $\mu$ ).

**b. Résistivité ( $\rho$ )**

Dans le commerce, on trouve couramment des TCOs ayant une résistivité électrique de l'ordre de quelques  $10^{-4}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  combinée à une transmission optique de l'ordre de 90 %. La figure I.4 illustre la résistivité des TCOs dopés depuis 1972 jusqu'à 2005 [18].



**Figure I.4 :** Les valeurs minimales de résistivité dopée à base de ZnO (cercle), SnO<sub>2</sub> (carré) et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (triangle) entre 1970 et 2005 [18].

**c. Largeur de la bande interdite des TCOs ( $E_g$  : Gap optique)**

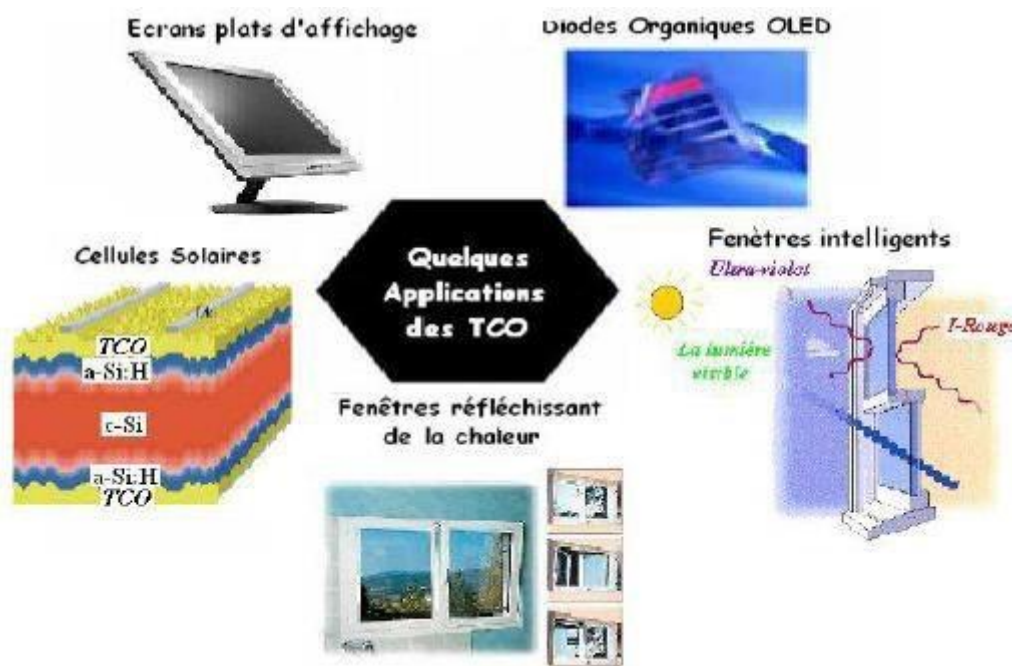
Le tableau I.3 donne quelques valeurs du gap optique ( $E_g$ ) suivant la littérature qui varie entre 3.01 et 4.6 eV [19]. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode d'élaboration et les conditions d'élaboration.

TCO	Gap optique, (eV)
SnO <sub>2</sub>	(3.6 – 4.2)
ZnO	(3.2 – 3.3)
ITO	4.2
ZTO	>3
TiO <sub>2</sub>	(3 - 3.2)

**Tableau I.3 :** Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs [20].

### I.2.4. Applications des oxydes transparents conducteurs

Les TCOs de type n sont déjà utilisés dans une large variété d'applications, telles que les cellules solaires en couche mince, les capteurs de gaz, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes, la production de couches chauffante de protection de pare-brise du véhicule contre le gel et le brouillard [13], les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques (voir la figure I.5).



**Figure I.5 :** Illustration de quelques applications des TCOs.

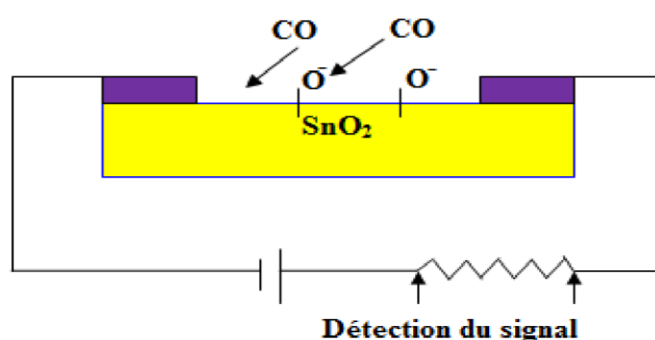
#### a. Électrodes transparentes conductrices

Le SnO<sub>2</sub> en couches minces est largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux, les dégivrateurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des

photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages intelligents ou toutes autres applications optoélectroniques [21].

### **b. Capteurs de gaz**

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCOs peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. La figure I.6 représente un capteur de gaz à base de  $\text{SnO}_2$  sensible aux du monoxyde de carbone (CO). D'après la littérature, des capteurs à base de  $\text{ZnO}$  ou  $\text{SnO}_2$  sont réalisés pour détecter l'éthanol et l'humidité relative [14]. De plus, des couches minces élaborées à partir de  $\text{ZnO}$  dopé à l'étain sont sensible à  $\text{NO}_2$ .



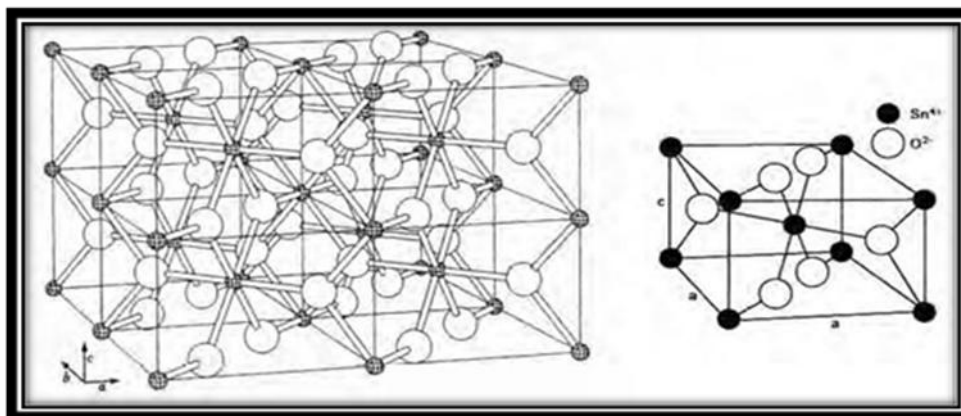
**Figure I.6 :** Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

## **I.3. Le Dioxyde d'Etain ( $\text{SnO}_2$ )**

### **I.3.1 Propriétés de l'oxyde d'étain $\text{SnO}_2$**

#### **I.3.1.1 Propriétés structurales**

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile, la maille élémentaire est généralement (tétragonal) quadratique ( $a = b = 0.475$  nm et  $c = 0.318$  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. Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0.071 et 0.14 nm [21]. Les positions des ions d'oxygène sont données par  $(1 - u; 1 - u; 0)$ ,  $(1/2 + u; 1/2 - u; 1/2)$  et  $(1/2 - u; 1/2 + u; 1/2)$  avec  $u = 0.31$ . L'étain occupe les positions  $(0; 0; 0)$  et  $(1/2; 1/2; 1/2)$  [22]. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée dans la figure I.7.



**Figure I.7 :** Maille élémentaire du SnO<sub>2</sub> (structure rutile).

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain, la plupart des auteurs signale une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation et (101) mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration et autres paramètres tels que les méthodes d'élaboration et le taux de dopage [21].

### ***1.3.1.2. Propriétés électriques***

Les propriétés électriques du SnO<sub>2</sub> caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées comme :

- ✚ Méthode de quatre pointes
- ✚ Méthode de deux pointes
- ✚ Effet hall.

Le SnO<sub>2</sub> est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite 3.6 eV [23]. 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 ce type. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède deux électrons, elle est alors dite neutre quelle peut être cédée 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<sup>+4</sup>. Ils deviennent alors Sn<sup>+2</sup> et se comportent comme des donneurs d'électrons (voir la figure I.8) [24].

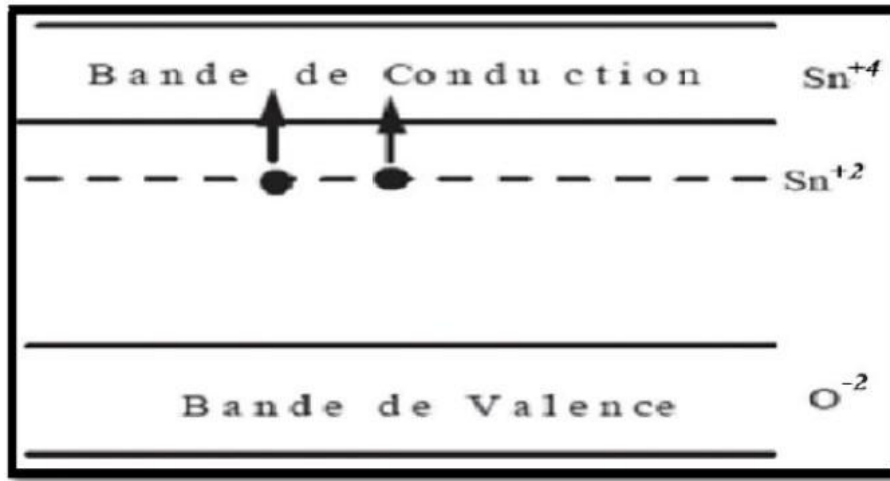


Figure I.8 : Diagramme énergétique du SnO<sub>2</sub> [24].

### I.3.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO<sub>2</sub> dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ , est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (300 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV [14]. Donc sous la forme de couche mince, le SnO<sub>2</sub> d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

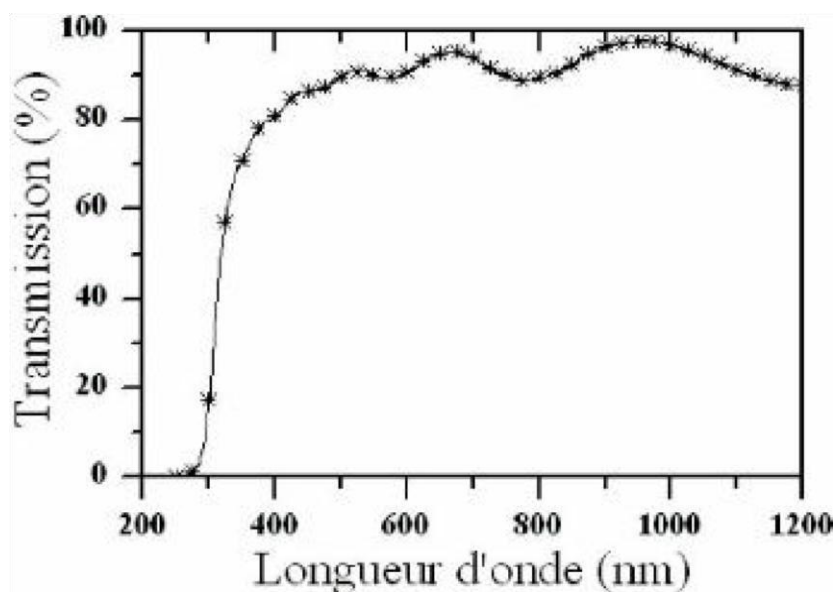


Figure I.9 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> [25].

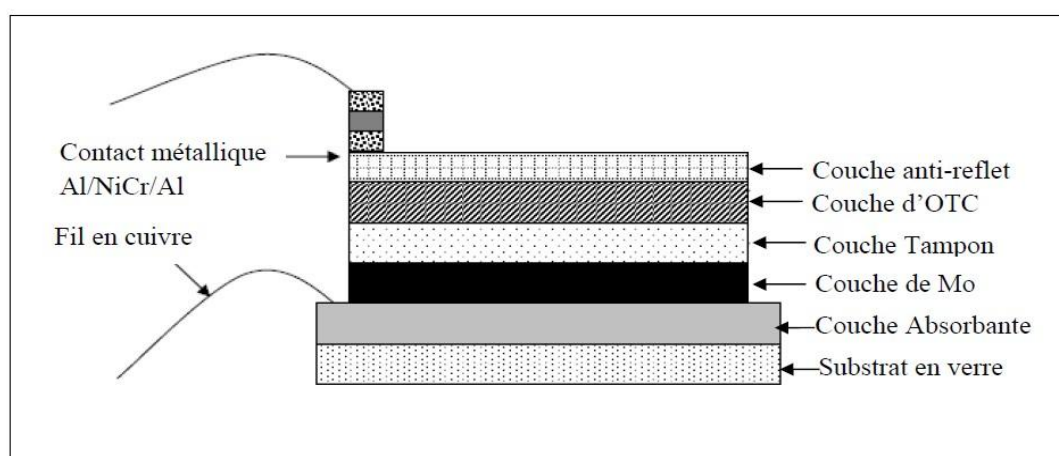
La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film TCO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

### **I.3.2. Applications des couches minces d'oxyde d'étain**

#### **a. Les cellules solaires**

Une cellule solaire (ou cellule photovoltaïque, ou dite encore photopile) est un transformateur d'énergie, elle permet de convertir un rayonnement électromagnétique en courant électrique, c'est l'élément de base des générateurs photovoltaïques. Les conducteurs transparents se prêtent favorablement à ce genre d'application grâce à leur forte conductivité et leur transparence élevée dans le visible. Les TCOs, dans les cellules photovoltaïques, sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules photovoltaïques. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis [26]. La figure I.10, montre les principaux éléments d'une cellule photovoltaïque en couches minces.



**Figure I.10 :** Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque en couches minces [26].

#### **b. Application photo-catalytique**

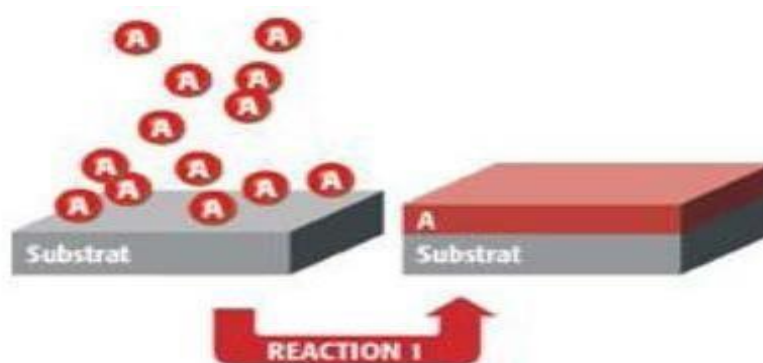
La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de  $\text{SnO}_2$  peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides [27]. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des

températures inférieures à 150°C. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NOX. Teraoka et al. [28], ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium déposé sur SnO<sub>2</sub> est actif dans des réactions de NOx par CO en présence d'O<sub>2</sub> à 180°C [28].

#### **I.4. Les couche mince**

##### **I.4.1 Définition d'une couche mince**

Une couche mince d'un matériau donné, est par définition un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions (voir la figure I.11), à savoir l'épaisseur, est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres [27].



**Figure I.11:** Représentation schématique du processus de formation de la couche désirée [24].

##### **I.4.2. Mécanisme de formation d'une couche mince**

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance.

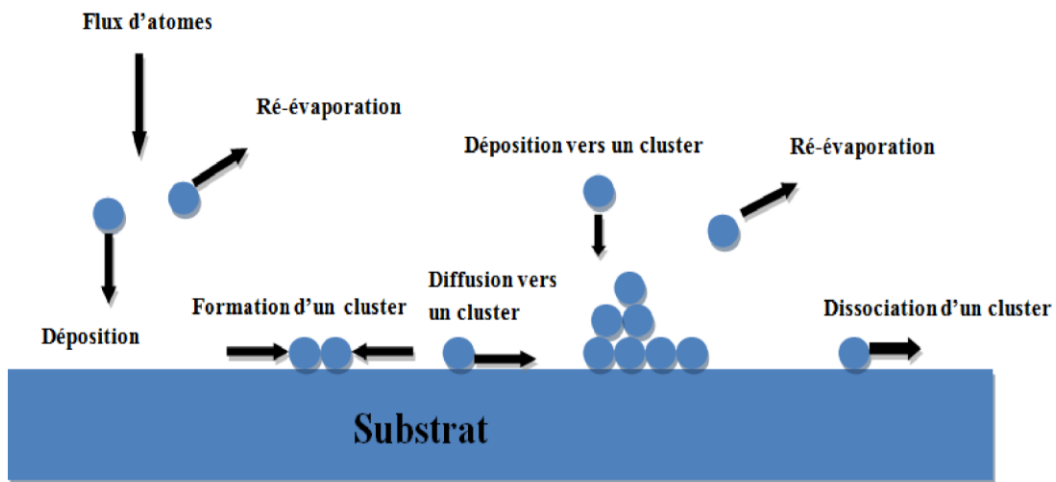
###### **a. Nucléation**

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

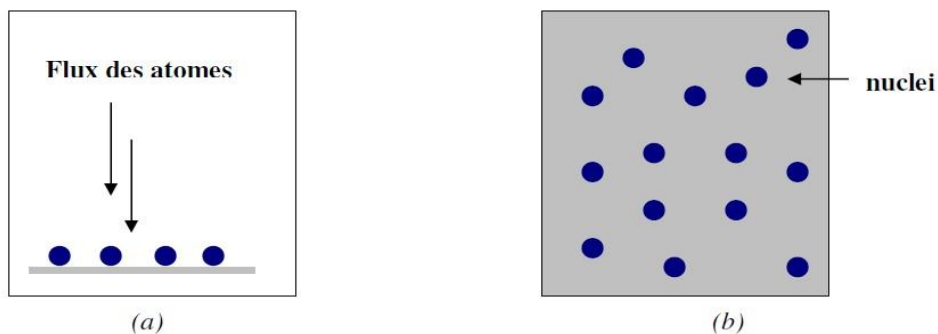
Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se résorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent

thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure I.12.



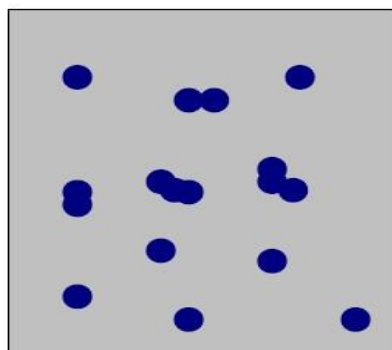
**Figure I.12 :** Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.



**Figure I.13 :** Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat

### **b. Coalescence**

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure I.14. Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [29].

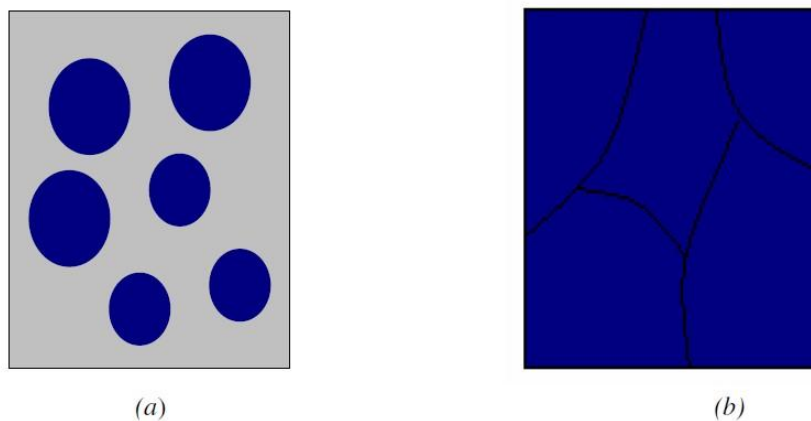


**Figure I.14:** schéma qui représente la coalescence.

### c. Croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

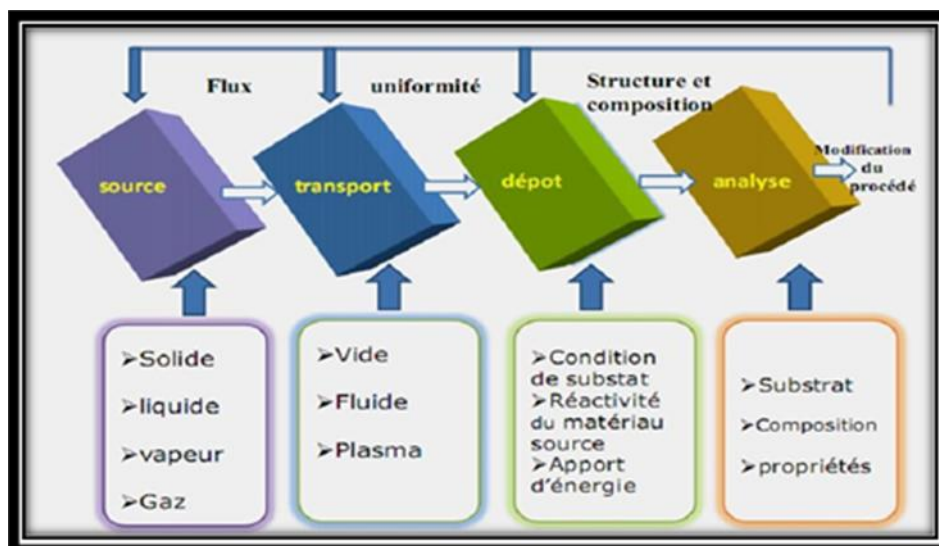
Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [30].



**Figure I.15 :** la croissance des couches minces.  
(a) : étape après coalescence. (b) : la croissance.

### I.4.3. Principe de dépôt de couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure I.16.



**Figure I.16:** Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

#### **I.4.4. Intérêt et caractéristiques des couches minces**

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces, on peut citer : les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [13].

#### **I.4.5. Applications des couches minces**

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citons, sans être exhaustif, le domaine de la mécanique, des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines [31] :

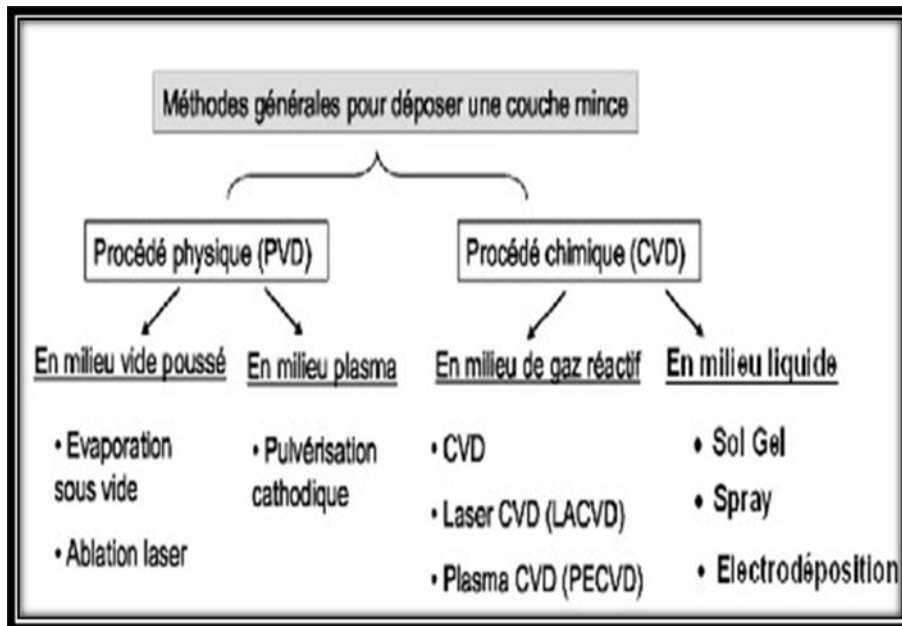
- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

- **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...
- **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

#### **I.4.6 Techniques de dépôt des couches minces**

Il existe une grande variété de techniques de synthèse des matériaux en couches minces, cela est dû principalement à la diversité des applications de ces matériaux. Ils peuvent être obtenus en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques (voir l'organigramme présenté dans la figure I.17).

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs : l'application envisagée, les propriétés désirées, le coût de la technique, la vitesse de dépôt exigée, les limites imposées par le substrat, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le future.



**Figure I.17** : Organigramme pour les techniques de dépôt.

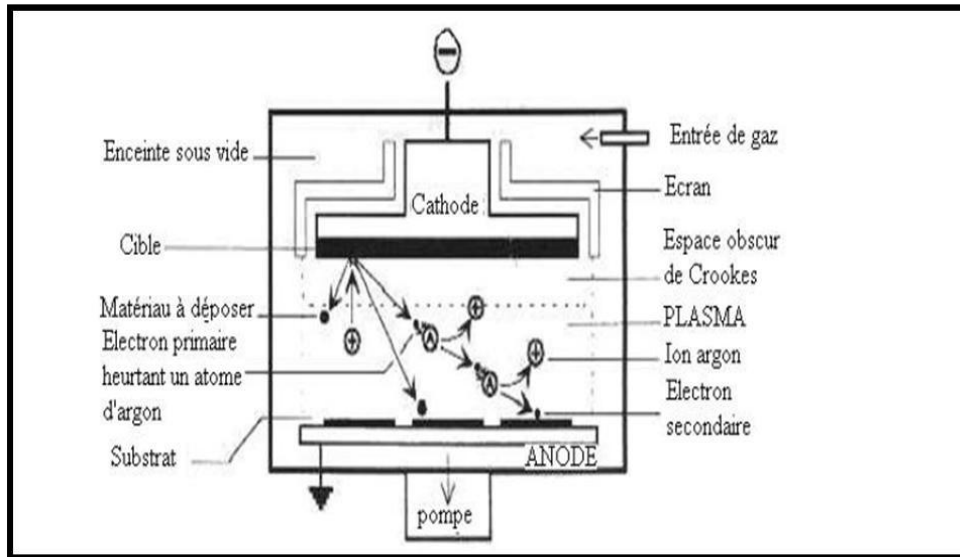
#### **I.4.6.1 Méthodes physiques**

Les dépôts par les méthodes physiques sont des techniques qui permettent le transfert des atomes d'une source sur un substrat. Le dépôt est effectué dans une chambre sous vide secondaire. Il y'a deux procédés principaux:

##### **a. Pulvérisation cathodique**

Le principe de cette technique consiste à arracher des atomes d'une cible du matériau à déposer par l'intermédiaire d'un plasma, obtenu grâce à une décharge électrique dans le gaz d'argon à une faible pression. Ce plasma est visible par l'émission des photons dû à la désexcitation des ions  $Ar^+$  ayant récupéré un électron. Ces ions  $Ar^+$ , accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent des atomes et des ions dans toutes les directions de l'enceinte et une partie sera déposée sur un substrat placé au-dessous de la cible et forme ainsi la couche (voir la figure I.18) [32].

La pulvérisation est une technique très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour le dépôt des couches minces utilisées dans les processus des circuits intégrés.

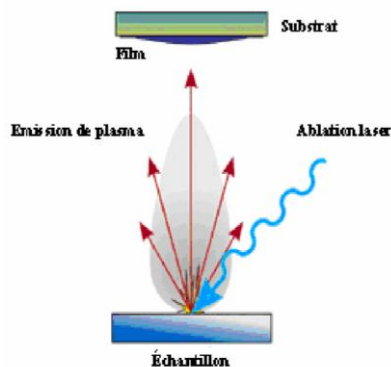


**Figure I.18 :** Schéma du principe de la pulvérisation [31].

### **b. Ablation laser**

Le principe de l'ablation laser (PLD ou Pulsed Laser Déposition), consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive, dans une enceinte à vide où le faisceau est partiellement absorbé à partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse dont la forme d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible où les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à la surface. L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages comme la simplicité de mise en œuvre, le contrôle de la vitesse de croissance des films, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas des matériaux complexes tel que les oxydes. Les principaux inconvénients de cette technique sont [22] :

- ✓ L'éjection de gouttelette macroscopique depuis la cible se retrouvant à la surface du film en croissance nuisant à son état de surface.
- ✓ Des problèmes d'uniformité en épaisseur.



**Figure I.19 :** Schéma de principe d'ablation laser.

### I.4.6.2 Méthodes chimiques

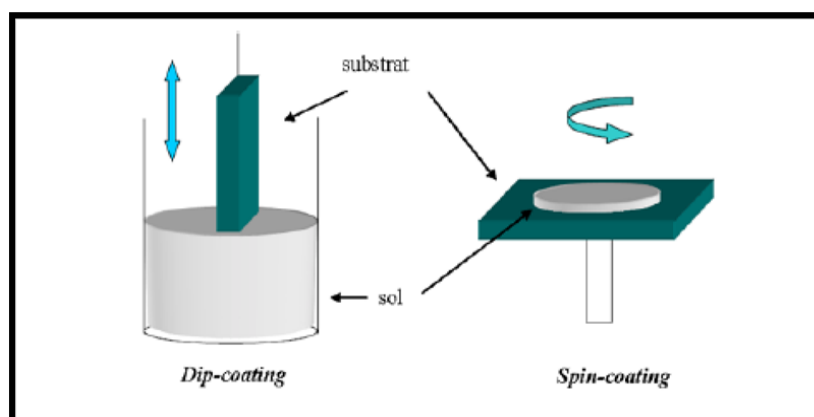
Le dépôt chimique des films est basé sur des réactions chimiques entre des précurseurs, liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. La température du substrat ( $T_S$ ) est un paramètre très important dont ce type de dépôt qui assure l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. Les procédés chimiques sont les plus utilisés industriellement pour l'élaboration des couches minces en raison de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. On peut distinguer deux procédés: les dépôts en solution (Spray, sol gel, l'électrochimie et le bain chimique) et les dépôts en phase vapeur (CVD).

#### a. Méthode Sol-gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [21]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- ✓ **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.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux [21]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [21].



**Figure I.20 :** Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating .

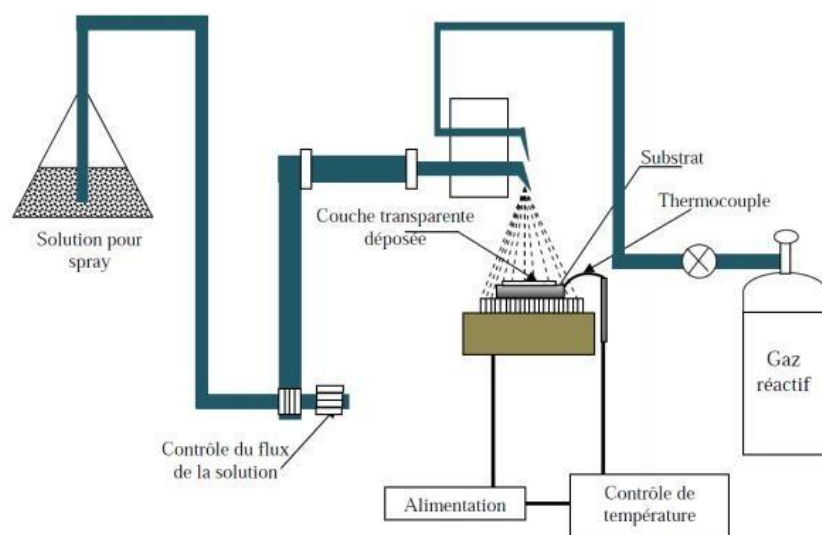
Aussi cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

### **b. Méthode Spray Pyrolyse**

Cette technique consiste à projeter à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé une solution contenant les éléments que l'on veut déposer. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les deux composés. L'expérience peut être réalisée à l'air.

L'intérêt de la méthode spray est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt.

La figure I.21 propose un schéma expérimental du procédé. Les films d'oxyde d'étain sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de chlorure d'étain pulvérisée sur un substrat à une température comprise entre (375°C-550°C)  $\text{SnCl}_2 : 2\text{H}_2\text{O}, (\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  [21].



**Figure I.21** : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [19].

### **I.5. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons exposé dans un premier temps, une étude sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs) en donnant leurs propriétés physiques et leurs domaines d'utilisation. Dans un second temps, nous avons aussi rappelé les propriétés générales (optiques, structurales et électriques) du dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) qui est l'objet de notre étude et nous avons révélé les différentes méthodes de dépôt (physiques et chimiques) pour élaborer des couches minces, notamment le procédé de spray pyrolyse qui est la méthode utilisée dans ce travail.

## ***Chapitre II***

### ***Techniques Expérimentales : Elaboration et Caractérisations***



## II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser cette étude. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain dopées par Nickel (Ni), Zinc (Zn) et Fluor (F) élaborée par la méthode de spray pyrolyse. Dans la deuxième partie, nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différentes méthodes de caractérisation mis en œuvre, à savoir, le spectre de diffraction des rayons X (DRX), UV-visible et la méthode de quatre pointes, ces dernières pour connaître les propriétés générales de nos films élaborés tel que les propriétés structurales, optiques et électriques.

## II.2. Préparation des solutions

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure d'étain dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme matériau source de Sn que nous avons dissous dans l'eau distillé (le volume est fixé à 20 ml pour tous les dépôts) avec une concentration de 0.1 mol/litre. En plus, les couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées en Nickel, Zinc et Fluor, on a utilisé les sources  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{F}$  pour le Ni, Zn et F respectivement. L'objectif de notre étude est d'étudier l'effet de différents dopages (Ni, Zn et F) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films à base de  $\text{SnO}_2$ . Les conditions expérimentales utilisées dans notre étude sont présentées sur le tableau (II.1) :

<b>Solution le chlorure d'étain dihydraté</b> (0.1 mol/litre)	<b>Dopage,</b> (%)	<b>Temps De dépôt,</b> (min)	Distance bec-substrat, (cm)	<b>Température de substrat,</b> (°C)
Source du dopant (Zn $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>400</b>
<b>Source du dopant</b> ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>400</b>
<b>Source du dopant</b> ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>400</b>

**Tableau II.1:** Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de  $\text{SnO}_2$  non dopée et dopées (3%Ni, 3%Zn et 3%F).

Parmi les propriétés physiques et chimiques de chlorure d'étain déshydraté, on peut citer :

✚ **Nom:** chlorure d'Etain Hydrate, appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain.

✚ **Apparence:** solide cristallin blanc ; inodore.

✚ **La formule moléculaire:**  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

✚ **Etat physique:** solide

✚ **Masse moléculaire:** 225.63 (g/mole)

✚ **Densité:** 2.71 g/ml

✚ **Point de fusion:** 38 °C

✚ **Solubilité:** 1187 g/l dans l'eau à 20°C.

### **II.3. Préparation des échantillons**

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire pour réaliser nos films; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurales, optiques et électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur la plaque chauffante pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.

### **II.4. Technique de spray**

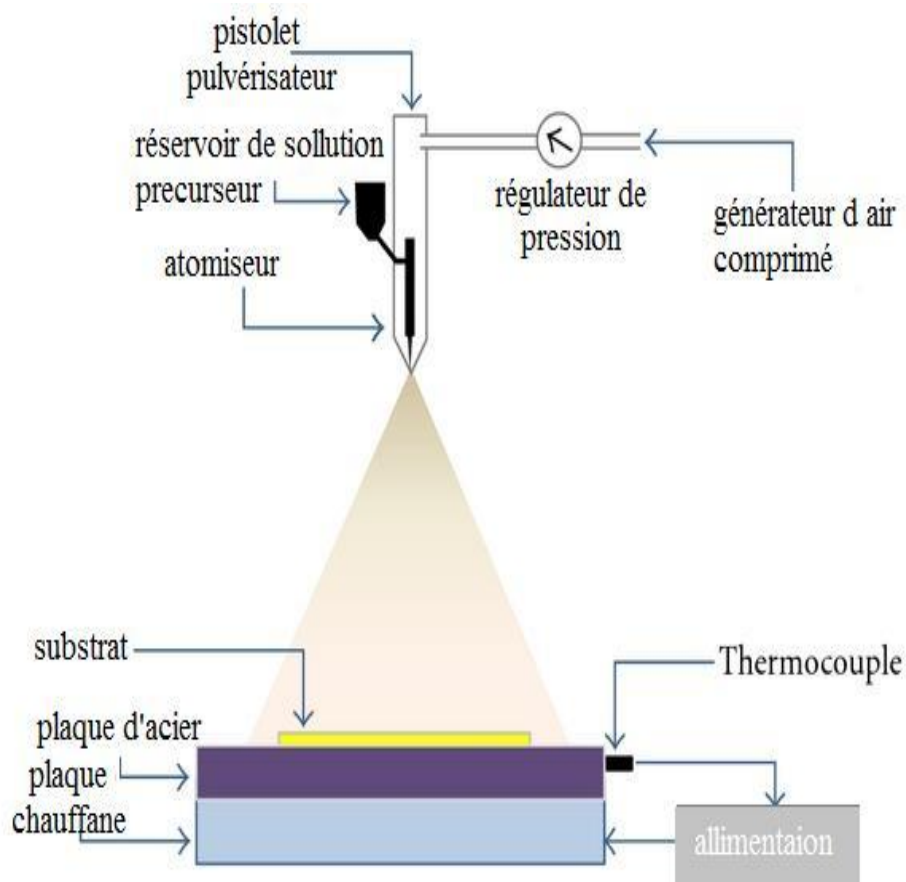
La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [33].

- ❖ **"Spray"** est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ❖ **"Pyrolyse"** vient de pyrolytique est indiqué le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

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

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

Le dispositif expérimental utilisé pour élaborer nos films est schématisé dans la figure suivante.



**Figure II.1 :** Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

**Les principaux éléments du montage sont :**

- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 3 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.

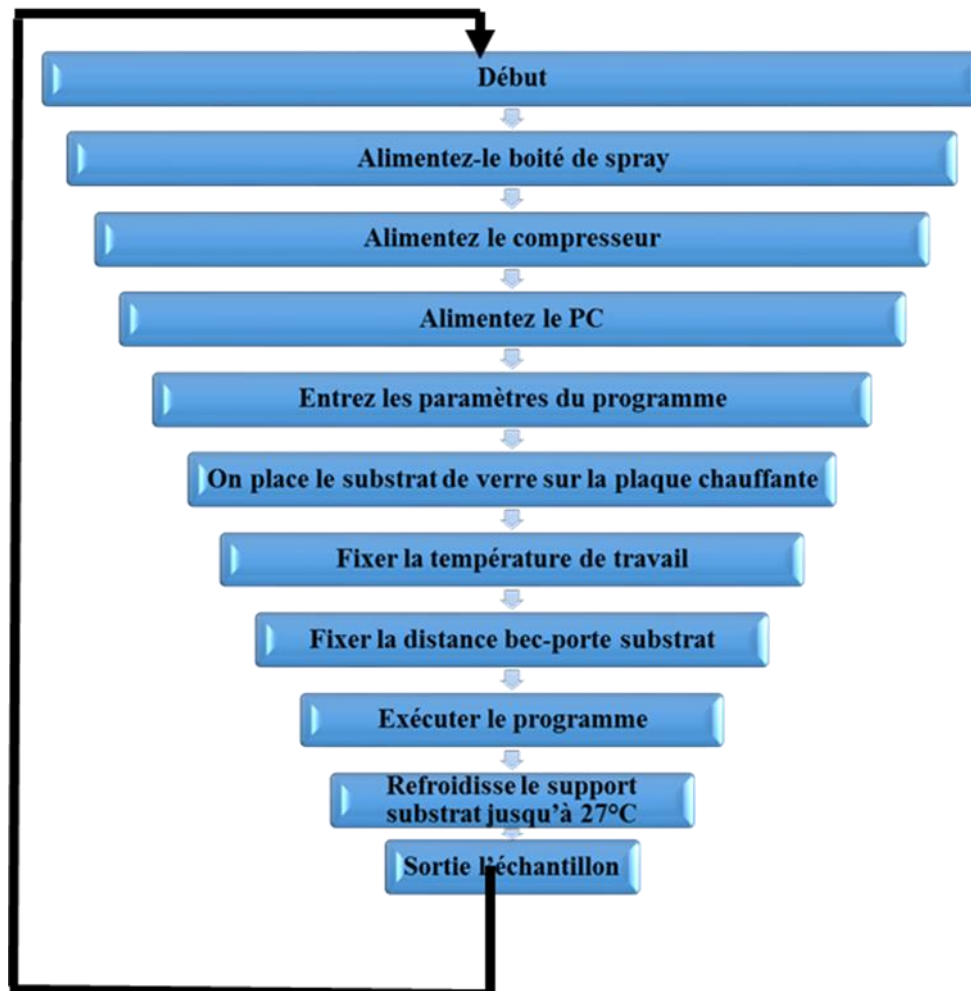
- **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide **d'un thermorégulateur** et **un thermocouple**.

#### **II.4.1. Principe général du procédé Spray**

La technique consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un atomiseur sous la pression d'un gaz. La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Le dépôt peut être réalisé à l'air libre ou dans une enceinte (sous vide). 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 (entre 250 et 600 °C) pour permettre la décomposition des produits dissouts 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 [34].

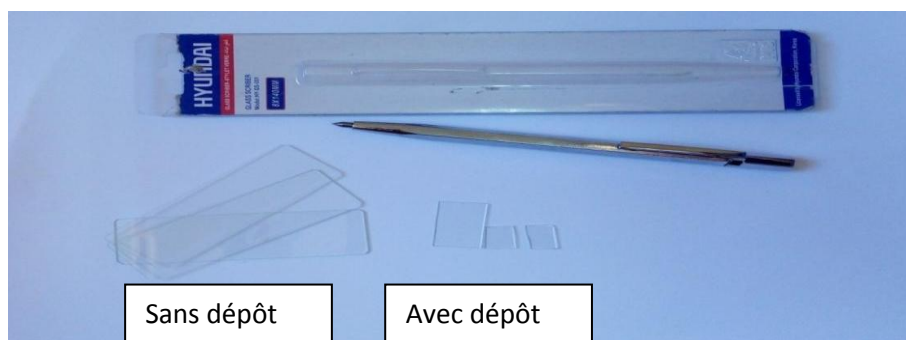
## II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

La procédure de manipulation pour réaliser un dépôt de film est donnée par l'organigramme précédent :



**Figure II.2:** Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

La figure suivante représente un substrat de verre sans dépôt et l'autre avec couche :



**Figure II.3:** Substrats du verre ordinaire sans et avec dépôt.

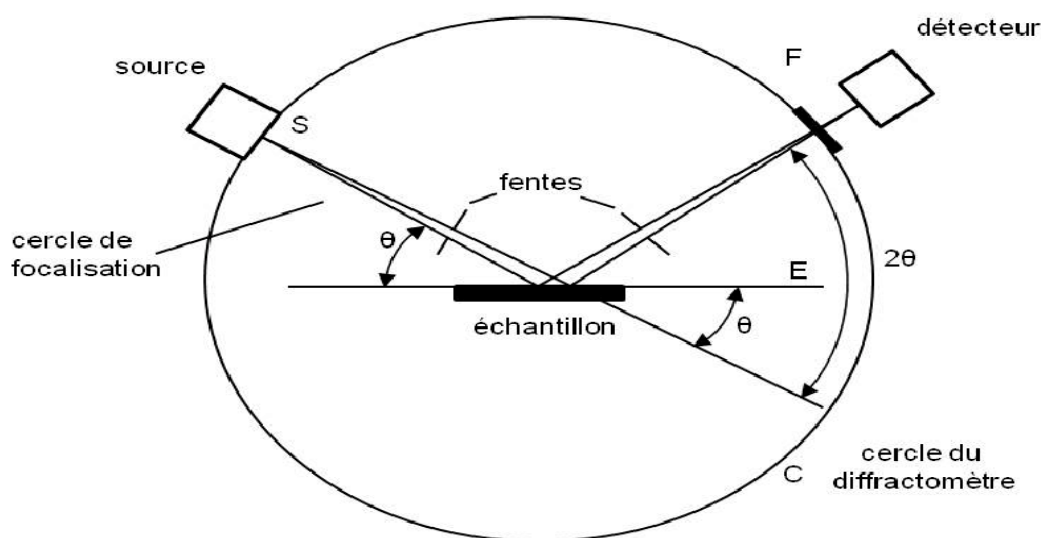
**II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés**

**II.5.1. Caractérisation structural**

**II.5.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ . La figure II.4 montre le schéma du principe de cet appareil.



**Figure II.4 :** Géométrie de détection du diffractomètre .

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de  $2\theta$  avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en prévenant certaines directions suivant la loi de Bragg [35]:

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

Où,

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

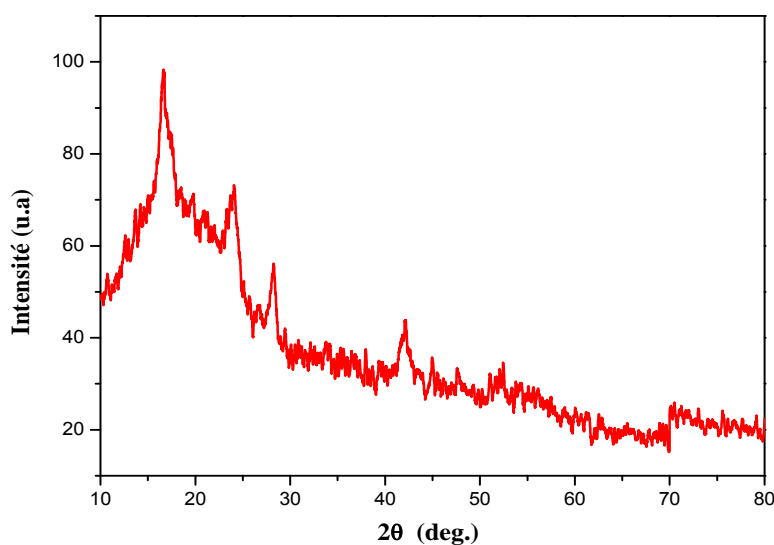
$\lambda$ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  correspondant à la raies  $K\alpha$  du cuivre).

n: L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

$\theta$ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire ( $2\theta$ ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Philips X' Pert. Les rayons-X ont été produit à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.5418 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 20 KV et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 60 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS (N° 41-1445) [35]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de  $\text{SnO}_2$  non dopée est présenté sur la figure II.5.



**Figure II.5 :** Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de  $\text{SnO}_2$  non dopé élaboré à 400 °C.

#### *a. Détermination de la taille des cristallites (D)*

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [35]:

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

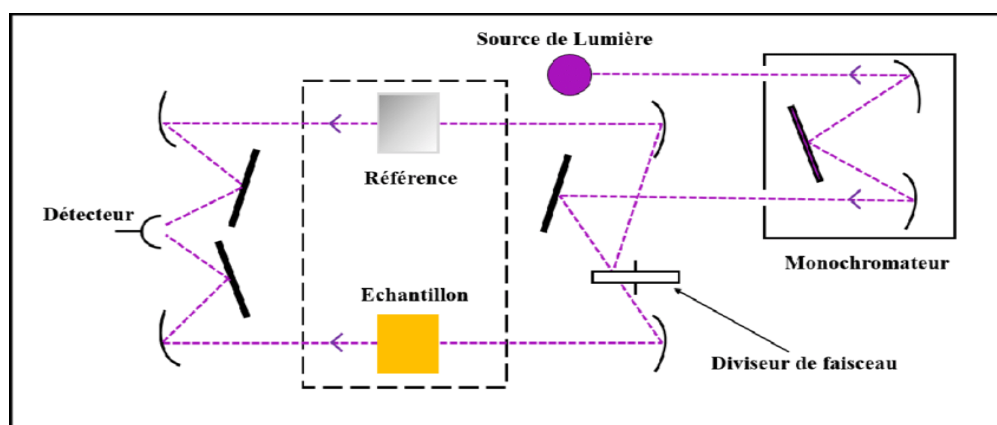
Où :  $D$  est la taille des grains,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\Delta(2\theta) = \beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles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

## II.5.2 Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde.

### II.5.2.1 Spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.6, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV visible et proche de l'infrarouge (370 - 2400 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, la limite d'absorption et de déterminer sa bande interdite [36].



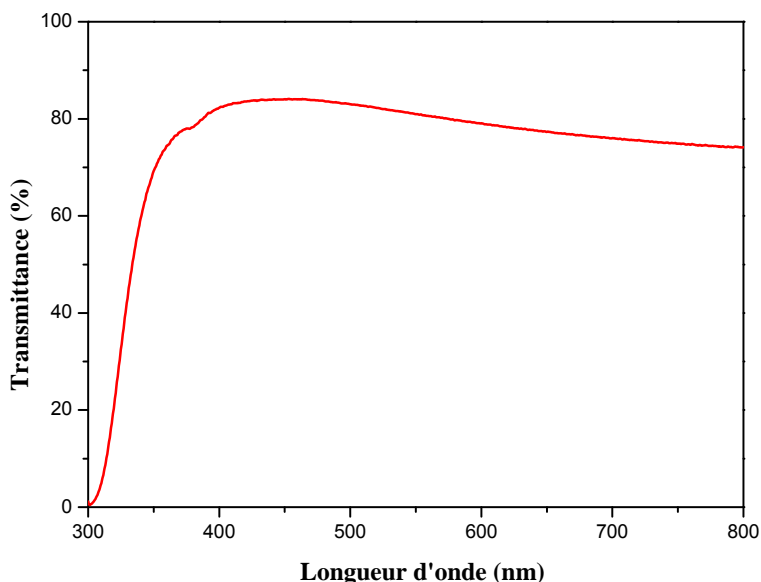
**Figure II.6 :** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [36].

### II.5.2.2. Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmittance, ou transmittance ( $T$ ), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [37].

Pour avoir les courbes de transmittance de nos films déposés sur les substrats en verre ordinaire. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Sur la figure II.7, nous avons rapporté une allure typique d'un spectre de transmittance d'un film SnO<sub>2</sub> non dopé.



**Figure II.7 :** Spectres de transmission optique du film de SnO<sub>2</sub> non dopé.

**a. Le coefficient d'absorption**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [37]:

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(II.3)$$

Où  $d$  est l'épaisseur du revêtement, ( $T$ ) la transmittance en (%) et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption en (cm<sup>-1</sup>) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [37].

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

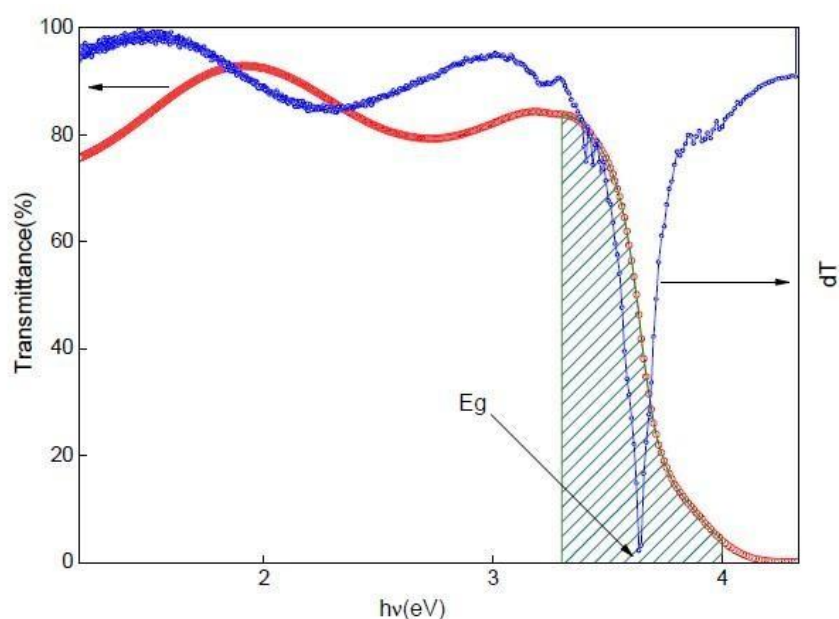
Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi.

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

**b. Gap optique (Eg)**

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable. Au

cours de ce travail, nous avons déterminé les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de dérivée des courbes de transmittance [38].



**Figure II.8 :** Calcul du gap optique par la méthode de dérivée [38].

Le tracé de la première dérivée des courbes de transmittance nous permet de remonter à la valeur du gap optique des couches. En effet, la première dérivée des courbes de transmittance en fonction de l'énergie montre un pic (un minimum) dans la zone du saut de transmittance qui correspond au gap optique. Cette représentation permet de prévoir la qualité des couches et permet de remonter à certaines informations des couches (zone hachurée de la figure II.9).

Par contre, le tracé des courbes de la deuxième dérivée des courbes de transmittance nous permet d'extraire avec exactitude l'énergie du gap optique [36].

### *c. Energie d'Urbach ( $E_U$ )*

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure II.9). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_U$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

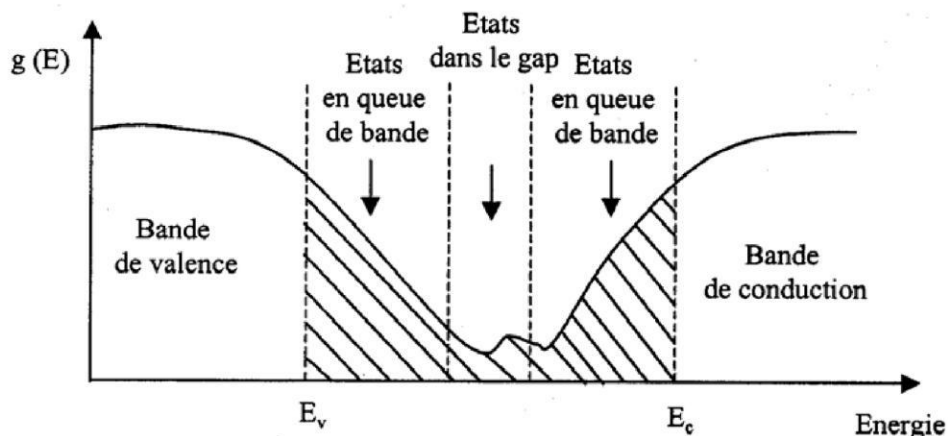


Figure II.9 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [39].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme suivante [39]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots (II.5)$$

Pour déterminer la valeur de  $E_U$ ; en traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  comme illustré dans la figure II.10 suivante :

$$\square \ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots \dots \dots (II.6)$$

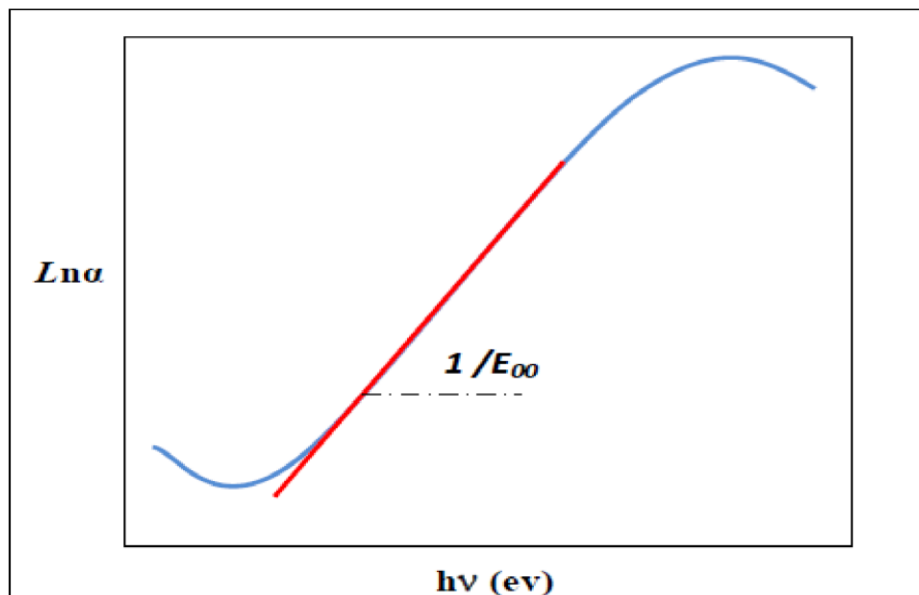


Figure II.10 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  [40].

### II.5.3. caractérisation électriques

### II.5.3.1. La méthode des 4 pointes

La méthode de 4 pointes sert à déduire la résistivité à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [41].

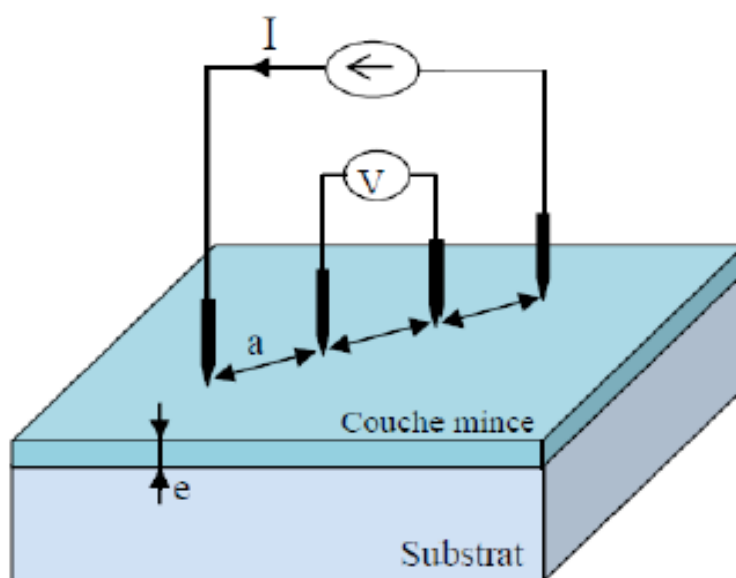
La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure II.11). Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures, la tension  $U$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e.  $e \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \dots \dots \dots (II.7)$$

$\rho$ : la résistivité de la couche et  $d$  l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note  $R_S$  et s'exprime en  $\Omega$ . A un coefficient  $K$  prêt,  $R_S$  est le rapport entre la tension  $U$  et le courant  $I$ . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $K$  vaut  $(\ln 2/\pi)$ .



**Figure II.11** : Schéma d'un dispositif quatre pointes

### II.6. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description du technique spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces à base de  $\text{SnO}_2$  non dopée et dopés aux 3%F, 3%Ni et 3%Zn, ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les

conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette étude.

## ***Chapitre III : Résultats et discussions***



### III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre toutes les résultats porteront sur l'identification des échantillons par la technique de diffraction des rayons X et sur les différentes caractérisations optiques et électriques. L'objectif c'est d'étudier l'effet de dopage par Nickel (Ni), Zinc (Zn) et Fluor (F) sur des films d'oxyde d'étain non dopé et élaborés par la méthode spray pyrolyse. C'est une étude comparative sur les propriétés optoélectroniques des films de SnO<sub>2</sub> en fonction de différents dopants (Ni, Zn et F) pour une concentration fixé à 3%. Nous rappelons que les conditions de dépôts utilisés dans ce travail sont maintenant constantes pour tous les couches minces déposées (Distance Bec (atomiseur)-porte substrat = 15 cm, Temps de dépôt = 10 min, Molarité = 0.1 mol/litre et température de substrat = 400 °C.

### III.2. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance ( $V_d$ ) des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante :

$$V_d = d/t \dots\dots\dots(III.1)$$

Où d: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

<b>Echantillon</b>	<b>Epaisseur, nm</b>	<b>Vitesse de croissance, (nm/min)</b>
<b>100% SnO<sub>2</sub></b>	599	59.9
<b>SnO<sub>2</sub> :3% Ni</b>	413	41.3
<b>SnO<sub>2</sub> :3% Zn</b>	386	38.6
<b>SnO<sub>2</sub> :3% F</b>	388	38.8

**Tableau III.1** : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films SnO<sub>2</sub> en fonction de dopage 3%M (M= Ni, Zn et F).

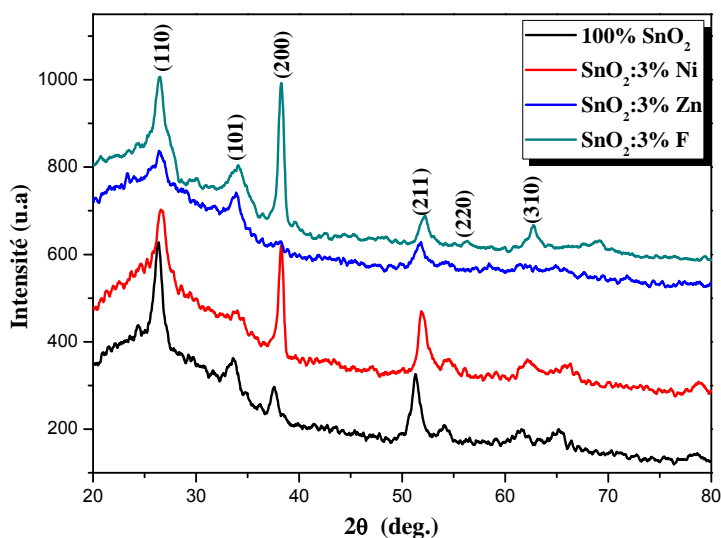
Les valeurs d'épaisseur de couches minces de SnO<sub>2</sub> pur et dopées (3%Ni, 3%Zn et 3%F) sont regroupés dans le tableau III.1. On observe d'après le tableau III.1, une variation dans les valeurs de l'épaisseur entre de 1197 nm jusqu'à 772 nm en fonction de dopage.

On remarque aussi toujours sur le tableau III.1, une décroissance de la vitesse de dépôt ( $V_d$ ) des films dopés par rapport au  $\text{SnO}_2$  pur. Cette décroissance de  $V_d$  en fonction de dopage est du probablement à la diminution des molécules d'oxygène dans le solvant qui est insuffisant pour augmenter la vitesse de croissance, c'est-à-dire une diminution de l'épaisseur du film [42]. Donc, on peut conclure que nos films préparés avec différents dopages (3%Ni, 3%Zn et 3%F) entraînent une diminution de la vitesse de croissance et par conséquent une décroissance de l'épaisseur de la couche mince par rapport au film  $\text{SnO}_2$  non dopé.

### III.3. Caractérisation structurale

#### III. 3.1. Spectres de diffraction des rayons X

Pour déterminer la cristallinité et l'orientation de nos films, nous avons utilisé la diffraction aux rayons X. A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches élaborés de  $\text{SnO}_2$  non dopée et dopées, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, si elles sont cristallines, poly-cristallines ou bien amorphes.



**Figure III.1** : Spectres de diffraction des rayons X des films  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopés (3%Ni, 3%Zn et 3%F).

La figure III.1, représente les diffractogrammes des rayons X des films de  $\text{SnO}_2$  en fonction de dopage. La figure montre que tous les films élaborés sont poly-cristalline avec la présence des plusieurs orientations selon les directions (110), (101), (200), (211), (220) et

(310) avec différentes intensités. Ces pics trouvés, soient pour les couches de SnO<sub>2</sub> pur ou dopées, sont en bonne accord avec les données du fichier JCPDS références (N<sup>o</sup>, 41-1445) qui confirmera la structure tétragonal-cassitérite (rutile) [2-1]. Des résultats similaire ont aussi été trouvés pour les films à base de SnO<sub>2</sub> dopés (Ni ou Co) et co-dopés Ni/Co [43]. De plus, le pic le plus intense pour les films non dopé et dopé au Ni est celui du plan (110) situé autour de l'angle 26°, avec un changement d'orientation au plan (200) situé autour de l'angle 38° pour les films dopés au Ni et F. Le même résultat a été observé par Guermat et al. [44] en étudiant des films de SnO<sub>2</sub> dopé Fluor déposés par la méthode spray pyrolyse.

**a- La taille des cristallites de nos films élaborés**

Les tailles de cristallites (D) des films d'oxyde de zinc no dopé et dopés aux %F, %Ni et %Zn, pour l'orientation (110) et (002) ont été calculées à l'aide de la formule de Scherrer, exprimée par [3-6]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(III.2)$$

Ou,

$\lambda$ : la longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg.

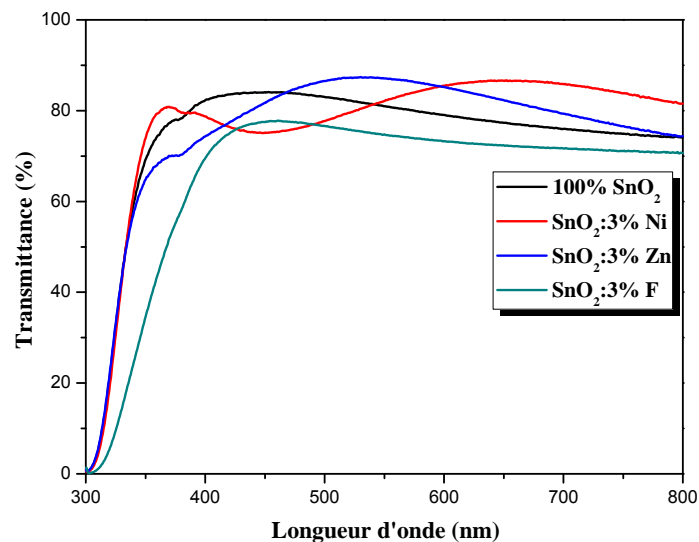
$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur FWHM en radian.

<b>Echantillon</b>	<b>FWHM</b>	<b>D, (nm) pour le plan (110)</b>	<b>FWHM</b>	<b>D, (nm) pour le plan (200)</b>
<b>100% SnO<sub>2</sub></b>	0.73112	11.164	0.59065	14.214
<b>SnO<sub>2</sub> :3% F</b>	0.71834	11.366	0.51137	16.450
<b>SnO<sub>2</sub> :3% Ni</b>	0.70417	11.597	0.4462	18.853
<b>SnO<sub>2</sub> :3% Zn</b>	0.38271	21.331	0.41507	20.265

**Tableau III.2** : La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) et de la taille des cristallites (D) en fonction des dopages (%Ni, %Zn et %F) pour les couches minces du SnO<sub>2</sub>.

D'après le tableau III.2 on constate que les valeurs de FWHM changent inversement avec la taille des cristallites (D) pour les deux plans (110) et (200) en fonction de différents dopants. Comme on le voit, les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. Le même résultat a été observé par Khalfallah et al. [2] en étudiant des films de SnO<sub>2</sub> pur et dopé au Nickel déposés par la technique de dépôt spray pyrolyse. De plus, on constate une augmentation de la taille de cristallite (D) de nos films élaborés pour les deux plans (SnO<sub>2</sub> pur, D = 11.164 nm pour le plan (110) et D = 14.214 nm pour le plan (200)) en fonction de taux de dopage 3%F, 3%Ni et 3%Zn de 11.366 nm, 11.597 nm et 21.331 nm pour le plan (110) et de 16.450 nm, 18.853 nm et 20.265 nm pour le plan (200), respectivement.

#### III.4. Caractérisation optiques



**Figure III.2 :** Spectres de transmission optique des films de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés aux 3%F, 3%Ni et 3%Zn.

L'utilisation des couches du SnO<sub>2</sub> comme conducteur d'électrons et couche tampon dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du SnO<sub>2</sub> pour différents type de dopages (3%F, 3%Ni et 3%Zn) sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Les spectres de la transmission  $T(\lambda)$  pour nos films déposés sur les substrats en verre ordinaire sont obtenus à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 nm- 800 nm), et sont reportés dans la figure III.2. On voit pour les couches dopés une amélioration de la transmittance qui est égale à 86% et 79% pour les dopants Nickel ou Zinc,

respectivement, par rapport au SnO<sub>2</sub> pur (76%). On observe également une diminution de la transmittance avec l'ajoute de Fluor. Le tableau III.3 donne les valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés (3%F, 3%Ni et 3%Zn). Les franges d'interférences observées dans les spectres des films dopés aux Nickel ou Zinc sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces du film mince de SnO<sub>2</sub>, ce qui explique clairement l'homogénéité de nos couches avec des surfaces lisses et uniformes [1].

Echantillon	Transmittance, (T%) pour $\lambda = 700 \text{ nm}$
100% SnO <sub>2</sub>	76
SnO <sub>2</sub> :3% F	72
SnO <sub>2</sub> :3% Ni	86
SnO <sub>2</sub> :3% Zn	79

Tableau III.3 : Valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés.

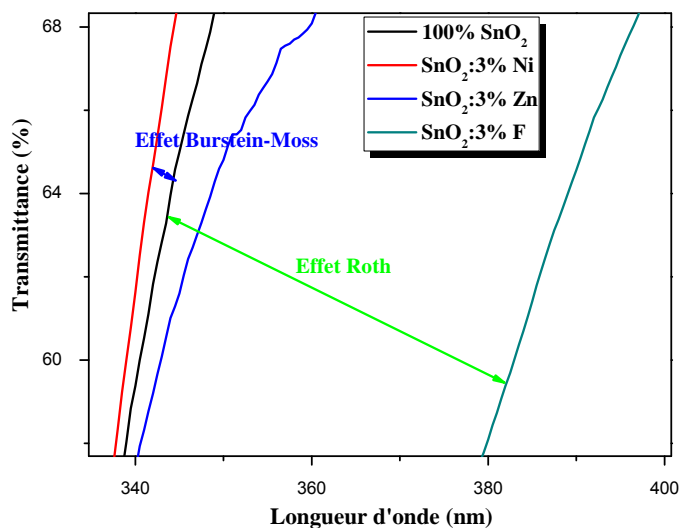


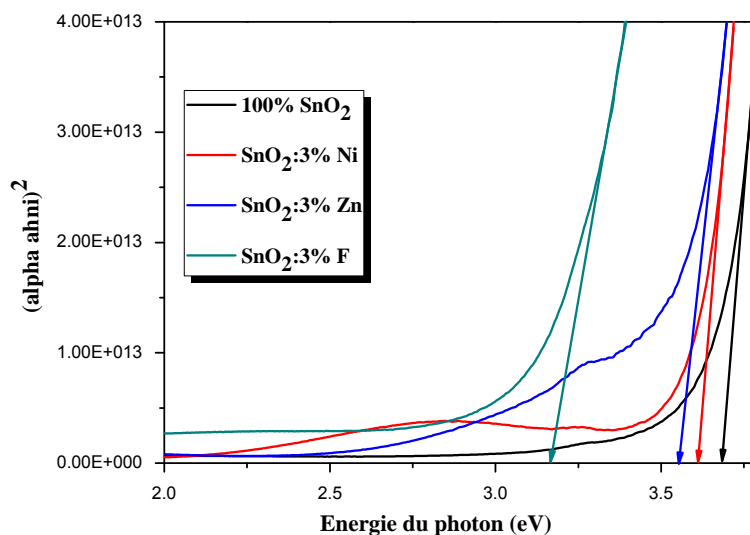
Figure III.3 : Zoom des spectres de transmittance pour  $\lambda \leq 400 \text{ nm}$  de nos films.

Pour mieux voir l'effet de dopage sur le comportement de nos films (SnO<sub>2</sub> pur et dopés), nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm comme illustré dans la figure III.3. Dans cette région des longueurs d'onde  $\leq 400 \text{ nm}$ , on

constate que les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les courtes longueurs d'onde est observé avec l'ajoute de 3%Ni, ce shift se traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [45-4] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Ce comportement a été illustré par plusieurs travaux [2-1]. Il est claire de dire un tel effet se compte positif dans le cas des cellules solaires en couche mince utilisant le SnO<sub>2</sub> comme électrode transparent car il augmente l'absorption des photons et améliore le rendement photonique. L'effet inverse, qui provoque le rétrécissement du gap, est un effet observé pour les films dopés Zinc ou Fluor comme montre la figure III.3. Un shift de la queue d'absorption vers les grandes longueurs d'onde est observé pour les dopants 3%Zn ou 3%F, ce shift se traduit l'effet Roth [5-6].

#### a. Détermination d'énergie de Gap optique (E<sub>g</sub>)

La valeur de gap optique de nos films à base de SnO<sub>2</sub> pur et dopés est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des films élaborés. Pour cela, nous avons déduit le gap optique (E<sub>g</sub>) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc détaillées dans le chapitre II. La valeur de E<sub>g</sub> est déterminée par le trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction  $(h\nu)$  et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ) (voir la figure III.4).



**Figure III.4 :** Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon pour nos films.

Sur le tableau III.4, nous avons enregistré les valeurs du gap optique des films SnO<sub>2</sub> pur et dopés Ni, Zn ou F.

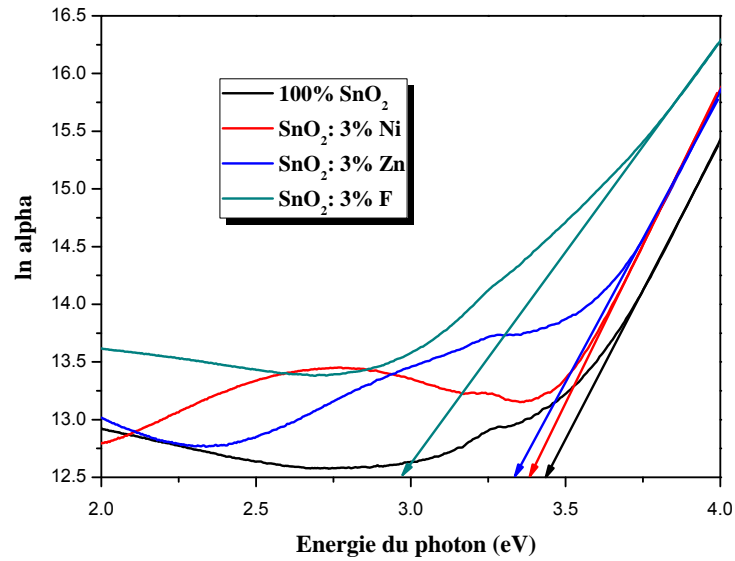
Echantillon	Gap optique, (eV)
100% SnO <sub>2</sub>	3.68
SnO <sub>2</sub> :3% Ni	3.61
SnO <sub>2</sub> :3% Zn	3.55
SnO <sub>2</sub> :3% F	3.16

**Tableau III.4 :** Valeurs du gap optique (E<sub>g</sub>) de couches minces à base de SnO<sub>2</sub> pur et dopées 3%F, 3%Ni et 3%Zn.

D'après le tableau III.4, on remarque que la largeur de la bande interdite (E<sub>g</sub>) diminue de 3.68 eV pour le film non dopé à 3.61eV, 3.55 eV et 3.16 eV pour les films SnO<sub>2</sub> :3%Ni, SnO<sub>2</sub> :3%Zn et SnO<sub>2</sub> :3%F respectivement. Cette diminution du gap optique est due à l'amélioration de la qualité cristalline confirmée par le résultat de DRX. Nous observons un décalage de l'énergie du gap vers les basses énergies (décalage vers le rouge) avec l'ajoute des dopants (Ni, Zn ou f) et aussi par l'augmentation de la taille des cristallites (figure III.2). Cela peut aussi être dû à la diminution des défauts, ce qui pourrait être le nombre d'oxygène. Khalfallah et al. [2], ont étudié la variation du gap optique en fonction du Nickel des films SnO<sub>2</sub> déposés par pyrolyse par pulvérisation et ont également observé une réduction du gap optique. Les résultats trouvés sont en bon accord avec la littérature [1].

#### **b. Energie d'Urbach (E<sub>U</sub>, désordre)**

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de l'énergie d'urbach comme illustre dans la figure III.5. Les valeurs calculées de l'énergie d'Urbach (E<sub>U</sub>) de couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées sont regroupées dans le tableau III.5.



**Figure III.5 :** Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon pour nos films.

Echantillon	Energie d'urbach, (meV)	Gap optique, (eV)
100% SnO <sub>2</sub>	292	3.68
SnO <sub>2</sub> :3% Ni	296	3.61
SnO <sub>2</sub> :3% Zn	300	3.55
SnO <sub>2</sub> :3% F	338	3.16

**Tableau III.5 :** Valeurs de l'énergie d'urbach (désordre) et le gap optique de nos films.

D'après le tableau III.5, on constate que les valeurs de l'énergie d'Urbach sont dans la gamme 292 meV jusqu'à 338 meV en fonction de différents dopages. On remarque aussi que l'évolution de l'énergie d'urbach est inversement proportionnelle à celle du gap optique. Le même résultat a été rapporté dans plusieurs travaux [2-1] [46-47]. Cette variation inverse entre le désordre ( $E_U$ ) et le gap optique ( $E_g$ ) est logique parce que, le désordre est caractérisé par le largueur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes (voir la figure III.6).

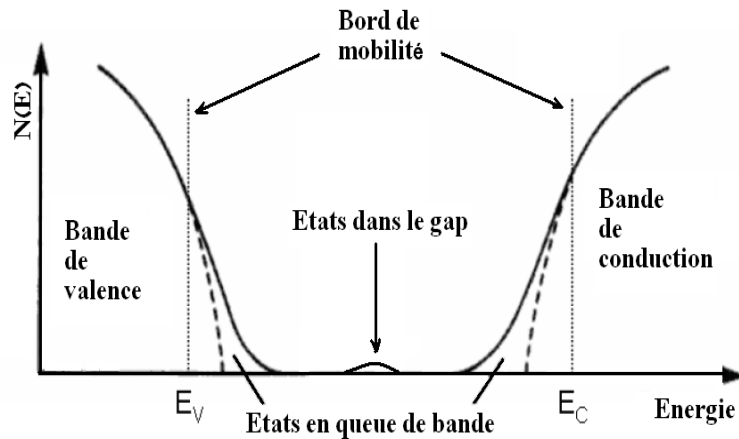


Figure III.6 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [48].

**c. Détermination de l'indice de réfraction**

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétéro-structures de lasers, des dispositifs optoélectroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les films SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés (3%F, 3%Ni et 3%Zn) et, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [49] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg + B}\right)^2} \dots\dots\dots (III.3)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.6.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Indice de réfraction
100% SnO <sub>2</sub>	3.68	2.165
SnO <sub>2</sub> :3% F	3.61	2.182
SnO <sub>2</sub> :3% Ni	3.55	2.197
SnO <sub>2</sub> :3% Zn	3.16	2.301

Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

D'après le tableau III.6 on remarque que les valeurs de l'indice de réfraction (n) se situent entre 2.165 et 2.301, puisque n est fortement liée au gap optique, on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction. De plus, une augmentation de l'indice de réfraction avec l'ajoute de F, Ni et Zn par rapport au SnO<sub>2</sub> non dopé. Ceci signifie que l'augmentation de l'indice de réfraction est due au changement de la densité des couches avec le dopage (F, Ni et Zn). Ce qui provoquera une diminution de la porosité comme indiqué dans le tableau III.7. Avec cette diminution de la porosité, il faut s'attendre à une décroissance de la résistivité électrique due à la forte liaison des cristallites.

**d. Détermination de la porosité**

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [49] :

$$p(\%) = \left( 1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) * 100 \dots \dots \dots (III.4)$$

Où N = 2. Les valeurs de porosité calculées de nos films élaborés sont présentées dans le tableau III.7.

Echantillon	Porosité
100% SnO <sub>2</sub>	10.276
SnO <sub>2</sub> :3% F	11.257
SnO <sub>2</sub> :3% Ni	12.111
SnO <sub>2</sub> :3% Zn	17.747

**Tableau III.7 :** Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

**III.5. Caractérisation électriques**

Le tableau III.8 montre la variation de la résistivité électrique (ρ) et la conductivité électrique (σ) en fonction du dopage au Ni, F et Zn. Nous avons observé que l'ajoute des dopages entraîne une diminution de la résistivité électrique des couches obtenues de 3.750 à 0.105 Ω.cm. La diminution de la résistivité électrique des films SnO<sub>2</sub> avec la concentration Nickel a été également constatée par Khalfallah et al. [2]. De plus, Guermat et al. [1] ont été observé la même évolution de la résistivité pour les films de SnO<sub>2</sub> dopé Zinc élaboré par la

méthode spray pyrolyse. Dans notre cas, le film de SnO<sub>2</sub> dopé Fluor présente la valeur minimale de la résistivité électrique comparée avec les autres films élaborés. Cela veut dire que la couche SnO<sub>2</sub> :3%F est plus conductrice par rapport aux autres couches déposées. Nous constatons que cette diminution de la résistivité peut être interprétée par l'augmentation des porteurs de charges libres.

<b>Echantillon</b>	<b>Résistivité, (<math>\Omega.cm</math>)</b>	<b>Conductivité, (<math>\Omega.cm</math>)<sup>-1</sup></b>
<b>100% SnO<sub>2</sub></b>	3.750	0.266
<b>SnO<sub>2</sub> :3% F</b>	0.105	9.523
<b>SnO<sub>2</sub> :3% Ni</b>	0.150	6.666
<b>SnO<sub>2</sub> :3% Zn</b>	0.440	2.272

**Tableau III.8 :** Variation de la résistivité et la conductivité électrique en fonction du dopage par la technique des 4 pointes.

### **III.6. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons exposé, les résultats expérimentaux concernant des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés Fluor (F), Nickel (Ni) et Zinc (Zn) déposées par spray pyrolyse. Nous avons étudié l'effet du dopage F, Ni et Zn sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films élaborés. L'épaisseur, ainsi que la vitesse de croissance des films élaborés diminue avec l'ajoute des dopants (F, Ni et Zn). D'après l'analyse par DRX ces films sont poly-cristallines avec une structure tétragonale de type rutile, avec un pic le plus intense pour les films non dopé (100% SnO<sub>2</sub>) et dopé au Ni est celui du plan (110) situé autour de l'angle 26°, avec un changement d'orientation au plan (200) situé autour de l'angle 38° pour les films dopés au Ni et F. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre que l'ajoute de Ni et Zn améliore la transmittance par contre le F diminue la transmittance de SnO<sub>2</sub> pur. La caractérisation électrique montre que les films dopés améliores la conductivité électrique du film SnO<sub>2</sub> non dopé ( $\sigma = 0.266 (\Omega.cm)^{-1}$ ) avec le film dopé au Fluor présente la grande valeur de la conductivité ( $\sigma = 9.523 (\Omega.cm)^{-1}$ ).

## *Conclusion générale*



## **Conclusion générale**

Dans ce travail de mémoire de Master on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de semi-conducteur de l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) non dopée et dopées Fluor ( $\text{SnO}_2:3\%\text{F}$ ), Nickel ( $\text{SnO}_2:3\%\text{Ni}$ ) et Zinc ( $\text{SnO}_2:3\%\text{Zn}$ ) afin d'étudier l'effet de la concentration de ses dopants sur les propriétés structurales, optiques et électriques de  $\text{SnO}_2$ .

Dans cette étude, on a fixé les paramètres de dépôt tels que : le temps de dépôt = 10 min, la température de substrat égale à 400 °C, la molarité à 0.1 mol/l, la distance substrat-atomiseur à 15 cm et la concentration des dopants = 3%. Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour la caractérisation de nos films tels que : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, le spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et la méthode des quatre pointes pour les propriétés électriques.

A partir des résultats obtenus en fonction de différents types de dopages (F, Ni ou Zn) avec différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

- ❖ L'analyse par DRX a montré que films déposés par la méthode spray pyrolyse sont poly-cristallines avec une structure tétragonale de type rutile, avec un pic plus intense pour les films non dopé (100%  $\text{SnO}_2$ ) et dopé au Ni est celui du plan (110) situé autour de l'angle 26°, avec un changement d'orientation au plan (200) situé autour de l'angle 38° pour les films dopés au Ni et F.
- ❖ La largeur à la mi-hauteur (FWHM) varie inversement avec la taille des cristallites (D) pour les deux plans (110) et (200) en fonction de différents dopants. Autrement dit, une augmentation de D de nos films pour les deux plans ( $\text{SnO}_2$  pur, D = 11.164 nm pour le plan (110) et D = 14.214 nm pour le plan (200)) en fonction de taux de dopage 3%F, 3%Ni et 3%Zn de 11.366 nm, 11.597 nm et 21.331 nm pour le plan (110) et de 16.450 nm, 18.853 nm et 20.265 nm pour le plan (200), respectivement.
- ❖ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre que l'ajoute de 3%Ni ou 3%Zn améliore la transmittance ( $T(3\%\text{Ni}) = 86\%$  et  $T(3\%\text{Zn}) = 79\%$ ) par contre le 3%F ( $T(3\%\text{F}) = 72\%$ ) diminue la transmittance de  $\text{SnO}_2$  pur ( $T(\text{SnO}_2 \text{ pur}) = 76\%$ ). Autrement dit, la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) diminue de 3.68 eV pour le film non dopé à 3.61eV, 3.55 eV et 3.16 eV pour les films  $\text{SnO}_2:3\%\text{Ni}$ ,  $\text{SnO}_2:3\%\text{Zn}$  et  $\text{SnO}_2:3\%\text{F}$  respectivement.

## *Conclusion générale*

---

- ❖ L'analyse électrique montre que les films dopés améliorent la conductivité électrique du film SnO<sub>2</sub> non dopé ( $\sigma = 0.266 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) avec une valeur grande pour le film dopé au Fluor ( $\sigma = 9.523 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ).

Après les résultats trouvés dans ce travail, on peut conclure que la concentration des dopants de 3%Ni et 3%Zn améliorent la transmittance et que l'ajoute de 3%F améliore la conductivité électrique de SnO<sub>2</sub> déposé par la méthode spray pyrolyse.

Comme perspective, pour améliorer la transmittance et pourquoi pas la conductivité électrique de nos films à base de SnO<sub>2</sub> et toujours pour les mêmes concentrations et les mêmes types de dopants (Ni, Zn et F) on peut changer certaines conditions tels que : les sources (de SnO<sub>2</sub>, de Ni, de Zn et de F), le temps de dépôt (5 min, 10 min, 15 min, ...), la température de substrat (300°C, 400°C, 450 °C et 500°C), la molarité (0.1 mol/l, 0.12 mol/l, ...), la distance substrat-atomiseur (10 cm, 12 cm, 15 cm, ...), la méthode de dépôt (Sol gel, CVD,...) afin d'étudier l'effet de ces conditions sur les propriétés physiques des films élaborés.

## *Références bibliographiques*



***Références bibliographiques***

[1] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Nadir Bouarissa, Mehdi Khalfallah, Abderrahmane Herbadji, “Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films”, The European Physical Journal Applied Physics, Vol. 97, N°. 02, (2022), pp. 14.

[2] Mehdi Khalfallah, Noubel Guermat, Warda Daranféd, Nadir Bouarissa, Haddi Bakhti, “Hydrophilic nickel doped porous SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis”, Physica Scripta, Vol. 95, N°. 09, (2020), pp. 095805.

[3] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, Journal of Molecular Structure, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.

[4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, Annales de Chimie - Science des Matériaux, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.

[5] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications”, Journal of Nano- and Electronic Physics, Vol. 13, N°. 6, (2021), pp. 06016.

[6] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, Journal of Nano- and Electronic Physics, Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 06001.

[7] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films used as solar absorbers”, Annales de Chimie - Science des Matériaux, Vol. 44, N°. 02, (2020), pp. 121 – 126.

[8] Md. Abu Sayeed, Hasan Khaled Rouf, “Al-doped SnO<sub>2</sub> thin films: impacts of high temperature annealing on the structural, optical and electrical properties”, journal of materials research and technology, Vol. 15, (2021), pp. 3409-3425.

- [9] P. Nithyadharseni, K.P. Abhilash, Shaikshavali Petnikota, M.R. Anilkumar, Rajan Jose, K.I. Ozoemenae, R. Vijayaraghavan, Pranav Kulkarni, Geetha Balakrishna, B.V.R. Chowdari, Stefan Adams, M.V. Reddy, “Synthesis and Lithium Storage Properties of Zn, Co and Mg doped SnO<sub>2</sub> Nano Materials”, *Electrochimica Acta*, Vol. 247, (2017), pp. 358–370.
- [10] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, “Investigation of properties thin films ZnO and SnO<sub>2</sub> prepared with spray pyrolysis”, *The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19)*, 04-05 December 2019, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN : 978-1-7281-5356-8, pp. 01 – 04.
- [11] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18)*, 17-18 December 2018, El Oued – Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN: 978-1-7281-0112-5, pp. 01-04.
- [12] D. Vaufrey, “Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques”, *Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon*, (2003).
- [13] Ahlam Kardi, Siham Ben saoucha, “Elaboration et caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopée et dopées fluor par spray pyrolyse”, *Mémoire de Master, Université de M’sila*, (2019).
- [14] Badr Eddine Bouchouachi, Abdelhalim Larbi, “Elaboration et caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées nickel déposées par le technique spray pyrolyse”, *Mémoire de Master, Université de M’sila*, (2019).
- [15] B. Afoufou, “Etude du dopage des couches minces SnO<sub>2</sub>:In élaborées par spray ultrasonique”, *Mémoire de Master, Université de Biskra*, (2016).
- [16] Boualem Aichouche, Youcef Gharbi, “Effet de dopage et co-dopage sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse Mémoire de Master, Université de M’sila, (2019).
- [17] A. Rahal, S. Benramache, B. Benhaoua, “Preparation of n-type semiconductor SnO<sub>2</sub> thin films”, *Journal of Semiconductors*, 34 (2013), pp. 083002.
- [18] Kahina Medjnoun, “Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche”, *Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou*, (2009).

- [19] Nacer Boubrik, “Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction”, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2013).
- [20] Ouiza Boussoum, “Etude de l’effet d’une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d’une cellule solaire au Silicium”, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2011).
- [21] Tawous KACEL, “Couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations”, Université de Sétif 1, (2007).
- [22] Hani Mezenner, Badis Nouicer, “Synthèse et caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées Sb pour des applications opto-électriques”, Mémoire de Master, Université de Jijel, (2019).
- [23] Noubel Guermat, Warda Daranféd and Kamel Mirouh, “Enhancement in the electrical and optical properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Cobalt and Nickel”, The 2<sup>nd</sup> Algerian-German International Conference on New Technologies and their applications, 21–23 September 2019, Setif – Algeria.
- [24] Haya Soumia, “Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO<sub>2</sub> dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photo catalytiques”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, (2018).
- [25] Mehdi Mesrouk, “Etude d’une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/ TCO pour une cellule solaire organique”, mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2013).
- [26] F. Khenatcha, “Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique”, Mémoire de Magister, Ecole Normale Supérieure de l’Enseignement Technologique d’Oran, (2011).
- [27] Mohamed Abdelkrim Ousguef, “Elaboration et Caractérisation Structurale de Couches Minces du Trioxyde de Tungstène WO<sub>3</sub>”, Mémoire de Magister, Ecole Normale Supérieure de l’Enseignement Technologique d’Oran, (2014).
- [28] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Effect of Fluorine Doping on the Properties of SnO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications”, 1<sup>ère</sup> Conférence Nationale sur la Transition Energétique en Algérie, 08 – 09 Mars 2020, M’sila – Algérie.
- [29] Warda Daranféd, “Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, (2008).

- [30] Hemeir Wassila-Khamouli Achouak, “L’effet du taux de dopage par In sur les propriétés des couches minces d’oxyde de cobalt élaborées par spray pneumatique”, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [31] Chaabi Hamadane, Amroune Ramzi, “Étude les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées Zinc élaborées par spray pyrolyse”, Mémoire de Master, Université de M’sila, (2020).
- [32] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, Chen, F. Chen, et H. Ma, “Electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub>: Sb films prepared on polyimide substrate by rf bias sputtering”, Applied surface science, Vol. 189, (2002), pp. 157-161.
- [33] Salah Boulmelh, “Élaboration et caractérisation d’un dépôt de couches minces d’oxyde de zinc par spray pyrolyse”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, (2015).
- [34] Oussama Rayane, Abderrehmane Cheikhaoui, “Etude l’effet de dopage et de co-dopage par le Cobalt et le Nickel sur les propriétés des couches minces de SnO<sub>2</sub> préparées par spray pyrolyse”, Mémoire de Master, Université de M'sila, (2020).
- [35] P.P. Sahay, R.K. Mishra, S.N. Pandey, S. Jha, M. Shamsuddin, “Structural, dielectric and photoluminescence properties of co-precipitated Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles”, Current Applied Physics, Vol. 13, (2013), pp. 479-486.
- [36] Rafia Barir, “Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d’oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray”, Thèse de Doctorat, Université de Ouargla, (2018).
- [37] S. Sivakumar, E. Manikandan, B. Mahalakshmi, Nazir Ahmad mala, L. Nelson prabu, “Synthesis and characterization of optical, magnetic and electrochemical behavior of manganese–zinc co-doped tin oxide nanoparticles”, Vacuum, Vol. 173, (2020), pp. 109116.
- [38] Y. Bouznit, A. Henni, “Characterization of Sb doped SnO<sub>2</sub> films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 233, (2019), pp. 242-248.
- [39] Li-Bin Shi, Guo-Quan Qi, Hai-Kuan Dong, “First-principles study of the magnetic properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub>”, Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 16, (2013), pp. 877–883.
- [40] Lilia Baghriche, “Elaboration et caractérisation des couches minces d’Oxyde de Zinc et Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2015).

- [41] Mohamed Abdelkrim Ousguef, “Elaboration et Caractérisation Structurale de Couches Minces du Trioxyde de Tungstène  $WO_3$ ”, Mémoire de Magister, ENP - ORAN, (2014).
- [42] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, “Investigation of properties thin films ZnO and  $SnO_2$  prepared with spray pyrolysis”, The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19), 04-05 December 2019, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, pp. 01 – 04, ISBN : 978-1-7281-5356-8..
- [43] Warda Darnfed, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Elaboration of tin oxide ( $SnO_2$ ) thin films doped and co-doped with divalent metal”, 1st International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation (IC-CMEP'22), 09 – 10 March 2022, Ouargla– Algeria.
- [44] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Kamel Mirouh, “Effect of Fluorine Doping on the Properties of  $SnO_2$  Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications”, 1ère Conférence Nationale sur la Transition Energétique en Algérie (CNTEA1'20), 08 – 09 Mars 2020, M'sila – Algérie.
- [45] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Kamel Mirouh, “Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of  $ZnO/8\%F/1\%Co/3\%Mg$  Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis”, Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism, Vol. 5, Nr. 5, (2021), pp. 873-880.
- [46] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Kamel Mirouh, Badreddine Bouchouachi, Abdelhalim Larbi, “Elaboration and characterization of  $SnO_2/Ni$  thin films grown by spray pyrolysis”, The 5<sup>TH</sup> International Conferene on Advances in Mechanical Engineering (ICAME'19), 17 – 19 December 2019, Istanbul – Turkey.
- [47] Noubel Guermat, Warda Darnfed, “Deposition times influence on properties of 8 wt% Fluorine – doped Tin Oxide thin films deposited by spray pyrolysis”, International Conference on Mechanics and Materials (ICMM'19), 11- 12 November 2019, Setif – Algeria
- [48] Warda Darnfed, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $Cu_2ZnSnS_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, (2013).

[49] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Analysis of the effect of copper concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of Cu:SnO<sub>2</sub> thin films”, 1st International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences (ICEANS’22), 10-13 May 2022, Konya, Turkey.

## **Résumé**

Dans ce travail, nous avons caractérisé et étudié l'influence de l'ajoute de la concentration des dopants de Fluor (3%F), Nickel (3%Ni) et Zinc (3%Zn) sur les propriétés structurales, optiques et électriques de SnO<sub>2</sub> élaborés par la méthode spray pyrolyse. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos films : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et la méthode des quatre pointes pour les propriétés électriques. Les échantillons déposés montre que films élaborés par la méthode spray pyrolyse sont polycristallines avec une structure tétragonale de type rutile, avec un pic plus intense pour les films non dopé (100% SnO<sub>2</sub>) et dopé au Ni est celui du plan (110) situé autour de l'angle 26°, avec un changement d'orientation au plan (200) situé autour de l'angle 38° pour les films dopés au Ni et F. L'addition du dopant au F diminue la transmittance par contre les autres améliorent la transmittance de SnO<sub>2</sub> pur avec une valeur maximale égale à 86% pour SnO<sub>2</sub>:3%Ni. L'analyse électrique montre que tous les films dopés améliores la conductivité électrique du film SnO<sub>2</sub> pur avec une valeur grande pour le film dopé au Fluor ( $\sigma = 9.523 (\Omega.cm)^{-1}$ ). D'après ce travail on peut l'utilisé le SnO<sub>2</sub>:3%F comme électrode transparente conductrice dans les cellules solaires en couche mince.

**Mots clés :** Couches minces, SnO<sub>2</sub>, 3%Ni, 3%Zn, 3%F, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Conductivité électrique.

### **Abstract:**

In this work, we have characterized and studied the influence of adding the concentration of dopants of Fluor (3%F), Nickel (3%Ni) and Zinc (3%Zn) on the structural, optical and electrical properties. of SnO<sub>2</sub> produced by the spray pyrolysis method. For this, several techniques were used for the characterization of our films: X-ray diffraction (XRD) for the structural study, UV-visible spectrophotometer for the optical properties and the four-point method for the electrical properties. The samples deposited show that films produced by the spray pyrolysis method are polycrystalline with a tetragonal structure of the rutile type, with a more intense peak for the films not doped (100% SnO<sub>2</sub>) and doped with Ni is that of the plane (110) located around the 26° angle, with a change of orientation to the (200) plane located around the 38° angle for the Ni and F doped films. The addition of the F dopant decreases the transmittance on the other hand others improve the transmittance of pure SnO<sub>2</sub> with a maximum value equal to 86% for SnO<sub>2</sub>:3%Ni. The electrical analysis shows that all the doped films improve the electrical conductivity of the pure SnO<sub>2</sub> film with a high value for the fluoride doped film ( $\sigma = 9.523 (\Omega.cm)^{-1}$ ). According to this work, SnO<sub>2</sub>:3%F can be used as a conductive transparent electrode in thin film solar cells.

Keywords: Thin layers, SnO<sub>2</sub>, 3%Ni, 3%Zn, 3%F, Pyrolysis spray, XRD, Transmittance, Electrical conductivity.

### ملخص:

في هذا العمل قمنا بتوصيف ودراسة تأثير اضافة تركيز إصابات الفلور, (F 3%) النيكل (Ni 3%) و (Zn 3%) على الخواص التركيبية و البصرية والكهربائية. عن طريق طريقة الانحلال الحراري للرش. لهذا الغرض, تم استخدام العديد من التقنيات لتوصيف افلامنا (DRX): للدراسة الهيكلية، ومقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية وطريقة النقاط الأربعة للخصائص الكهربائية. تظهر العينات ان الاغشية التي يتم إنتاجها بطريقة الإنحلال الحراري للرش هي عبارة عند عدة بلورات ذات هيكل رباعي الزوايا من النوع الروتيل، مع ذروة اكثر كثافة للأغشية الغير المخدرة (100% SnO<sub>2</sub>) والمخدرة بالنيكل هي تلك الموجودة في المستوى (110) تقع حول الزاوية 26 درجة، مع تغيير الاتجاه الى المستوى (200) الموجودة حول الزاوية 38 درجة للأفلام المخدرة Ni و F.SnO<sub>2</sub> النقي بقيمة قسوى تساوي % 86 ل Ni.SnO<sub>2</sub> 3% يوضح التحليل الكهربائي أن جميع الأفلام المخدرة تعمل على تحسين التوصيل الكهربائي لفيلم SnO<sub>2</sub> النقي بقيمة عالية للفيلم المشبع بالفلورايد  $\sigma = 9.523 (\Omega.cm)$  وفقا لهذا العمل يمكن استخدام F.SnO<sub>2</sub> 3% كقطب كهربائي شفاف موصل في الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة.