

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : 2025/ME/04



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : Micro-électronique

Mémoire présenté pour l'obtention du
diplôme de Master Académique

Présenté par:

ALLAM ISLAM & BOUKHAROUBA HALIM

Intitulé :

Étude et simulation des propriétés optiques des films minces transparents de L'oxyde d'étain (SnO₂)

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. BEN TOUMI Miloud
Pr. GUERMAT Noubel
Dr. BAKHTI Haddi
Dr. KAHLOUCHE Ahmed

Université de M'sila
Université de M'sila
Université de M'sila
Université de M'sila

Président
Rapporteur
Co-Rapporteur
Examineur

Année universitaire : 2024 /2025

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu

A remercier Dieu pour nous a guidé et donné la force, le courage et la patience pour réaliser au mieux ce travail.

*Nous tenons à exprimer notre plus profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre encadreur, **Pr. GUERMAT Noubel**, et à notre co-encadreur, **Dr. BAKHTI Haddi**, tous deux enseignants à l'Université de M'sila, pour leurs précieux conseils et leur soutien indéfectible.*

*Nous adressons également nos remerciements aux membres du jury, Monsieur **BEN TOUMI Miloud** et Monsieur **KAHLOUCHE AHMED**, pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

Nous souhaitons également remercier tous ceux qui nous ont soutenu, que ce soit directement ou indirectement.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

*À mes chers parents, qu'ALLAH les protège et les garde, pour
leur soutien moral et financier,*

Pour leurs encouragements constants, et pour les sacrifices qu'ils ont endurés.

À mes sœurs, mes frères, et à toute ma famille, proche ou lointaine.

À tous mes amis d'études, en particulier ceux du domaine de l'électronique

Résumé :

Dans cette étude, nous avons analysé l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2), déposées sur des substrats en verre ordinaire par la technique de spray pyrolyse. Les mesures réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible ont joué un rôle clé dans l'évaluation de la qualité optique des films élaborés. Les résultats ont mis en évidence une diminution progressive de la transmittance dans la région UV-Vis, passant de 71 % pour le film de 350 nm à 63 % pour celui de 750 nm, la meilleure transmission étant obtenue pour l'épaisseur la plus faible. Par ailleurs, une réduction de la bande interdite optique a été observée, passant de 3.92 eV à 3.52 eV avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui reflète une modification de la structure électronique des films. L'indice de réfraction et la porosité ont également montré une forte corrélation avec cette variation du gap optique. Pour approfondir cette analyse, un programme Matlab a été développé afin de simuler la réponse optique des couches de SnO_2 en fonction de leur épaisseur. Les résultats obtenus par simulation sont en bon accord avec les données expérimentales, confirmant ainsi la validité du modèle proposé. Cette approche combinée, expérimentale et théorique, permet une meilleure compréhension des mécanismes influençant les propriétés optiques des films, et ouvre la voie à leur optimisation pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques ou photovoltaïques.

Mots-clés : Films minces, ZnO , temps de dépôt, propriétés optiques, pyrolyse par pulvérisation, simulation.

Abstract:

In this study, we analyzed the influence of thickness on the optical properties of tin oxide (SnO_2) thin films deposited on standard glass substrates using the spray pyrolysis technique. UV-Visible spectrophotometry measurements played a key role in evaluating the optical quality of the deposited films. The results revealed a gradual decrease in transmittance within the UV-Vis region, dropping from 71% for the 350 nm film to 63% for the 750 nm film, with the highest transmittance observed at the lowest thickness. Additionally, a reduction in the optical band gap was observed, decreasing from 3.92 eV to 3.52 eV as the film thickness increased. This trend reflects changes in the electronic structure of the films. The refractive index and porosity also showed a strong correlation with the variation in the optical band gap.

To further support this analysis, a Matlab program was developed to simulate the optical response of SnO_2 layers as a function of thickness. The simulation results were in good agreement with the experimental data, validating the proposed model. This combined experimental and theoretical approach provides a deeper understanding of the mechanisms affecting the optical properties of the films and paves the way for their optimization in optoelectronic or photovoltaic device applications.

Keywords: Thin films, ZnO , Deposition time, Optical properties, Spray pyrolysis, Simulation.

ملخص :

في هذه الدراسة، قمنا بتحليل تأثير السمك على الخواص البصرية لأغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2)، المترسبة على ركائز زجاجية عادية بتقنية التخلل الحراري بالرش. لعبت القياسات التي أجريت باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية دوراً رئيسياً في تقييم الجودة البصرية للأغشية المنتجة. أبرزت النتائج انخفاضاً تدريجياً في النفاذية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، من 71% للأغشية ذات سمك 350 نانومتر إلى 63% للأغشية ذات سمك 750 نانومتر، مع الحصول على أفضل نفاذية لأدنى سمك. علاوة على ذلك، لوحظ انخفاض في فجوة النطاق البصري، من 3.92 إلكترون فولت إلى 3.52 إلكترون فولت مع زيادة السمك، مما يعكس تعديلاً في التركيب الإلكتروني للأغشية. أظهر معامل الانكسار والمسامية أيضاً ارتباطاً قوياً بهذا الاختلاف في فجوة النطاق البصري. لمزيد من هذا التحليل، تم تطوير برنامج Matlab لمحاكاة الاستجابة البصرية لطبقات SnO_2 كدالة لسمكها. تتوافق نتائج المحاكاة بشكل جيد مع البيانات التجريبية، مما يؤكد صحة النموذج المقترح. يوفر هذا النهج التجريبي والنظري المدمج فهماً أفضل للآليات المؤثرة على الخصائص البصرية للأغشية، وبمهد الطريق لتحسينها في الأجهزة الكهروضوئية أو الكهروضوئية.

في هذه الدراسة، قمنا بتحليل تأثير السمك على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد القصدير الرقيقة (SnO_2) المترسبة على ركائز زجاجية عادية باستخدام تقنية التخلل الحراري بالرش. لعبت القياسات التي أجريت باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية دوراً رئيسياً في تقييم الجودة البصرية للأغشية الناتجة. أظهرت النتائج انخفاضاً تدريجياً في نفاذية الضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، من 71% للأغشية ذات سمك 350 نانومتر إلى 63% للأغشية ذات سمك 750 نانومتر، مع الحصول على أفضل نفاذية للأغشية ذات السمك الأقل. علاوة على ذلك، لوحظ انخفاض في فجوة النطاق الضوئي من 3.92 إلكترون فولت إلى 3.52 إلكترون فولت مع زيادة السمك، مما يعكس تغييراً في التركيب الإلكتروني للأغشية. كما أظهر معامل الانكسار والمسامية ارتباطاً قوياً بهذا الاختلاف في فجوة النطاق الضوئي. ولتعزيز هذا التحليل، طُوّر برنامج Matlab لمحاكاة الاستجابة الضوئية لطبقات SnO_2 كدالة لسمكها. وتتوافق نتائج المحاكاة بشكل جيد مع البيانات التجريبية، مما يؤكد صحة النموذج المقترح. يتيح هذا النهج التجريبي والنظري المدمج فهماً أفضل للآليات المؤثرة على الخصائص البصرية للأغشية، ويفتح الطريق لتحسينها للتطبيقات في الأجهزة الإلكترونية البصرية أو الكهروضوئية. الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير، SnO_2 الأغشية الرقيقة، الخصائص البصرية، النفاذية، فجوة النطاق، المحاكاة، المواد الموصلة الشفافة.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، أكسيد الزنك، زمن الترسيب، الخصائص البصرية، التخلل الحراري بالرش، المحاكاة.

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Résumé Abstract	
Sommaire	
Liste de figures	
Liste de Tableaux	
Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I : Généralités sur les couches minces	
I.1- Introduction	5
I.2-Couches minces	5
I.2.1- Définition d'une couche mince	5
I.2.2- Intérêt et caractéristiques des couches minces	5
I.2.3- Applications des couches minces	6
I.2.4- Mécanismes de croissance des couches minces	7
I.3- Techniques de dépôts des couches minces	9
I.3.1- Les méthodes physiques	10
I.3.2- Les méthodes chimique	13
I.4- Méthode de pulvérisation thermique chimique (Spray Pyrolysis)	14
I.4.1- Principe général du procédé spray	14
I.5- Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	16
I.6- L'oxyde d'étain (SnO ₂)	16
I.6.1- Le choix du SnO ₂	16
I.6.2- Intérêt technologique de SnO ₂	16
I.6.3- Le choix du procédé de dépôt	17
I.7- Applications de l'oxyde d'étain	17
I.7.1- Batteries au lithium-ion	17
I.7.2- Les cellules solaires	18
I.7.3- Capteurs de gaz	19
I.8- Conclusion	20
I.9- Références Chapitre I	21
Chapitre II : propriétés de SnO₂ présentation des dispositifs expérimentaux	

II.1- Introduction	24
II.2-Synthèse bibliographique sur les propriétés de SnO₂	24
II.2.1-Propriétés structurelles	24
II.2.2-Structure de bandes de SnO₂	25
II.2.3-Propriétés optiques	26
II.2.4-Propriétés électriques	27
II.3-Dépôts des couches transparentes par la technique Spray	27
II.4-Les appareils utilisés dans les caractérisations des couches déposées	30
II.4.1-Prophilomètre	30
II.4.2-Caractérisation optique	31
II.5-Conclusion	32
II.6-Références du chapitre II	33
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1-Introduction	34
III.2-Résultats expérimentaux	34
III.3-Résultats de simulation	42
III.3.1-Introduction	42
III.3.2-Algorithmme	42
III.3.3-Résultat de simulation de la transmittance	43
III.4-Conclusion	45
III.5-Références du chapitre III	46
Conclusion générale	48

Liste de figures

Figure I.1 : Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat.

Figure I.2 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat et (b) : la morphologie du substrat.

Figure I.3 : Représente l'étape de la coalescence

Figure I.4 : Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence et (b) : la croissance.

Figure I.5 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces.

Figure I.6 : Méthode d'évaporation thermique.

Figure I.7 : Dépôt par pulvérisation cathodique.

Figure I.8 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

Figure I.9 : Épitaxie par jets moléculaires.

Figure I.10 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Figure I.11 : Principe de la batterie Li-ion.

Figure I.12 : Structure d'une cellule solaire en silicium amorphe pin

Figure I.13 : Schématisation de l'effet de piégeage de la lumière.

Figure I.14 : Exemple de détecteur de CO basé sur une couche mince de SnO₂.

Figure II.1 : Structure de SnO₂ tétragonale cassitérite.

Figure II.2 : Structure Electronique de la Molécule SnO₂.

Figure II.3 : (a) Structures de bande, et (b) densité des états de SnO₂.

Figure II.4 : Spectre de transmission optique des films de SnO₂ pour différentes conductivités des films.

Figure II.5 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

Figure II.6 : Image de SnCl₂·2H₂O.

Figure II.7 : Méthodes par profilomètre laser.

Figure II.8 : Représentation schématique du spectrophotomètre .

Figure II.9 : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101PC-SHIMADZU) [9].

Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films minces à base de SnO₂ en fonction du temps de dépôt (5 min, 7 min et 9 min).

Figure III.2 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO₂ en fonction du temps d'élaboration.

Figure III.3 : Variation du gap optique (E_g) de nos couches minces élaborées par spray pyrolyse.

Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

Figure III.5 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln(α) en fonction de l'énergie de photon.

Figure III.6 : Variation de l'énergie d'urbach (EU) et du gap optique (Eg) de nos couches minces élaborées par spray pyrolyse.

Figure III.7 : Variation de l'indice de réfraction et le gap optique en fonction de l'épaisseur des films de SnO₂.

Figure III.8 : Variation de la porosité en fonction de l'épaisseur des films de SnO₂.

Figure III.9 : Algorithme de simulation

Figure III.10 : Simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde de film SnO₂ pour une épaisseur de 350 nm.

Figure III.11 : Simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde de nos films.

Liste de Tableaux

Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO ₂ .	
--	--

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les oxydes conducteurs transparents (TCO) tels que l'oxyde d'étain (SnO₂) [1-3], l'oxyde de zinc (ZnO) [4, 5], l'oxyde d'indium (In₂O₃, ITO), l'oxyde de fer et l'oxyde de titane (TiO₂) ont suscité un intérêt croissant dans la recherche, en raison de leurs excellentes propriétés optiques, modulables selon les besoins des applications. Parmi eux, l'oxyde d'indium-étain est couramment utilisé comme électrode transparente dans les cellules photovoltaïques, les écrans plats, les diodes électroluminescentes et les capteurs de gaz. Toutefois, son coût élevé a encouragé le développement de matériaux alternatifs plus accessibles. L'oxyde d'étain se distingue comme l'un des candidats les plus prometteurs. Ce matériau possède de nombreux avantages : un coût de production relativement faible, une large bande interdite comprise entre 3.6 et 4 eV, une énergie de liaison excitonique élevée (~ 60 meV), ainsi qu'une bonne stabilité thermique et chimique [6-8]. Il est également transparent dans l'ultraviolet, ce qui élargit son champ d'application. Sur le plan structural, le SnO₂ cristallise dans une structure tétragonale de type rutile et se comporte comme un semiconducteur de type n [1]. Plusieurs techniques ont été utilisées pour le dépôt de films minces de SnO₂ aux performances optimales (basse résistivité, forte cristallinité, haute transmittance), notamment le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la pulvérisation magnétron, l'épithaxie par jet moléculaire laser, ou encore la méthode sol-gel. Dans ce travail, notre choix s'est porté sur la méthode de spray pyrolyse, qui présente de nombreux avantages : utilisation de précurseurs de grande pureté, compatibilité avec des substrats de grande taille ou de formes complexes, et coûts de fabrication réduits même à basse température [9-11].

Ce mémoire porte sur l'étude de l'influence de l'épaisseur des films minces de SnO₂, déposés par spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire, sur leurs propriétés optiques. Trois épaisseurs ont été explorées : 350 nm, 550 nm et 750 nm. Les résultats expérimentaux obtenus sont confrontés aux données de la littérature pour valider leur pertinence en vue d'applications technologiques. En parallèle, un programme de simulation sous MATLAB a été utilisé pour modéliser la transmittance optique des films, dans le but d'établir une corrélation entre les prédictions théoriques et les mesures expérimentales, et ainsi favoriser l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs fonctionnels.

La présentation de notre mémoire comprend trois chapitres et d'une conclusion générale.

- Le premier chapitre de ce mémoire est dédié à une introduction sur les couches minces, mettant en lumière leur importance croissante dans de nombreuses applications technologiques. Ce chapitre présente également un aperçu des principales méthodes de dépôt utilisées actuellement pour l'élaboration de films minces.
- Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire par une généralité sur les couches minces. Par la suite à la description des quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés fondamentales de SnO₂. Nous y abordons également en détail la technique de dépôt par spray pyrolyse, choisie pour la réalisation de nos échantillons. La configuration expérimentale mise en place ainsi que la méthode de caractérisation optique employée dans ce travail y sont également décrites.
- Le troisième chapitre est consacré à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus. Nous y étudions l'influence de l'épaisseur des films de SnO₂, déposés par spray pyrolyse, sur leurs propriétés optiques. Les données expérimentales sont comparées aux résultats de simulation afin d'établir une corrélation cohérente entre théorie et expérience, et de mieux comprendre le comportement du matériau en fonction de son épaisseur.

Enfin, ce travail a été complété par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références de l'introduction générale

- [1] Mehdi Khalfallah, *Élaboration et caractérisation de l'effet du dopage des couches minces de SnO₂ déposées par spray pyrolyse pour l'application optoélectronique*, Thèse de Doctorat, Université de M'sila, 2022.
- [2] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, K. Mirouh, Investigation of structural, morphological and optoelectronic properties of (Ni, Co)-doped and (Ni/Co) co-doped SnO₂ (110) sprayed thin films, *Journal of Molecular Structure* 1317 (2024) 138992.
- [3] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, M. Khalfallah, M. Ghomazi, Super-hydrophobic F-doped SnO₂ (FTO) nanoflowers deposited by spray pyrolysis process for solar cell applications, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2022) 05013.
- [4] I. Bellili, W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, Optimizing the structural, optical, hydrophobic, and electrical properties of (Sn/Mg) co-doped ZnO thin films for application as solar cell electrodes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 36:872 (2025) 01- 16.
- [5] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and codoped Mg/Mn, Mg/Mn/F thin films: A First study, *Journal of Molecular Structure* 1286 (2023) 135574.
- [6] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Bouarissa, M. Khalfallah, A. Herbadji, Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films, *The European Physical Journal Applied Physics* 97 (2022) 14.
- [7] M. Khalfallah, N. Guermat, W. Darenfad, N. Bouarissa, H. Bakhti, Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Physica Scripta* 95 (2020) 095805.
- [8] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Analysis of the effect of copper concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of Cu:SnO₂ thin films, 1st International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences (ICEANS'22), 10-13 May 2022, Konya – Turkey.
- [9] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Deposition time dependent physical properties of semiconductor CuO sprayed thin films as solar absorber, *The European Physical Journal Applied Physics* 99 (2024) 17.

[10]Y. Nezzari, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Guermat, N. Bouarissa, Structural, wettability, optical, and electrical modifications by varying precursor solutions of sprayed Co_3O_4 thin films for solar cell applications, The European Physical Journal B 98 (2025) 44.

[11]N. Guermat, W. Daranféd, K. 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.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur les oxydes conducteurs transparents (TCO : Transparent Conductive Oxides), en mettant particulièrement l'accent sur l'oxyde d'étain (SnO_2). Nous abordons leurs principales propriétés fondamentales, notamment les caractéristiques cristallographiques, optiques et électriques, ainsi que quelques-unes de leurs applications. Par la suite, nous illustrons les différentes étapes de formation et de croissance d'une couche mince. Enfin, ce chapitre se conclut par une présentation des principales techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration de l'oxyde d'étain.

I.2. Couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince (figure I.1) désigne une fine pellicule d'un matériau déposée sur un support appelé substrat, caractérisée par une épaisseur fortement réduite, généralement comprise entre quelques nanomètres (nm) et quelques micromètres (μm) typiquement de l'ordre de 10 à 100 nm. Cette faible épaisseur c'est-à-dire la petite distance séparant les deux surfaces limites, induit des perturbations notables dans la plupart des propriétés physiques du matériau. En effet, un si faible nombre de couches atomiques peut conférer au matériau des propriétés radicalement différentes de celles de son état massif [1]. Autrement dit, lorsque l'épaisseur de la couche dépasse un certain seuil critique, les effets liés à la dimension réduite deviennent négligeables et le matériau retrouve les propriétés caractéristiques du matériau massif.

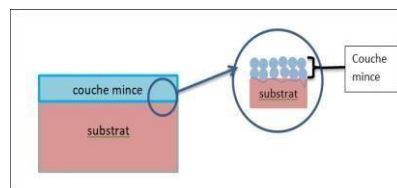


Figure I.1 : Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat.

I.2.2- Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt porté aux couches minces réside principalement dans l'usage économique des matériaux, lié à leurs propriétés physiques, ainsi qu'à la simplicité des procédés

de fabrication (mise en œuvre facile et à faible coût).

De nombreux types de matériaux peuvent être utilisés pour élaborer ces couches, tels que les métaux, les alliages (avec la possibilité de former des alliages binaires, ternaires ou quaternaires), les composés réfractaires comme les oxydes, nitrures et carbures, les composés intermétalliques ainsi que les polymères. La seconde propriété fondamentale d'une couche mince est la suivante : quelle que soit la...

...procédure utilisée pour sa fabrication, une couche mince reste toujours liée de façon intime au support sur lequel elle est déposée. Par conséquent, ce facteur doit être pris en compte dès la conception, car le substrat exerce une influence déterminante sur les propriétés structurales de la couche.

Ainsi, une couche mince constituée du même matériau et ayant la même épaisseur peut présenter des propriétés physiques très différentes selon qu'elle soit déposée sur un substrat isolant amorphe comme le verre, ou sur un substrat monocristallin tel que le silicium.

I.2.3- Applications des couches minces

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [2-5] :

- **Microélectronique** : Elle a connu un véritable essor à partir des années 1960, avec le développement de couches de plus en plus minces, qu'elles soient conductrices ou isolantes. Ces couches se retrouvent dans divers types d'applications : couche passivante (assurant le contact électronique), jonctions PN, diodes, transistors, matériaux piézoélectriques, LED, ou encore matériaux supraconducteurs.
- **Optique** : Tout en conservant leurs usages esthétiques, les couches minces ont trouvé de nombreuses applications optiques. Elles ont permis le développement de capteurs de rayonnement plus performants, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, le tain des miroirs, le traitement antireflet des objectifs d'appareils photo, la photodétection, les écrans plats, les applications ophtalmiques, ainsi que les guides optiques utilisés pour le contrôle de l'énergie dans les domaines de l'architecture, des véhicules ou de la conversion d'énergie.
- **Chimie** : Les principales applications des revêtements de surface visent à améliorer la résistance à la corrosion, notamment par la formation d'un film étanche. Elles incluent également les capteurs à gaz, les revêtements catalytiques et les couches protectrices, qui jouent un rôle essentiel dans la durabilité et la fonctionnalité des matériaux exposés à des environnements agressifs.

- **Thermique** : L'utilisation d'une couche barrière thermique permet, par exemple, de réduire la température à la surface du métal constituant les ailettes des réacteurs. Cela contribue à améliorer les performances globales du réacteur, en autorisant une élévation de la température interne tout en protégeant les composants métalliques.
- **Biologie** : Les couches minces trouvent également des applications dans le domaine biomédical, notamment à travers les micro-capteurs biologiques, les bio-puces et les matériaux biocompatibles. Ces technologies permettent des avancées importantes en diagnostic, surveillance médicale et intégration de dispositifs dans le corps humain.
- **Micro et nanotechnologies** : Elles sont aussi largement utilisées dans les capteurs mécaniques et chimiques, les systèmes microfluidiques, les actionneurs, les détecteurs, l'optique adaptative et la nano-photonique. Ces domaines exploitent les propriétés uniques des couches minces pour atteindre une miniaturisation, une précision et une efficacité accrues dans des dispositifs de haute technologie.
- **Magnétique**: Les couches minces jouent un rôle clé dans le stockage d'information, comme les mémoires d'ordinateurs (RAM, mémoire flash), ainsi que dans les dispositifs de sécurité (cartes à puce, capteurs biométriques) et divers types de capteurs. Elles permettent une intégration à haute densité, une rapidité de réponse et une fiabilité accrue.
- **Décoration** : Les couches minces sont également utilisées dans des objets du quotidien tels que les montres, lunettes, bijoux et équipements domestiques, où elles apportent à la fois une valeur esthétique et des propriétés fonctionnelles comme la résistance aux rayures ou des effets optiques spécifiques.

I.2.4- Mécanismes de croissance des couches minces

La structure microscopique des couches minces dépend fortement des propriétés physiques et chimiques du matériau durant sa croissance, ainsi que des conditions physiques de sédimentation à chaque étape de leur formation.

Toutes les méthodes de dépôt de couches minces comprennent généralement trois phases :

- La production des matériaux déposés (ions, molécules, atomes, etc.).
- Le transfert de ces matériaux vers le substrat.
- La condensation des précipités sur le substrat.

Ces précipités se condensent soit directement, soit via une réaction chimique, formant ainsi un dépôt solide sur le substrat. La formation de la couche mince est guidée par les paramètres

thermodynamiques du dépôt et par l'état de surface du substrat. Lors de cette étape finale, trois processus principaux se déroulent souvent : la nucléation, la coalescence, et la croissance thermodynamiques du dépôt et par l'état de surface du substrat. Lors de cette étape finale, trois processus principaux se déroulent souvent : la nucléation, la coalescence, et la croissance

a- La nucléation : À cette étape, le matériau déposé apparaît à la surface supérieure du verre. Ce phénomène correspond à des transformations dans l'état de la substance, marquant un tournant qui fait évoluer le matériau vers une nouvelle structure physique ou chimique.

Le matériau est transformé en pulvérulente, puis projeté sur la surface du substrat où il se condense physiquement. Les atomes de ce matériau interagissent alors avec le substrat pour former ce que l'on appelle des groupes ou noyaux, aussi désignés sous le terme de noyaux établis, comme illustré à la figure I.2.

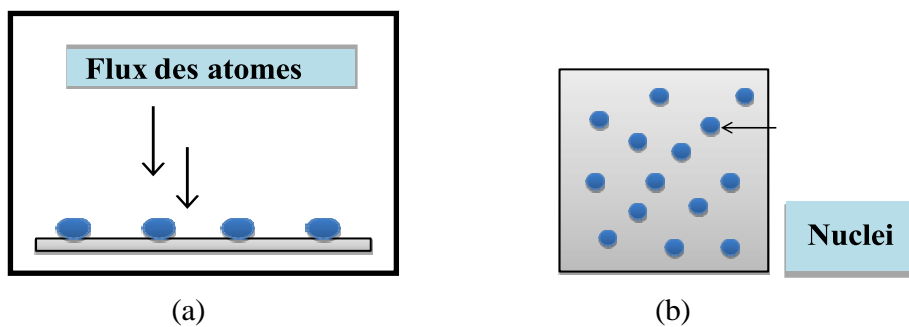


Figure I.2 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat et (b) : la morphologie du substrat

a- La coalescence: Lorsque la taille des noyaux formés lors de la phase précédente augmente, ceux-ci commencent à se rejoindre et à se rapprocher progressivement les uns des autres. Cela conduit à la formation d'îlots à la surface du substrat. Cette phase se caractérise par la fusion de ces groupes entre eux, formant ainsi une couche continue qui recouvre progressivement l'ensemble du substrat, comme illustré dans la figure I.3.

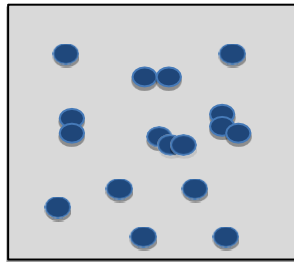
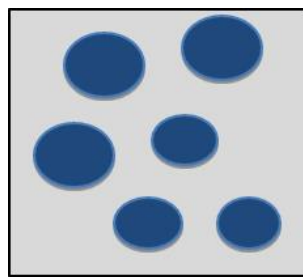
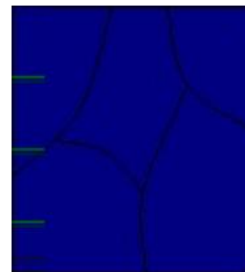


Figure I.3 : Représente l'étape de la coalescence.

- a- **La croissance:** La phase de croissance constitue la dernière étape dans la formation de la couche mince. À ce stade, la taille des îlots augmente encore et ceux-ci se rapprochent jusqu'à se connecter entre eux, formant une couche continue sur la surface du substrat. Les zones de contact entre ces îlots sont appelées joints de grains, comme le montre la figure I.4.



(a)



(b)

Figure I.4 : Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence et (b): la croissance

I.1. Techniques de dépôts des couches minces

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques physiques et chimiques. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.5.

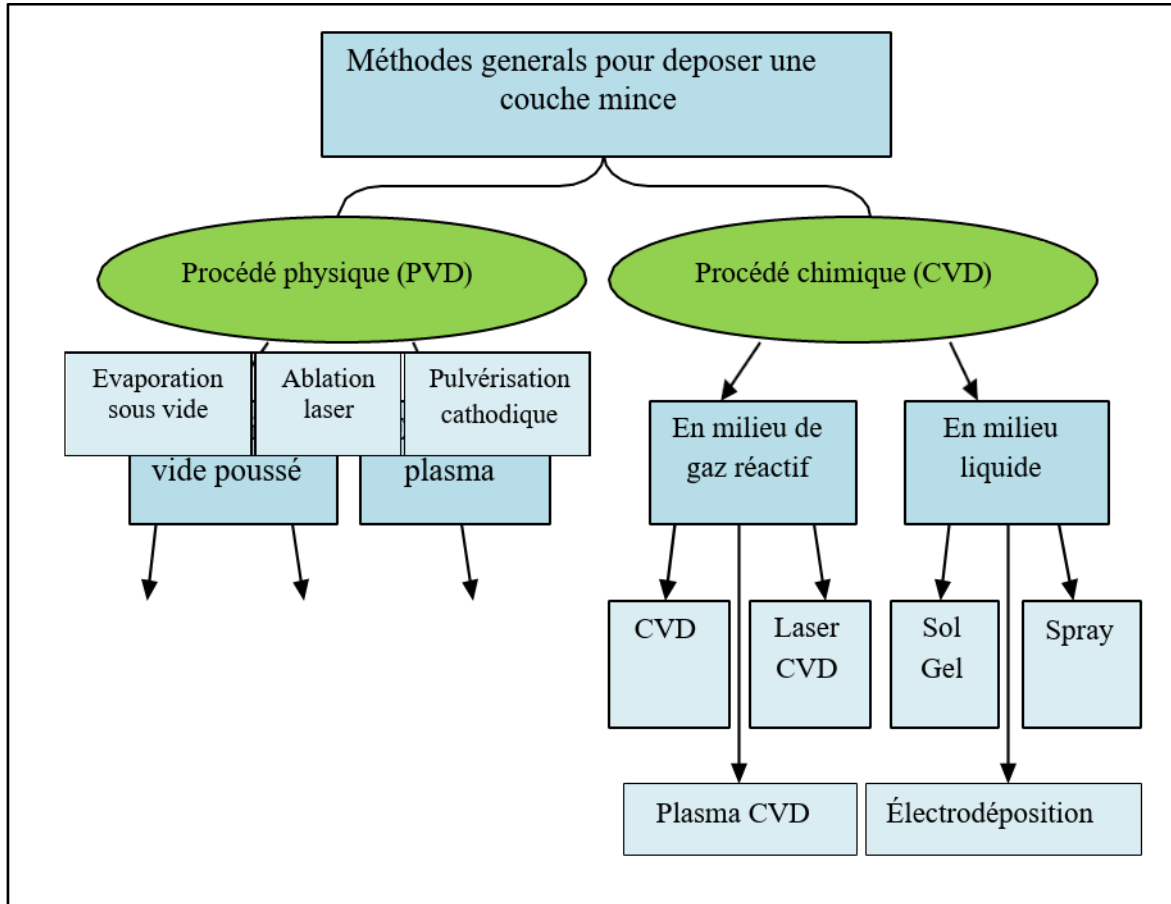


Figure I.5 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces.

I.1.1. Les méthodes physiques

a- L'évaporation thermique

C'est un procédé très simple, largement utilisé dans les laboratoires de recherche. Il consiste à chauffer un matériau dans un creuset jusqu'à ce qu'il passe en phase vapeur, puis à le laisser se condenser en phase solide sur les zones non protégées du wafer (voir figure I.6).

Cette technique est principalement utilisée pour le dépôt de métaux, dont le point de fusion est relativement bas. Le chauffage peut être réalisé par une résistance, ou par un faisceau d'électrons lorsqu'il est nécessaire d'atteindre des températures plus élevées.

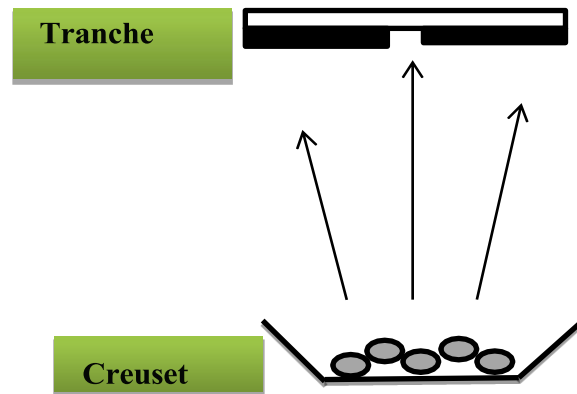


Figure I.6 : Méthode d'évaporation thermique.

b- Dépôt par pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (voir la figure I.7).

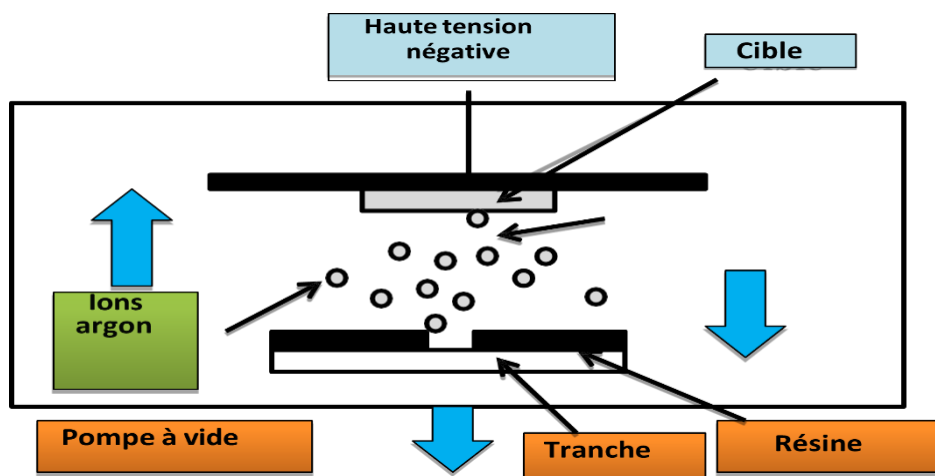


Figure I.7 : Dépôt par pulvérisation cathodique.

Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [6]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

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

d- Ablation Laser

Le dépôt de couche mince par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques [7]. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.8 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement .

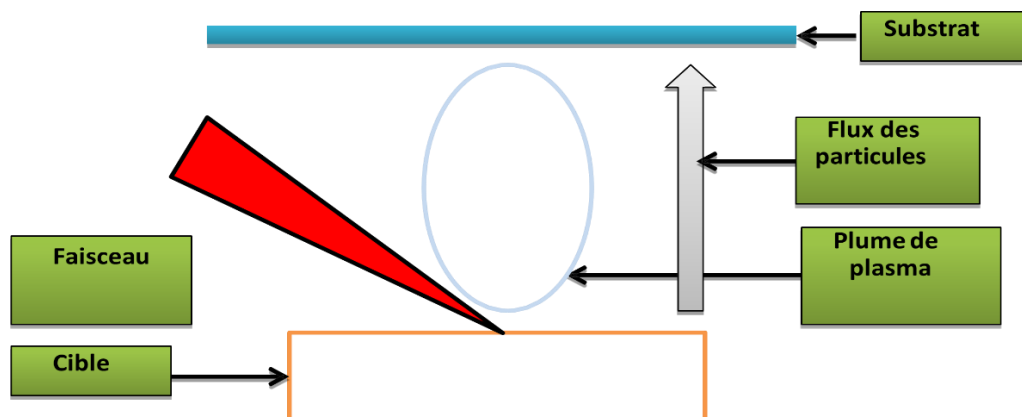


Figure I.8 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

e- Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

C'est une amélioration de la technique d'évaporation qui bénéficie des techniques d'ultra vide. Différentes sources sont présentes dans l'enceinte sous vide. Des obturateurs rapides sont placés devant chaque source et des équipements de caractérisation sont en général ajoutés pour contrôler les dépôts. Un équipement type est symbolisé sur la figure I.9.

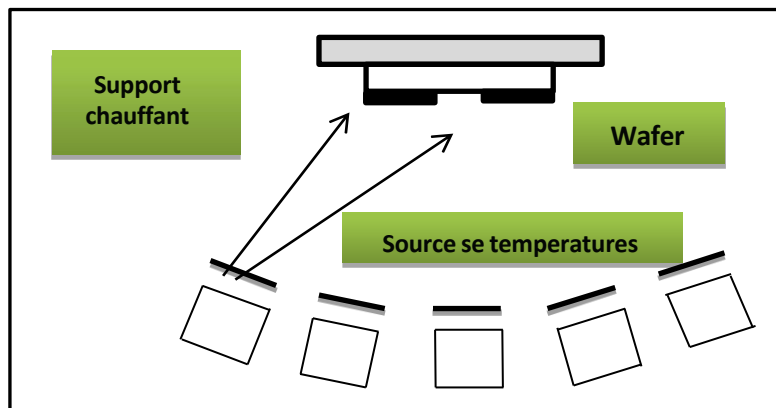


Figure I.9 : Épitaxie par jets moléculaires.

I.1.2. Les méthodes chimique

Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permettent d'obtenir des couches minces à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide sur un substrat. Les techniques les plus courantes incluent :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD), à pression atmosphérique ou basse pression.
 - Le dépôt par pyrolyse d'aérosol (ou spray pyrolysis), à partir de solutions aqueuses ou alcooliques, notamment de sels de zinc, très utilisée pour les oxydes car elle se réalise à pression atmosphérique.
 - Le dépôt par couche atomique (ALD), par épitaxie en couches (ALE), ou photo-ALE.
 - Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), ou encore la photo-CVD.
- Ces méthodes offrent plusieurs avantages : formation de films cristallins sans recuit, contrôle précis de la composition et de l'épaisseur, uniformité du dépôt, et excellente adhérence.

En revanche, leurs principaux inconvénients sont la possibilité de contamination par les résidus

des précurseurs et des températures de réaction souvent élevées.

I.2. Méthode de pulvérisation thermique chimique (Spray Pyrolysis)

Cette technique, de nature chimique, s'est développée dans les années 1960 en réponse à la nécessité d'une technologie plus économique pour la préparation de couches minces de

I.2.1. Principe général du procédé spray

- Une solution contenant différents composés réactifs est vaporisée, puis projetée sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur (voir figure I.10). La température du substrat active la réaction chimique entre les composés [13]. Cette expérience peut être réalisée à l'air libre [14], ou dans une enceinte sous vide, typiquement autour de 50 Torr [15].
- La formation des films par la méthode de spray pyrolyse se déroule en deux étapes principales :
 - La formation de fines gouttelettes à la sortie de la buse de pulvérisation.
 - La décomposition des précurseurs chimiques à la surface chaude du substrat, par réaction de pyrolyse, entraînant la formation du film mince.

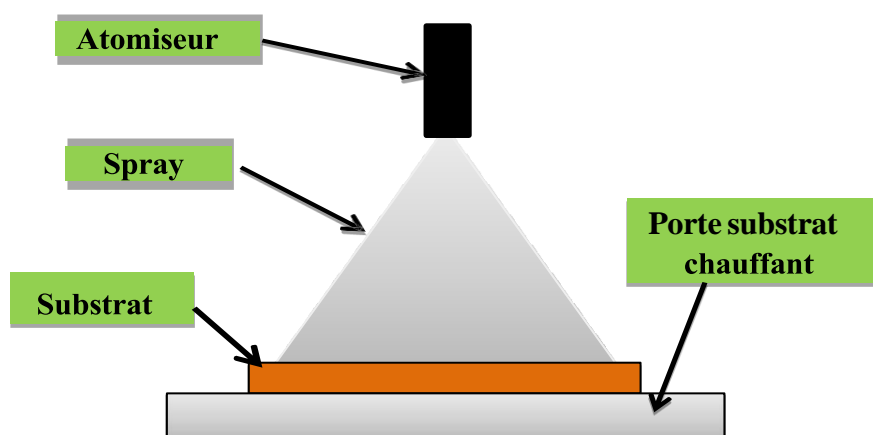


Figure I.10 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

a- Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale dépend des réactifs dissous dans le solvant de départ, selon un rapport stœchiométrique prédéterminé. Les précurseurs utilisés sont

généralement des matériaux peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates, classés dans la catégorie des réactifs [16].

L'eau distillée ou l'alcool est fréquemment utilisé comme dissolvant. Dans la solution de base, il est essentiel d'éviter les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, car certains composants peuvent précipiter à des moments différents. Pour assurer l'homogénéité de la solution, il est recommandé d'ajouter une petite quantité d'acide, comme l'acide nitrique, durant la préparation [17].

La concentration globale de la solution peut varier de 0,01 à plusieurs moles par litre. Il est important de noter que ce paramètre influence directement la taille moyenne des particules fluides éjectées [16].

Selon la littérature, certaines techniques intègrent un préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut parfois être bénéfique en favorisant ou en accélérant la réaction sur le substrat, ce qui permet d'augmenter la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films obtenus [15].

b- Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé dépend principalement de la taille des gouttelettes pulvérisées ainsi que de la concentration de la solution. De plus, la morphologie du film peut également être influencée par ces paramètres, ainsi que par la vitesse à laquelle les gouttelettes sont produites par les atomiseurs .

Concernant l'atomiseur, qui produit et disperse les gouttelettes dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation sont utilisées en spray pyrolyse. Parmi elles, on trouve l'atomisation pneumatique (où l'air sert de gaz vecteur), l'atomisation ultrasonique, ainsi que l'atomisation par gravitation, entre autres.

c- Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Lorsque les gouttelettes d'aérosol atteignent la surface du substrat chauffé (entre 200 et 600 °C), dans des conditions expérimentales adaptées, la vapeur qui se forme autour de chaque gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et le substrat. Cette évaporation continue crée un renouvellement constant de vapeur, ce qui entraîne la décomposition thermique des gouttelettes et la formation de films fortement adhérents .

La réaction de décomposition en phase gazeuse, qui se déroule à la surface du substrat, est une réaction thermique nécessitant des températures relativement élevées. Ces températures permettent la décomposition des gouttelettes et favorisent ainsi la croissance de la couche mince.

I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO) représentent des matériaux très prometteurs. Depuis la découverte, au début du Xxe siècle, de leur double propriété de conductivité électrique et de transparence dans le visible [6], les recherches se sont intensifiées, surtout à partir des années 1980 .

Il existe une grande variété de TCO, parmi lesquels les plus connus sont : l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de cadmium (CdO), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de gallium (Ga_2O_3). Ces matériaux sont généralement déposés sur du verre ordinaire, mais ils sont aussi compatibles avec certains supports plastiques.

Grâce à leurs propriétés intéressantes, les TCO sont utilisés dans de nombreuses applications : cellules solaires, capteurs de gaz, écrans LCD, écrans plats et vitrages pour le bâtiment.

I.6. L'oxyde d'étain (SnO_2)

I.6.1. Le choix du SnO_2

Le SnO_2 présente de nombreux avantages qui justifient son utilisation dans les dispositifs optoélectroniques. Il s'agit d'un matériau transparent et conducteur, avec une bonne stabilité chimique et thermique, ce qui le rend idéal pour des environnements exigeants. Sa structure lui confère une bonne sensibilité aux gaz, ce qui est particulièrement utile pour les capteurs. De plus, il peut être facilement dopé pour ajuster ses propriétés électriques selon les besoins de l'application. Enfin, le SnO_2 peut être déposé par différentes techniques compatibles avec l'industrie, ce qui facilite son intégration dans divers procédés de fabrication.

I.6.2. Intérêt technologique de SnO_2

L'oxyde d'étain (SnO_2) possède des propriétés physiques et chimiques qui le rendent particulièrement intéressant pour des applications dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique et de la détection de gaz. Grâce à sa transparence dans le visible et à sa bonne conductivité électrique lorsqu'il est dopé, il est couramment utilisé comme électrode dans les cellules photovoltaïques, les écrans plats ou encore les diodes électroluminescentes. Il trouve aussi des applications dans les capteurs de gaz, en raison de sa sensibilité élevée aux gaz réducteurs.

Les procédés de dépôt utilisés pour élaborer des couches minces de SnO_2 sont variés et adaptés selon les besoins.

I.6.3. Le choix du procédé de dépôt

Jusqu'à aujourd'hui, l'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels se normes. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection-pyrolyse dite spray pyrolyse où pulvérisation pneumatique où pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau se présente comme une alternative ayant les avantages suivants .

- Niveau pointrelativement simpleet réalisable.
- Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix. Donne des résultats satisfaisants.

I.7. Applications de l'oxyde d'étain

Les couches minces d'oxyde d'étain présentent des propriétés électriques et optiques remarquables, telles qu'une haute transparence optique, une nature de semi-conducteur de type n et une conductivité électrique élevée. Ces caractéristiques permettent une large gamme d'applications, mais nous nous concentrerons ici sur leur utilisation dans les capteurs de gaz et les applications photovoltaïques.

I.7.1. Batteries au lithium-ion (LIBs : Lithium-Ion Batteries)

Semblable aux autres types de batteries, une batterie rechargeable au lithium-ion est composée d'un ou plusieurs compartiments appelés cellules. Chaque cellule contient trois éléments principaux : une électrode positive, une électrode négative et un électrolyte placé entre les deux. L'électrode positive est généralement faite d'un composé tel que l'oxyde de lithium-cobalt (LiCoO_2), ou, dans les versions plus récentes, de phosphate de fer-lithium (LiFePO_4). L'électrode négative est le plus souvent constituée de carbone (graphite (LiC_6)), tandis que la nature de l'électrolyte varie selon le type de batterie.

Lors de la charge, l'électrode positive libère des ions lithium qui traversent l'électrolyte pour atteindre l'électrode négative en graphite, où ils se fixent. La batterie emmagasine alors de l'énergie. Lors de la décharge, les ions lithium se déplacent en sens inverse à travers l'électrolyte vers l'électrode positive, générant l'énergie nécessaire au fonctionnement de la batterie. Dans les deux processus, les électrons circulent en sens opposé aux ions dans le circuit externe.

Les batteries lithium-ion (LIBs) ont suscité un grand intérêt en raison de leur densité énergétique élevée, de leur forte puissance, de leur décharge progressive ainsi que de leur légèreté. En outre, elles sont considérées comme respectueuses de l'environnement [45]. Le matériau utilisé pour l'électrode constitue un élément clé dans le développement des LIBs, car il joue un rôle essentiel dans les performances globales de la batterie. Comparé au graphite couramment utilisé, le dioxyde d'étain (SnO_2) s'est révélé être l'un des matériaux d'anode les plus prometteurs pour les LIBs à haut rendement .

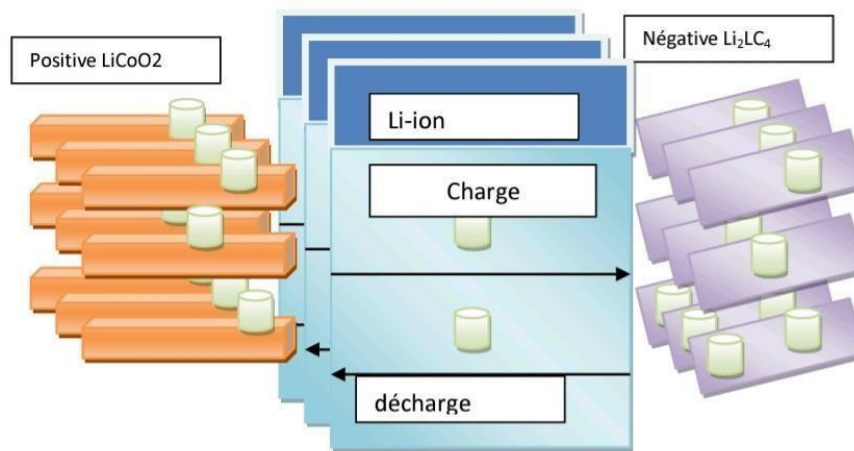


Figure I.11 : Principe de la batterie Li-ion.

I.7.2 Cellules solaires

Les couches de dioxyde d'étain sont couramment utilisées dans les cellules solaires à couches minces élaborées à partir de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Ce type de cellule solaire est constitué d'une plaque de verre recouverte d'un oxyde conducteur transparent, tel que le dioxyde d'étain, d'une structure p-i-n à base de a-Si:H , ainsi que d'une électrode métallique, comme le montre la figure I.12. La couche de silicium amorphe est déposée sur la surface supérieure de la couche TCO. Par ailleurs, la couche de dioxyde d'étain joue un rôle essentiel, car elle doit présenter une transparence élevée dans le domaine du visible, une bonne conductivité électrique, ainsi qu'une capacité optimale de diffusion de la lumière afin d'assurer un fonctionnement efficace de la cellule solaire. En diffusant la lumière sur une surface rugueuse, celle-ci peut être piégée dans la couche de a-Si:H , ce qui augmente l'absorption lumineuse, comme illustré dans la figure I.13.

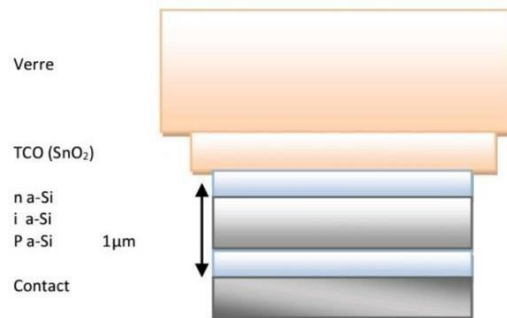


figure I.12 : Structure d'une cellule solaire en silicium amorphe pin

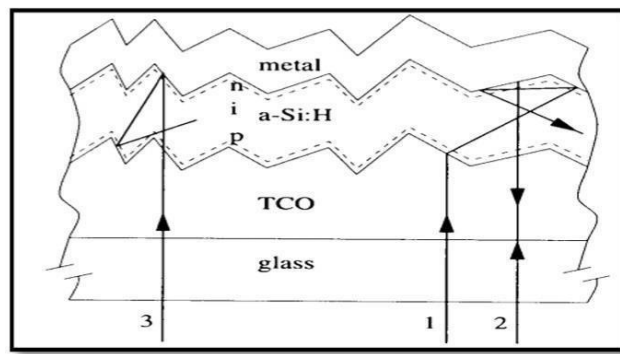


figure I.13 : Schématisation de l'effet de piégeage de la lumière.

I.7.3 Capteurs de gaz

L'efficacité d'un capteur de gaz à semi-conducteur repose sur la variation de la conductivité électrique du matériau lorsqu'il est exposé à des gaz variés. Un circuit électrique mesure cette variation de résistance, qui sert ensuite de signal de sortie.

Ce capteur se compose généralement d'un film mince d'oxyde semi-conducteur déposé sur un substrat isolant, avec deux électrodes métalliques connectées. Le dioxyde d'étain (SnO_2) est l'un des matériaux les plus utilisés à cet effet.

La figure I.14 présente un modèle de capteur à base de SnO_2 destiné à détecter le monoxyde de carbone (CO). La réaction du CO avec les ions oxygène adsorbés en surface produit du CO_2 et des électrons libres, ce qui augmente la conductivité et permet la détection du gaz.

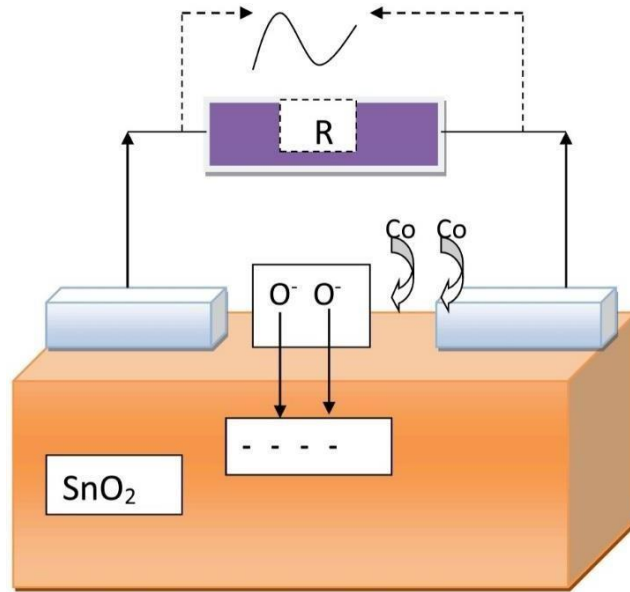


figure I.14 : Exemple de détecteur de CO basé sur une couche mince de SnO₂.

Des films de dioxyde d'étain ont été déposés sur un substrat en verre et étudiés en tant que capteurs de dichlorométhane (CH₂Cl₂) en présence d'oxygène. Par ailleurs, des couches minces de SnO₂ présentant une surface spécifique élevée ont été élaborées pour la détection du dioxyde d'azote (NO₂), en utilisant la technique de pyrolyse par pulvérisation.

Le rapport entre la résistivité mesurée avant et après l'exposition au gaz est appelé sensibilité du capteur. Salehi et ses collaborateurs ont démontré que le dopage joue un rôle essentiel dans l'amélioration de cette sensibilité, en optimisant la concentration du dopant. Par exemple, le dopage à l'indium de la couche de SnO₂ s'est révélé efficace pour la détection du monoxyde de carbone (CO).

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les concepts généraux relatifs aux couches minces, avant de présenter une étude bibliographique sur les oxydes conducteurs transparents (TCO), parmi lesquels figure le dioxyde d'étain (SnO₂). Par la suite, nous avons rappelé les propriétés générales du SnO₂, notamment ses caractéristiques cristallographiques, électriques et optiques, ainsi que ses principaux domaines d'application. Enfin, les méthodes les plus couramment utilisées pour l'élaboration de couches minces à base de SnO₂ ont également été abordées.

Références du chapitre I

- [1] M. Houshmand, H. Esmaili, M. H. Zandi and N. E. Gorji, “Degradation and device physics modeling of TiO₂/CZTS ultrathin film photovoltaics”, *Materials Letters* 157 (2015)123 – 126.
- [2] Hamed Rashidi, Ali Ahmadpour, Mostafa Gholizadeh, Fatemeh F. Bamoharram, Fatemeh Moosavi, “Effect of magnetized Ethanol on the Shape Evolution of Zinc Oxide from Nanoparticles to Microrods: Experimental and Molecular Dynamic SimulationStudy”, *Advanced Powder Technology* (2018) 349–358.
- [3] Dawei Wang, Zhiwei Li, Jian Zhou, Hong Fang, Xiang He, Puru Jena, Jing-Bin Zeng and Wei-Ning Wang, “ Simultaneous Detection and Removal of Formaldehyde at Room Temperature: Janus Au/ZnO/ZIF-8 Nanoparticles”, *Nano-Micro Lett*, (2018) 1–11.
- [4] M.M. Arafat, J.Y. Ongand A.S.M.A. Haseeb, “Selectivity shifting behavior of Pd nanoparticles loaded zinc stannate/zinc oxide (Zn₂SnO₄/ZnO) nanowires sensors”, *Applied Surface Science* 435 (2018) 928–936.
- [5] Rujun Sun, Daming Zhuang, Ming Zhao, Qianming Gong, Yaowei Wei, Guoan Ren and
- [6] M. Houshmand, H. Esmaili, M. H. Zandi and N. E. Gorji, “Degradation and device physics modeling of TiO₂/CZTS ultrathin film photovoltaics”, *Materials Letters* 157
- [7] Hamed Rashidi, Ali Ahmadpour, Mostafa Gholizadeh, Fatemeh F. Bamoharram, Fatemeh Moosavi, “Effect of magnetized Ethanol on the Shape Evolution of Zinc Oxide from Nanoparticles to Microrods: Experimental and Molecular Dynamic SimulationStudy”, *Advanced Powder Technology* (2018) 349–358.
- [8] Dawei Wang, Zhiwei Li, Jian Zhou, Hong Fang, Xiang He, Puru Jena, Jing-Bin Zeng and Wei-Ning Wang, “ Simultaneous Detection and Removal of Formaldehyde at Room Temperature: Janus Au/ZnO/ZIF-8 Nanoparticles”, *Nano-Micro Lett*, (2018) 1–11.
- [9] M.M. Arafat, J.Y. Ongand A.S.M.A. Haseeb, “Selectivity shifting behavior of Pd nanoparticles loaded zinc stannate/zinc oxide (Zn₂SnO₄/ZnO) nanowires sensors”, *Applied Surface Science* 435 (2018) 928–936.
- [10] Rujun Sun, Daming Zhuang, Ming Zhao, Qianming Gong, Yaowei Wei, Guoan Ren and Yixuan Wu, “Cu₂ZnSnSSe₄ solar cells with 9.6 % efficiency via selenizing Cu-Zn-Sn-S precursor sputtered from a quaternary target”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174 (2018) 42–49.

- [11] M. Henry, F. Hervé, “Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Courset exercices corrigés”, 6^e édition, Dunod, 2009.
- [12] Nikša Krstulovic, Krešimir Salamon, Ognjen Budimlija, Janez Kovac, Jasna Dasovic, Polona Umekand Ivana Capan, “Parameters optimization for synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water”, *Applied Surface Science* 440 (2018) 916–925.
- [13] Othmane Mohamed, “Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2010.
- [14] G. Kartopu, D. Turkay, C. Ozcan, W. Hadibrata, P. Aurang, S. Yerci, H.E. Unalan, V. Barrioz, Y. Qu, L. Bowen, A.K. Gürlek, P. Maiello, R. Turanand S.J.C. Irvine, “Photovoltaic performance of CdS/CdTe junctions on ZnO nanorodarrays”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 176 (2018) 100 – 108.
- [15] U. S. Mbamara, B. Olofinjana, O. O. Ajayi, C. Lorenzo-Martin, E. I. Obiajunwa, E. O. B. Ajayi, “Friction and wear behavior of nitrogen-doped ZnO thin films deposited via MOCVD under dry contact”, *Engineering Science and Technology* 19 (2016) 956 – 963.
- [16] A. Mennad, “Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications”, *Revue des Energies Renouvelables* 18 (2015) 713 – 719.
- [17] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Guerguiev, Ashopov, “Structure and Morphology of thin SnO₂”, *Thin Solid Films* 186 (1990) 259 – 262.
- [18] S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.H. Boo, “Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties”, *Thin solid films* 435 (2003) 713–719.
- [19] S. Zerkout, Thèse de Doctorat, Université de Constantine.
- [20] G.K. Wehner, *Phys.Rev.*, (1971) 690.
- [21] C. Pedoussat, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 1999.
- [22] Y. Delatorre, J. Ramos, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2003.
- [23] F-Josef Haug, Thèse de Doctorat, Université de Zurich, 2001.
- [24] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, “*Chemical Engineering Science*”, 58 (2003) 537–547.

[25] www.librecours.org/document/4/402.pdf

[26] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2001.

[27] Abdelkader Hafdalla, ‘‘Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique’’, Mémoire

[28] de Magister, Université de Constantine, 2007.

Chapitre II

*Propriétés de SnO₂ et
présentation des
dispositifs
expérimentaux*

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés générales de l'oxyde d'étain (SnO₂). Nous y abordons sa structure cristallographique, sa structure de bande électronique ainsi que ses principales propriétés optiques. En fin de chapitre, nous présentons le système de dépôt par spray pyrolyse utilisé pour l'élaboration des couches minces, ainsi que les différentes techniques expérimentales de caractérisation mises en œuvre dans le cadre de ce travail.

II.2. Synthèse bibliographique sur les propriétés de SnO₂

II.2.1. Propriétés structurales

SnO₂ est de la cassitérite avec une structure rutile tétragonale dans les conditions ambiantes [1]. L'étain a la configuration électronique [Kr] 4d¹⁰5s²5p². La cellule unitaire de SnO₂, comme le montre schématiquement la figure II.1 est tétragonale (a = 0.4378 nm, b = 0.4738 nm, c = 0.3187 nm [1, 2]) contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène. Les atomes d'O sont joints pour former un réseau octaédrique et les atomes métalliques occupent régulièrement les sites interstitiels de l'octaèdre d'oxygène. Ainsi, chaque atome de Sn a six voisins d'oxygène les plus proches qui forment un octaèdre déformé. Les atomes de Sn sont situés au centre de l'octaèdre d'oxygène [2].

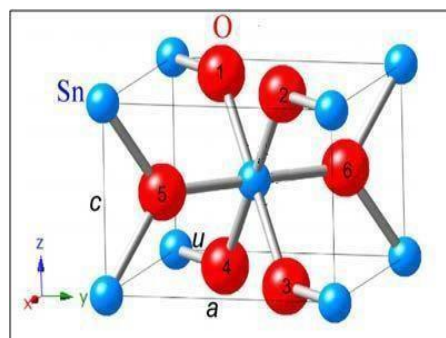


Figure II.1 : Structure de SnO₂ tétragonale cassitérite [3].

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO, avec, M un atome de métal et O un atome d'oxygène. La méthode LCAO (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau. La combinaison des orbitales 2p de

O et nd de M (n étant le nombre quantique principal, $n > 2$ pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons πp liantes et πp^* anti liantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à πp , formant le haut de la bande de valence (BV). De même la combinaison des orbitales s, l'orbitale 2s pour l'oxygène et ns pour M, forment les orbitales σs liantes et σs^* anti liantes. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la formation de σs^* créant le haut de la bande de conduction (BC). Pour résumer, une vision simple consiste à voir la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de O, et, la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de

M. La propagation des électrons est donc faite le long des orbitales ns de M [1].

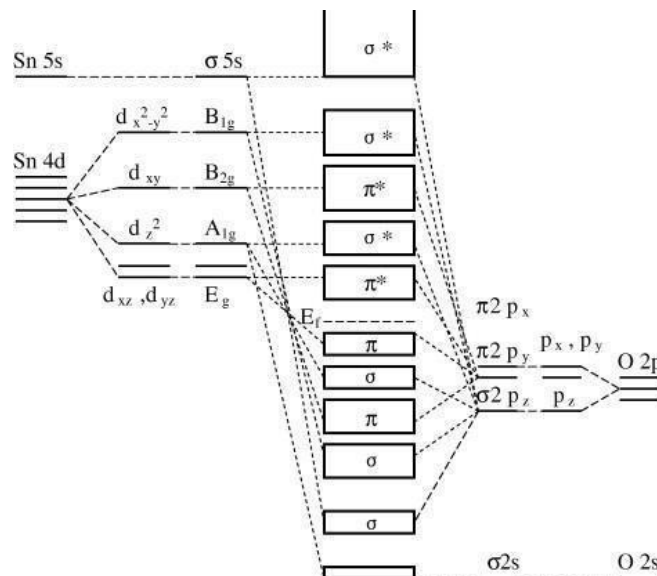


Figure II.2 : Structure Electronique de la Molécule SnO₂ [1].

II.2.2. Structure de bandes de SnO₂

La structure de bande de SnO₂ a été étudiée théoriquement [3], Sa structure de bande comme le montre la figure II.2, n'est toujours pas entièrement comprise. Les raisons en sont que la maille élémentaire contient un assez grand nombre d'atomes, c'est-à-dire, deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène, et que l'effet de l'interaction coulombienne sur les états excités du système, faite des expériences optiques, n'est pas négligeable. Le grand nombre d'atomes dans la maille élémentaire conduit à de nombreuses symétrie de bandes, qui sont énergétiquement proches qui induisent des caractères différent au bord de la bande de valence. Il a fallu récemment, pour que l'interaction de Coulomb, puisse être prise en compte, de manière appropriée, dans les calculs théoriques de la structure de bande de SnO₂. Le minimum de bande de conduction (MBC) est situés au point Γ de la zone Brillouin, Les

bandes de conduction proviennent des états s et p de Sn avec le bord CB en Γ étant principalement de type s. Les bandes de valence supérieures sont principalement dues aux états d de l'étain et P de l'oxygène. Le CBM au centre de la zone Γ est formé d'états Sn 5s. La bande de valence supérieure de 0 eV à -8.1 eV se compose principalement d'états O 2p, mélangés à certains états, s et p, de Sn. À -16 eV, il y a principalement des états 2s de O (voir la figure II.3).

La bande de valence supérieure dans SnO₂ est typique pour de nombreux oxydes. Elle est relativement plate. On peut voir qu'au bord de la bande de valence, les états O 2p ainsi que les états Sn 4d contribuent de manière significative à la densité d'états [4].

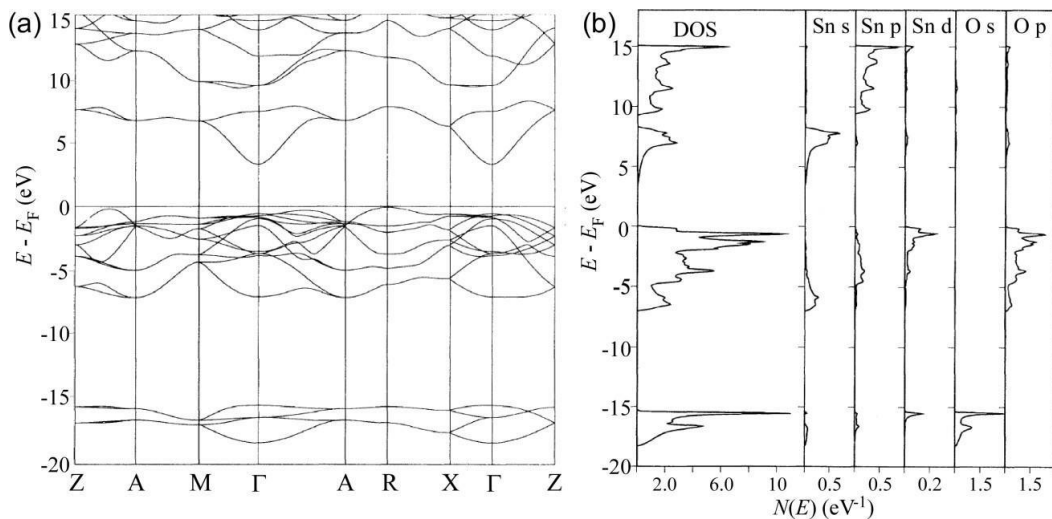


Figure II.3 : (a) Structures de bande, et (b) densité des états de SnO₂ [4].

II.2.3. Propriétés optiques

Le dioxyde d'étain a une large bande interdite directe (3.6 – 4.2 eV). L'intérêt des revêtements SnO₂ est dû à la coexistence d'une bonne conductivité électrique et d'une grande transparence dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Les spectres de transmission du modèle SnO₂ sont représentés à la figure I.4. Aux courtes longueurs d'onde (hautes énergies), les transitions électron inter bande de la bande de valence à la bande de conduction suppriment la transmission [5]. Cependant, la lumière des grandes longueurs d'onde (lumière infrarouge) est réfléchi en raison du bord du plasma. Le spectre visible est compris entre environ 1.7 eV et 3.3 eV (longueur d'onde de 380 à 740 nm) [6]. La bande interdite du matériau est supérieure à l'énergie maximale du spectre visible, de sorte qu'aucune lumière n'est absorbée et ne fait que traverser le matériau.

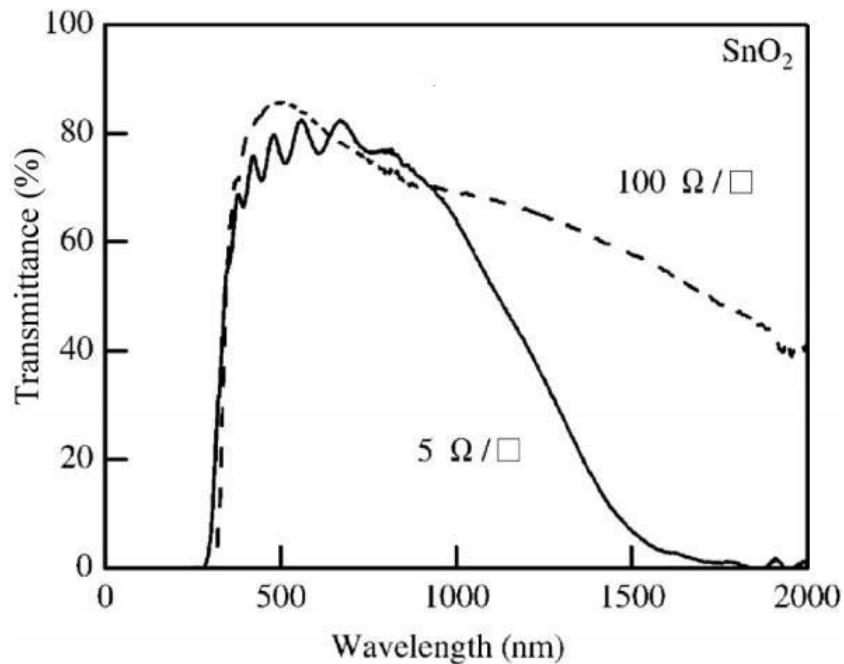


Figure II.4 : Spectre de transmission optique des films de SnO₂ pour différentes conductivités des films [5].

II.2.4. Propriétés électriques

En raison des lacunes d'oxygène et des interstitiels d'étain, le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n, une lacune d'oxygène se forme lorsqu'un atome d'oxygène est éliminé dans un site normal et il peut être créé sous l'effet de la température [1].

Dans ce processus, les deux charges réelles négatives, c'est-à-dire deux électrons, de l'ion oxygène sont laissées dans le cristal et des niveaux de donneur peu profonds ont été identifiés respectivement à 0.03 et 0.15 eV en dessous du minimum de la bande de conduction (BCM). Tous ces cas sont proches du BCM de sorte qu'ils ne causeront pas de perte de transparence, mais amélioreront la conductivité en introduisant des électrons porteurs dans la bande de conduction, ceci se produit même à température ambiante et donne aux couches non dopées une résistivité assez faible : $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [1].

II.3. Dépôts des couches transparentes par la technique Spray

a- Montage de dépôt

La figure II.5 montre notre montage de dépôt. Les éléments de composition de ce montage sont les suivantes :

- ❖ **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**.

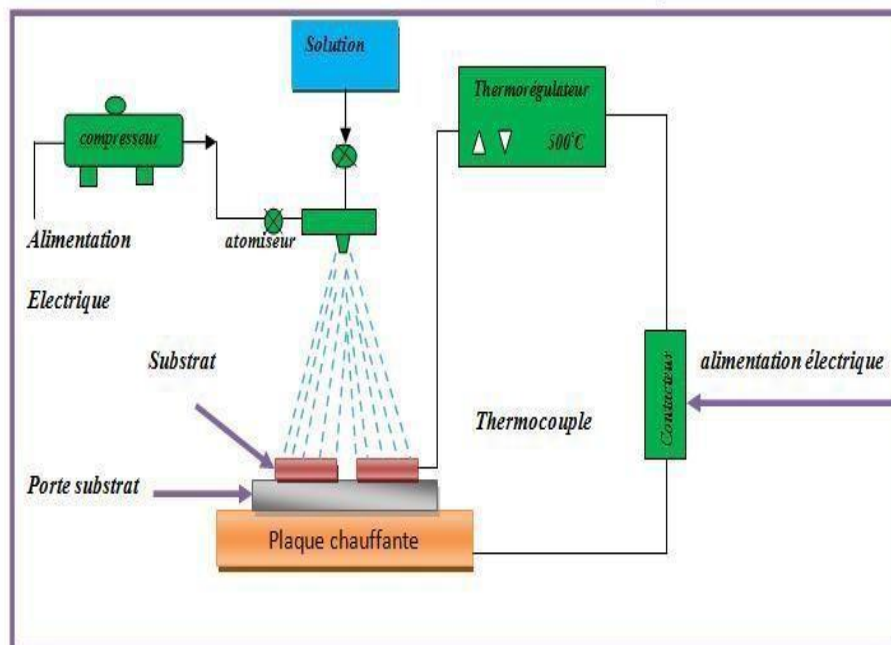


Figure II.5 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse .

b- Préparation des solutions

Le précurseur de SnCl₂·2H₂O est dissous dans le méthanol et l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré. Dans ce travail, nous avons utilisé : Tin Chloride di-hydraté (SnCl₂·2H₂O) pour élaborer les couches SnO₂ pure pour différentes épaisseurs.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optoélectroniques des films à base de SnO₂. Le tableau II.1 résume les conditions expérimentales utilisées pour les trois séries de nos films élaborés.

Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO₂.

Solutions	Temps de dépôt, (min)	Distance bec-substrat, (cm)	Température de substrat, (°C)	Débit d'écoulement vers le substrat, (ml/min ⁻¹)
Chlorure d'étain dihydraté (SnCl ₂ ·2 H ₂ O), (0.1 M)	5	17	400	350
	7			
	9			

Dans ce travail nous avons choisi comme source d'étain qui présente les propriétés physiques et chimiques suivantes :

Chlorure d'Etain Hydrate

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

Apparence: Solide cristallin blanc ; inodore.

La formule moléculaire: SnCl₂·2H₂O

Etat physique: solide

Masse moléculaire: 225.63 (g/mol)

Densité: 2.71g/ml

Point de fusion: 38 °C

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



Figure II.6 Image de SnCl₂·2H₂O.

c- Préparation des échantillons

La qualité du dépôt, et par conséquent celle de l'échantillon obtenu, dépend fortement de la propreté et de l'état de surface du substrat utilisé. Le nettoyage de ce dernier constitue donc une étape cruciale, visant à éliminer toute trace de graisse, de poussière ou d'impuretés. Ces conditions sont essentielles pour garantir une bonne adhérence du film au substrat ainsi qu'une répartition uniforme du dépôt, assurant une épaisseur homogène.

Dans notre travail, des substrats en verre ont été utilisés afin d'obtenir des couches minces de SnO₂ de haute qualité. Un nettoyage rigoureux s'impose en effet, car les propriétés optiques, structurales, électriques et morphologiques des films sont particulièrement sensibles aux conditions de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit [8]:

- 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 faite juste avant chaque dépôt pour éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat dans des boîtes.

Après le nettoyage des substrats en verre ordinaire, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser des dépôts par la technique spray pyrolyse.

II.4. Les appareils utilisés dans les caractérisations des couches déposées

II.4.1. Profilomètre

Cette méthode présente de grandes similitudes avec la technique de contact, dans la mesure où elle repose sur l'exploration systématique de la surface selon un ensemble de trajectoires parallèles, espacées de manière régulière. Cette cartographie est obtenue par le déplacement soit de l'échantillon, soit de la source d'analyse. Les coordonnées en Z (altitude) sont mesurées à l'aide d'un capteur optique utilisant une source laser. Selon l'architecture de l'instrument, la méthode peut être coaxiale – lorsque les faisceaux émis et réfléchis empruntent le même chemin – ou fondée sur le principe de triangulation, lorsque ces deux

faisceaux suivent des trajectoires distinctes. La figure II.7 illustre le principe de fonctionnement d'un profilomètre laser .

La méthode coaxiale nécessite un système de déplacement vertical permettant l'asservissement du point de focalisation du faisceau laser sur la surface.

L'exploitation des données, calcul des paramètres et visualisation de la surface, se fait avec les mêmes outils que ceux utilisés par la méthode avec contact.

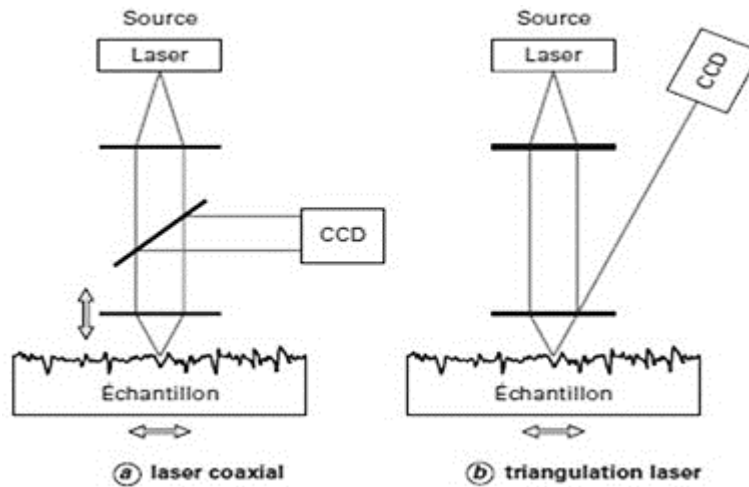


Figure II.7 : Méthodes par profilomètre laser .

II.4.2. Caractérisation optique

a-Mesure de la transmittance

Les méthodes optiques offrent la possibilité de caractériser un large éventail de paramètres des matériaux. Elles présentent l'avantage, par rapport aux techniques électriques, d'être non destructives et de ne pas nécessiter la mise en œuvre de contacts ohmiques, souvent complexes à réaliser de manière fiable.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques:

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

b- La spectroscopie UV-visible

Les différents domaines de la spectroscopie sont généralement classés en fonction de l'intervalle de longueurs d'onde dans lequel les mesures sont effectuées. On distingue

principalement les domaines de l'ultraviolet-visible (UV-Vis), de l'infrarouge (IR) et des micro-ondes. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau de type UV-3101 PC (SHIMADZU), dont le principe de fonctionnement est illustré à la figure II.8. Cet appareil nous a permis de tracer des courbes de transmittance en fonction de la longueur d'onde, dans la gamme spectrale allant de l'ultraviolet au proche infrarouge (300 à 800 nm), comme le montre la figure II.9.

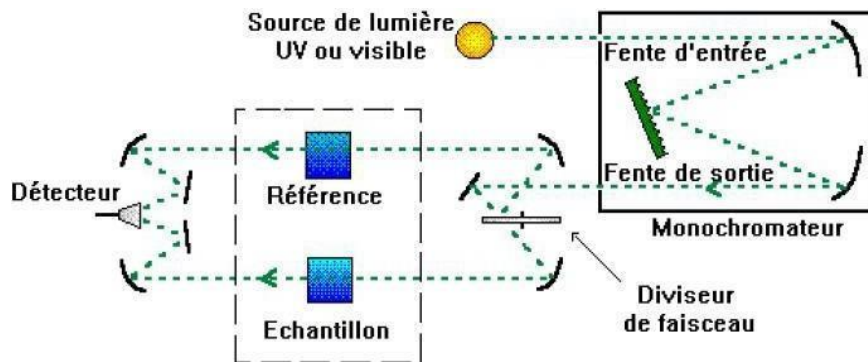


Figure II.8 : Représentation schématique du spectrophotomètre .



Figure II.9 : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101PC-SHIMADZU) .

II.5. Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous débuterons par une étude bibliographique portant sur les propriétés générales de l'oxyde d'étain (SnO₂), en abordant ses caractéristiques structurales, électriques, optiques et thermiques. Nous décrirons ensuite les différentes étapes de l'élaboration des films minces de SnO₂ par la technique de spray pyrolyse. Enfin, nous présenterons les méthodes de caractérisation utilisées pour analyser les propriétés des couches obtenues.

I.6. Références du chapitre II

- [1] Mehdi Khalfallah, *Élaboration et caractérisation de l'effet du dopage des couches minces de SnO₂ déposées par spray pyrolyse pour l'application optoélectronique*, Thèse de Doctorat, Université de M'sila, 2022.
- [2] M. Marquardt, N. Ashmore, D. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films* 496 (2006) 146-156.
- [3] F.J. Arlinghaus, Energy bands in stannic oxide (SnO₂), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 35 (1974) 931-935.
- [4] M.A. Mäki-Jaskari, T.T. Rantala, Band structure and optical parameters of the SnO₂ (110) surface, *Physical Review B* 64 (2001) 075407.
- [5] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, H.A. Ramazaniyan, Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 1049-1057.
- [6] B. Stjerna, E. Olsson, C.G. Granqvist, Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo, *Journal of Applied Physics* 76 (1994) 3797-3817.
- [7] Zahra Toumiat et Hedda Brabri, *Étude comparative des couches minces à base de ZnO et SnO₂ déposées par la technique spray pyrolyse*, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2019.
- [8] Oussama Rayane et Abderrahmane Chiklaoui, *Étude les propriétés des couches minces de SnO₂ co-dopées Ni, Co préparées par spray pyrolyse*, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2020.
- [9] Khalil Mailb et Abdrezak Labgaa, *Étude et simulation des propriétés optiques des films minces transparents de l'oxyde de zinc (ZnO)*, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.

Chapitre III

Résultats et discussions

II.1. Introduction

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'oxyde d'étain (SnO_2), un matériau largement exploré pour ses excellentes propriétés de transparence dans le domaine du visible. De nombreuses études se sont concentrées sur l'optimisation des techniques de dépôt afin d'obtenir des couches minces offrant de bonnes performances optoélectroniques. Grâce à sa combinaison de transparence et de conductivité, le SnO_2 est particulièrement prometteur pour des applications telles que les cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques.

Ce chapitre vise à examiner en profondeur les films minces de SnO_2 , de différentes épaisseurs (350 nm, 550 nm et 750 nm), à travers des résultats expérimentaux et des simulations. Ces films ont été déposés sur des substrats en verre ordinaire en utilisant la technique de spray pyrolyse.

III.2. Résultats expérimentaux

III.2.a. Variation de l'épaisseur

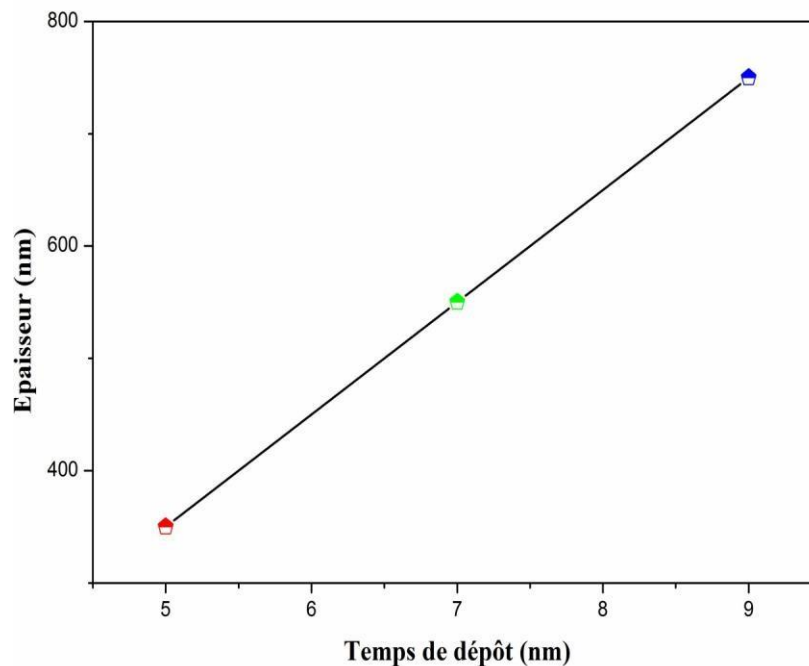


Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films minces à base de SnO_2 en fonction du temps de dépôt (5 min, 7 min et 9 min).

La figure III.1 illustre l'évolution de l'épaisseur des films minces de SnO_2 en fonction du temps de dépôt. On y observe une augmentation progressive de l'épaisseur, passant de 350 nm à 550 nm, puis à 750 nm, lorsque le temps d'élaboration est prolongé de 5 min, 7 min, 9 min. Ce comportement a également été rapporté par Daranféd et al. pour des couches minces de SnO_2 élaborées par spray pyrolyse à différents temps de dépôt [1]. En effet, plus la durée du dépôt est longue, plus la quantité de matière déposée sur le substrat est importante, ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur du film. Par ailleurs, au cours du dépôt, les atomes ou molécules de SnO_2 diffusent à la surface du substrat et initient des sites de nucléation. Avec le temps, ces grains grandissent en taille et en nombre, augmentant ainsi l'épaisseur du film [1, 2].

III.2.b. Caractérisation optiques

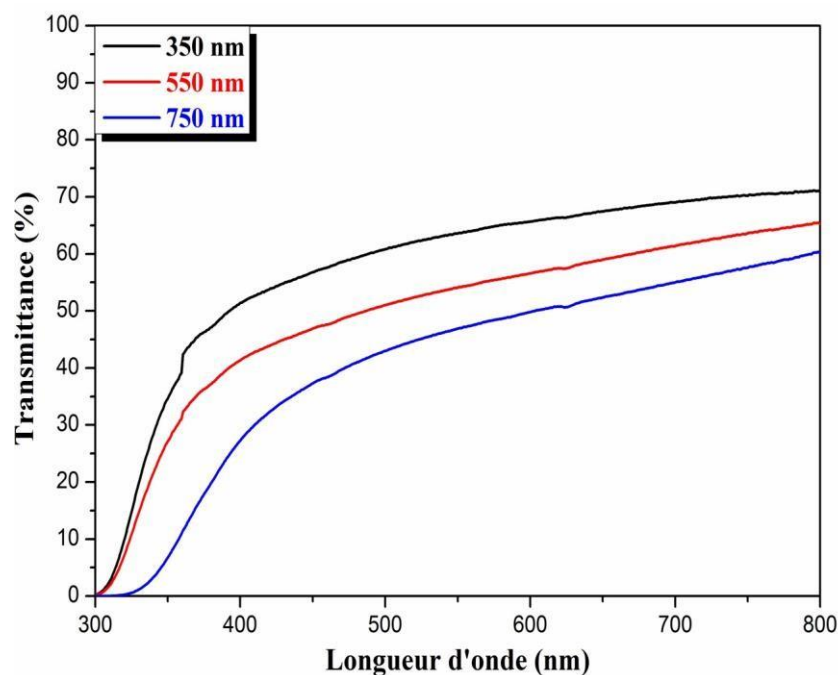


Figure III.2 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO_2 en fonction du temps d'élaboration.

Le SnO_2 est couramment utilisé dans une large gamme de dispositifs optoélectroniques, notamment les transistors à effet de champ, les cellules solaires et les photodétecteurs. L'étude de ses propriétés optiques est essentielle pour la conception et l'optimisation de ces dispositifs, car elle permet d'améliorer leur rendement et leurs performances globales.

Dans ce contexte, les spectres de transmission des différentes couches de SnO₂ ont été mesurés dans le domaine visible. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante, sur des couches minces déposées sur des substrats en verre, dans une gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 800 nm. Les spectres de transmission $T(\lambda)$ obtenus sont présentés dans la figure III.2. Bien que leurs formes générales soient similaires, ils révèlent deux régions distinctes :

- **Région de forte transparence (400–800 nm)** : Dans cette plage, les couches de SnO₂ présentent une transparence notable, avec des taux de transmission variant entre 60 % et 71 %. Ce comportement, également rapporté dans la littérature [1, 3], confirme que les films minces de SnO₂ élaborés par spray pyrolyse sont bien transparents dans la région visible du spectre.
- **Région de forte absorption ($\lambda < 400$ nm)** : Cette zone correspond à l'absorption fondamentale du SnO₂, liée aux transitions électroniques inter-bandes. L'étude de la diminution de la transmission dans cette région permet notamment de déterminer le gap optique et de caractériser le degré de désordre présent dans le matériau.

Par ailleurs, comme le montre aussi la figure III.2, une diminution de la transmittance est observée lorsque l'épaisseur du film augmente. Ce phénomène s'explique principalement par l'augmentation de la quantité de matière déposée avec le temps de dépôt, entraînant un film plus épais [1, 4]. Par contre, la forte transmittance enregistrée pour les films de plus faible épaisseur peut être attribuée à une meilleure qualité cristalline, qui se traduit par une surface plus homogène et lisse, limitant la diffusion de la lumière et favorisant ainsi la transmission [5–7]. En revanche, une plus grande épaisseur permet une stabilisation accrue des propriétés optiques, notamment de l'indice de réfraction, ce qui peut contribuer à réduire les fluctuations susceptibles d'altérer la transmittance [8].

a- Détermination d'énergie de Gap optique (E_g)

La détermination de la bande interdite (ou gap optique, E_g) des couches minces de SnO₂ en fonction de l'épaisseur constitue un paramètre essentiel pour évaluer la limite d'absorption des films, en vue de leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques. À cette fin, la valeur de E_g a été estimée à partir des spectres de transmittance, en appliquant le modèle de Tauc dans la région de forte absorption [9, 10].

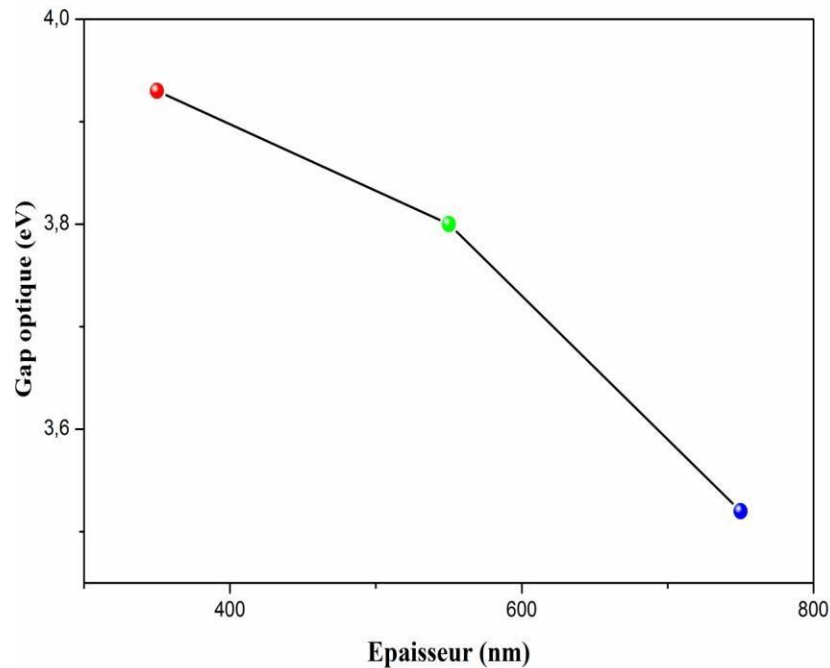


Figure III.3 : Variation du gap optique (E_g) de nos couches minces élaborées par spray pyrolyse.

La figure III.4 illustre l'évolution du gap optique (E_g) des films de SnO_2 , déterminé à l'aide du modèle de Tauc. Les valeurs obtenues pour les épaisseurs de 350 nm, 550 nm et 750 nm sont respectivement de 3,92 eV, 3,80 eV et 3,52 eV. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour le SnO_2 [12-14]. Selon les études précédentes, la diminution du gap optique avec l'augmentation de l'épaisseur peut être attribuée à l'apparition d'états électroniques localisés dans la bande interdite, proches de la bande de conduction. Ces états sont généralement associés à des défauts intrinsèques du réseau cristallin [14].

b- Détermination d'énergie de gap d'Urbach (EU)

La technique de spray pyrolyse est un procédé de dépôt basé sur une réaction pyrolytique permettant la croissance du film sur le substrat. Dans ce contexte, les atomes qui atteignent la surface du substrat peuvent s'y fixer directement à l'endroit de leur atterrissage. Cependant, cette fixation aléatoire conduit souvent à un positionnement imparfait des atomes dans le réseau cristallin, ce qui entraîne des irrégularités, notamment des variations dans la longueur des liaisons Sn-O [11]. Ces irrégularités provoquent un élargissement des bords des

bandes de valence (E_v) et de conduction (E_c), créant ainsi des états électroniques localisés aux extrémités de la bande interdite. Ces états, appelés états de queue de bande, apparaissent dans les zones d'énergie juste au-dessus de E_v et juste en dessous de E_c , comme illustré dans la figure III.5. La largeur de ces queues de bande, connue sous le nom d'énergie d'Urbach, est directement liée au degré de désordre dans le matériau. Une énergie d'Urbach plus élevée reflète un niveau de désordre plus important au sein du film.

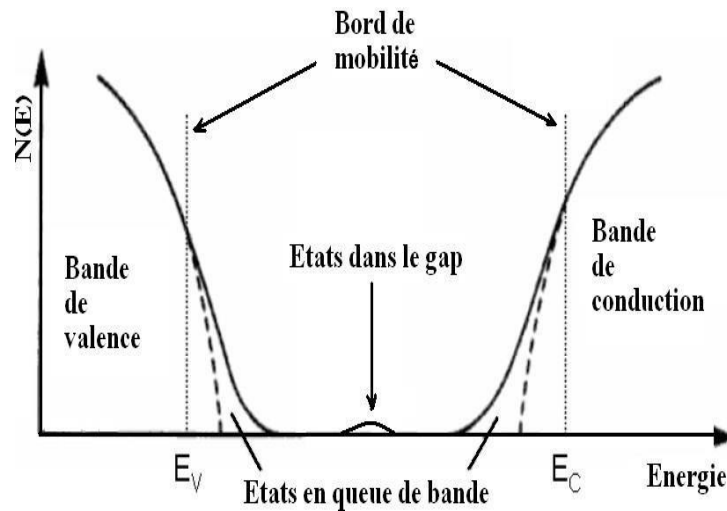


Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [11].

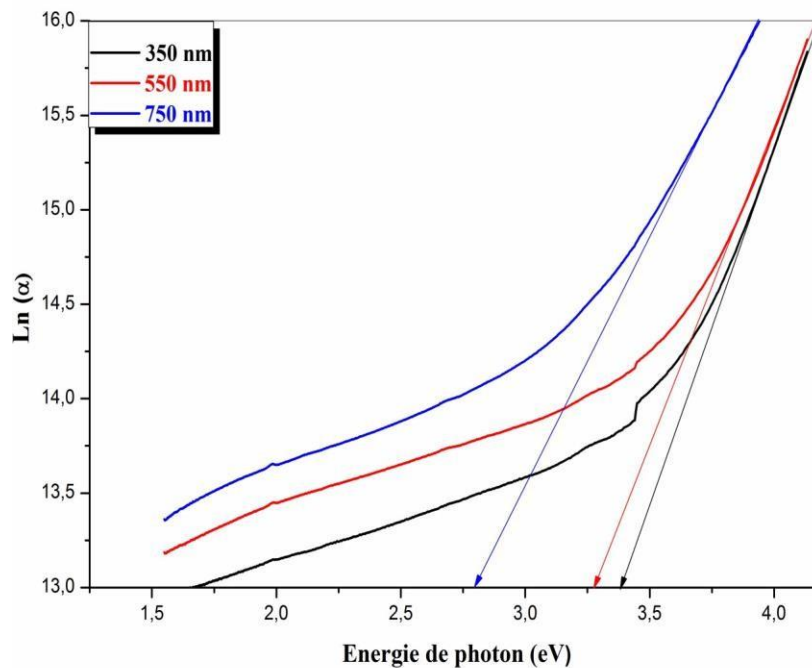


Figure III.5 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie de photon.

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [15, 16] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{\infty}}\right) \dots\dots\dots(III.2)$$

Pour déterminer la valeur de E_U ; en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ (figure III.6).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{\infty}} \dots\dots\dots (II.3)$$

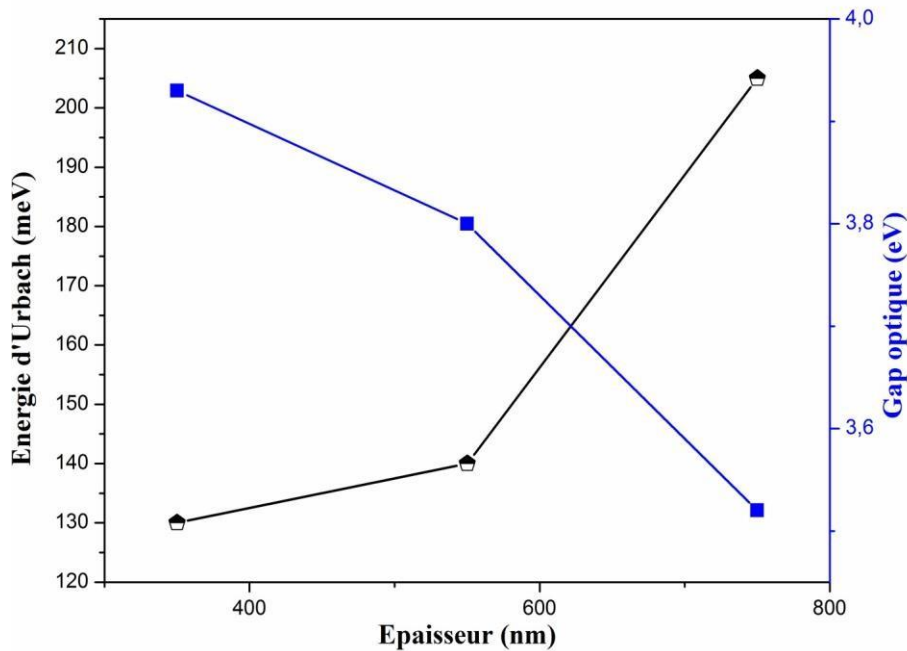


Figure III.6 : Variation de l'énergie d'urbach (EU) et du gap optique (Eg) de nos couches minces élaborées par spray pyrolyse.

La figure III.7 présente l'évolution simultanée du gap optique et du désordre en fonction de l'épaisseur des films de SnO₂. On y observe une relation inverse : à mesure que le désordre augmente, la valeur du gap optique diminue. Cette tendance suggère que le gap optique dans nos films est fortement influencé par le degré de désordre structural. Ces observations sont en bon accord avec les travaux rapportés par Ilican et al. [17] et Paul et al. [18], qui ont également mis en évidence une corrélation similaire entre le désordre et l'énergie de la bande interdite. Ainsi, nos résultats confirment l'existence d'une relation cohérente entre la réduction du gap optique et l'augmentation du désordre dans les couches minces de SnO₂.

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 nos films, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [16] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \dots \dots \dots (III.4)$$

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) et le gap optique de nos films est présentée dans la figure III.8.

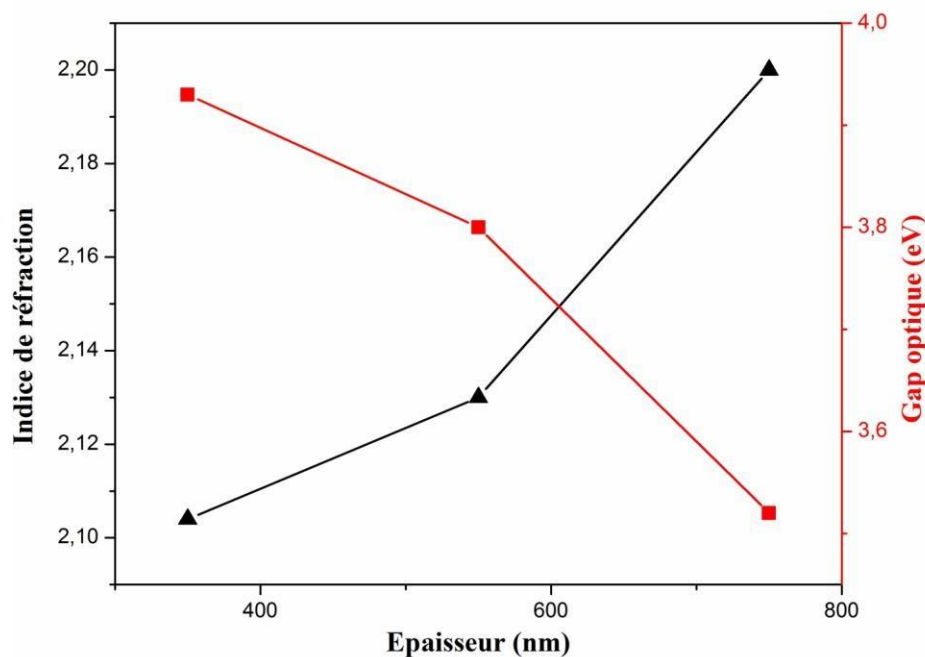


Figure III.7 : Variation de l'indice de réfraction et le gap optique en fonction de l'épaisseur des films de SnO₂.

D'après la figure III.8, on observe une augmentation de l'indice de réfraction avec l'épaisseur des films. Les valeurs de n varient entre 2.106 et 2.208, ce qui s'explique par la forte corrélation entre l'indice de réfraction et le gap optique. Ainsi, la couche présentant la plus faible bande interdite (E_g) affiche logiquement la valeur la plus élevée de l'indice de Réfraction.

Cette augmentation de n peut être attribuée à une densification progressive des films au fur et à mesure de la croissance en épaisseur durant le dépôt. Ce comportement a également été rapporté par plusieurs auteurs dans la littérature [3].

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 [16]:

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) * 100 \dots\dots\dots(III.5)$$

Où N = 2, les valeurs de porosité calculées de nos films élaborés sont illustrées dans la figure III.9.

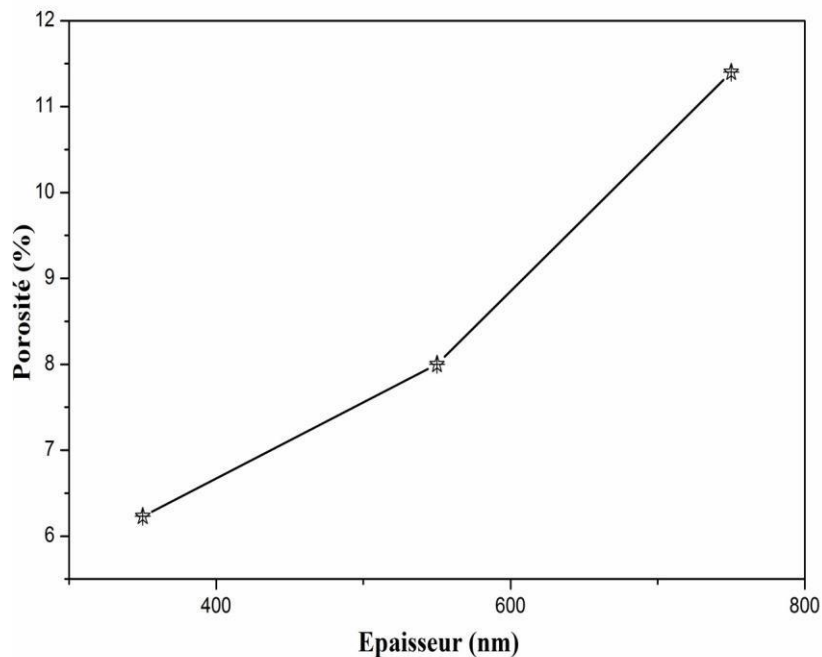


Figure III.8 : Variation de la porosité en fonction de l'épaisseur des films de SnO₂.

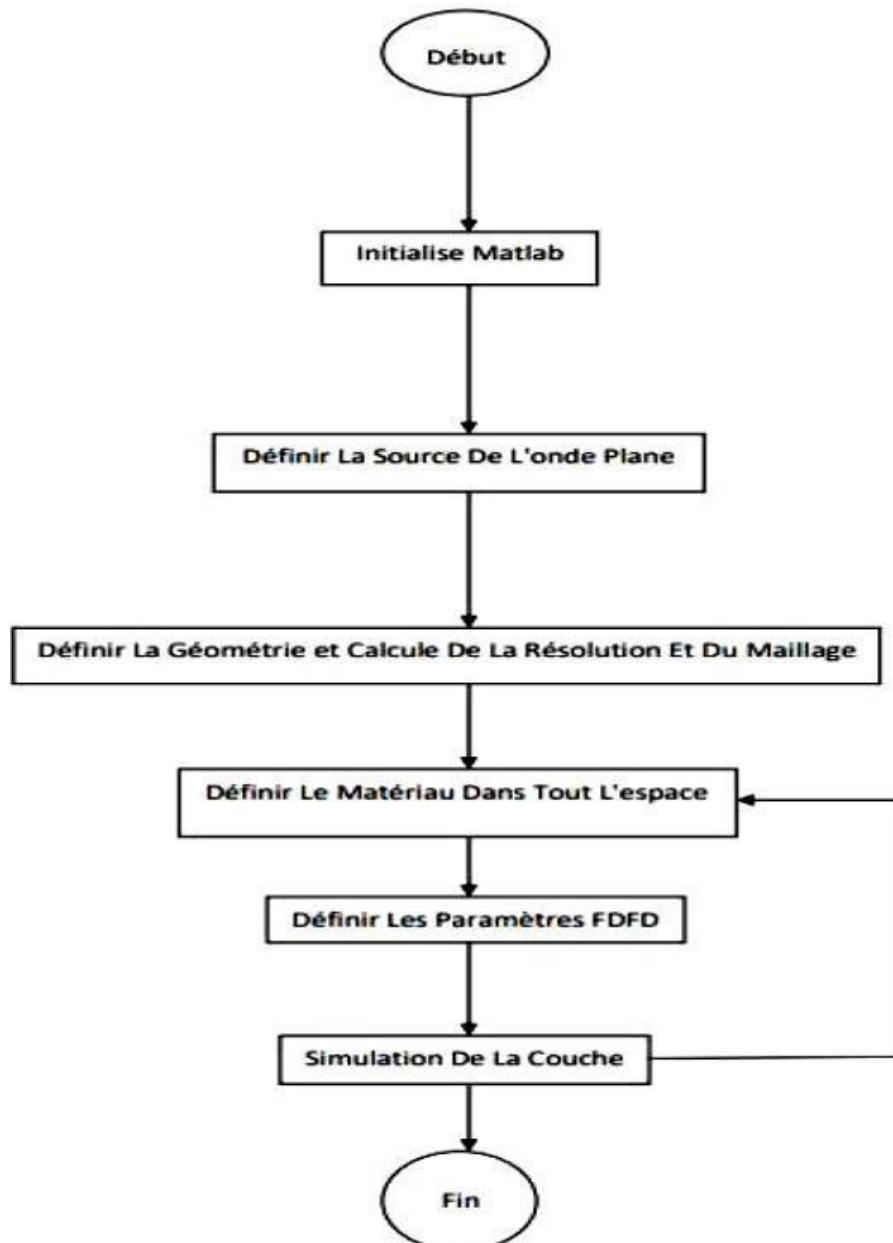
D'après le tableau précédent, on constate une augmentation de la porosité avec l'épaisseur des films. Il est intéressant de souligner que ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [3]. Ce comportement pourrait être lié à l'élévation progressive des indices de réfraction observée sur la figure III.8.

III.3. Résultats de simulation

III.3.1. Introduction

Les propriétés optiques expérimentales des films de SnO₂ en fonction de leur épaisseur ont été analysées dans la section précédente. Des mesures de transmittance ont été effectuées pour l'ensemble des échantillons. Dans cette partie, nous nous intéressons à la simulation du phénomène de transmittance pour une couche mince de SnO₂ d'une épaisseur de 350 nm, qui s'est révélée être la plus transparente ($T = 71\%$), à l'aide d'un programme développé sous Matlab.

III.3.2. Algorithme



FigureIII.9: Algorithmedesimulation[11].

Pour la simulation numérique, Matlab suit les étapes décrites dans l'algorithme de la figure III.8.

III.3.3. Résultat de simulation de la transmittance

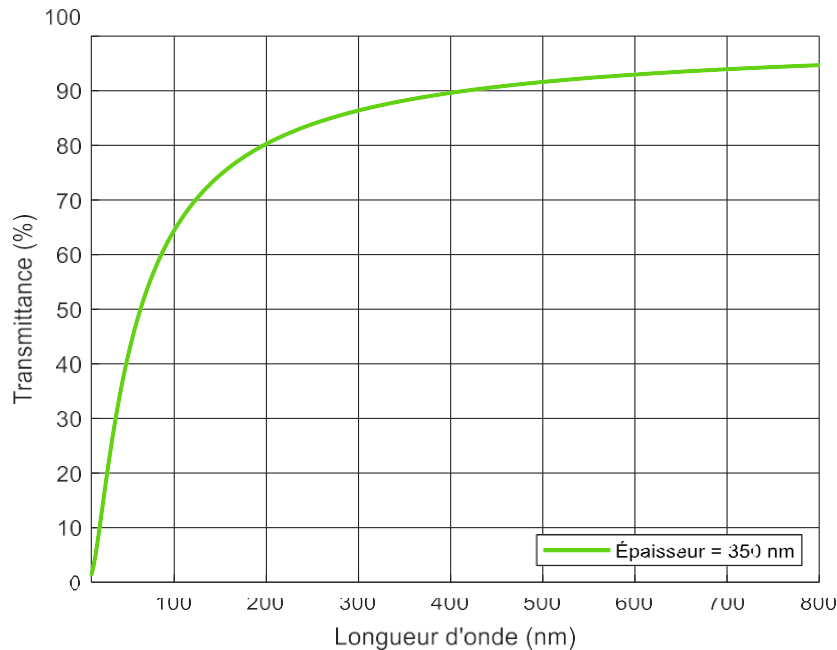


Figure III.10 : Simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde de film SnO₂ pour une épaisseur de 350 nm.

La figure III.9 présente la courbe simulée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour un film de SnO₂ d'épaisseur de 350 nm. On y observe une transmittance maximale d'environ 95 % à 800 nm, ce qui diffère de la valeur expérimentale de 71 % obtenue précédemment (figure III.2). Malgré cette différence en valeur absolue, la tendance globale de variation de la transmittance avec la longueur d'onde montre un bon accord entre les résultats simulés et expérimentaux. Pour améliorer davantage la précision de la simulation, il serait nécessaire de prendre en compte un plus grand nombre de paramètres physiques réels, tels que la rugosité de surface, l'absorption résiduelle, ou encore les défauts optiques présents dans les couches minces.

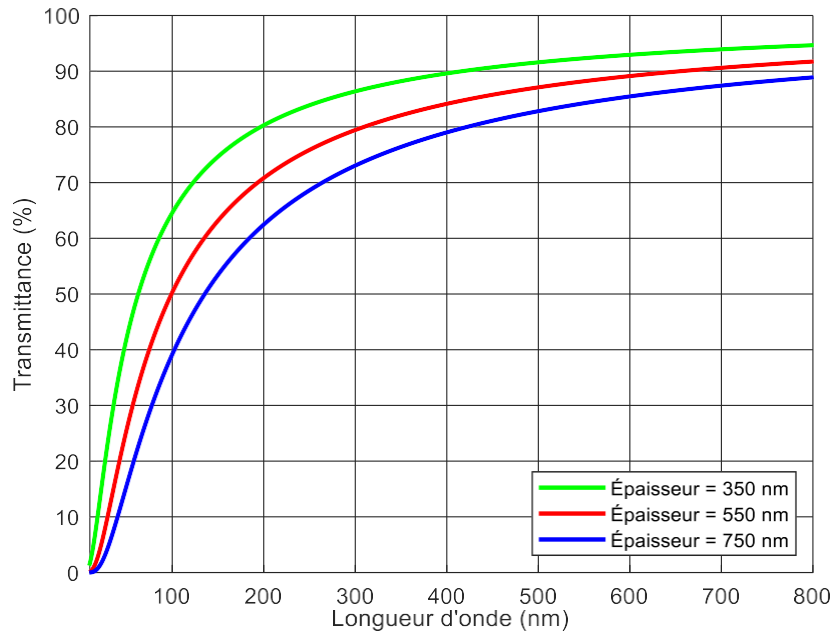


Figure III.11 : Simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde de nos films.

La figure III.10 montre la variation simulée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les différents films étudiés. Il ressort de cette figure que la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, un comportement conforme aux observations rapportées dans la littérature [11]. Les résultats de la simulation s'accordent donc parfaitement avec les données expérimentales. Le modèle développé dans ce travail permet ainsi de mieux comprendre l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques des films TCO, en particulier ceux à base de SnO_2 , et constitue un outil pertinent pour orienter l'optimisation de ces matériaux dans des applications optoélectroniques.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé les propriétés optiques des couches d'oxyde d'étain (SnO_2) déposées sur des substrats en verre ordinaire par la technique de spray pyrolyse, en fonction de leur épaisseur (350 nm, 550 nm et 750 nm). Les résultats, issus à la fois de mesures expérimentales et de simulations, ont permis d'évaluer la qualité des films élaborés. Les mesures de transmittance effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible ont révélé des taux de transmission variant entre 63 % et 71 %, la valeur maximale étant enregistrée pour le film de 350 nm. Par ailleurs, une réduction progressive de la bande interdite optique a été observée avec l'augmentation de l'épaisseur, passant de 3.92 eV pour 350 nm à 3.80 eV pour 550 nm, puis à 3.52 eV pour 750 nm. Ces variations sont étroitement

liées à l'évolution de l'indice de réfraction et de la porosité des couches. Enfin, les résultats issus de la modélisation numérique ont montré une très bonne concordance avec les données expérimentales, confirmant la pertinence du modèle utilisé pour étudier l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques des films de SnO_2 .

I.5. Références du chapitre III

- [1] W. Darnfed, K. Mirouh, N. Guermat, M. Khalfallah, Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis'', International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18), 17-18 December 2018, El Oued – Algeria.
- [2] Khalil Maillb et Abdrezak Labgaa, Étude et simulation des propriétés optiques des films minces transparents de l'oxyde de zinc (ZnO), Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.
- [3] Nadjat Tahmi et Amel Tabi, Élaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ déposées par la technique spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2019.
- [4] W. Darnfed, 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 11 (2019) 06001.
- [5] W. Darnfed, N. Guermat, K. Mirouh, Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co- doped Mg/Mn, Mg/Mn/F thin films: A First study, Journal of Molecular Structure 1286 (2023) 135574.
- [6] W. Darnfed, N. Guermat, K. 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 13 (2021) 06016.
- [7] N. Guermat, W. Darnfed, K. Mirouh, Extended wide band gap amorphous ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, Annales de Chimie - Science des Matériaux 44 (2020) 347 – 352.
- [8] N. Guermat, W. Darnfed, K. 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 5 (2021) 873-880.
- [9] I. Bellili, W. Darnfed, N. Guermat, N. Bouarissa, Optimizing the structural, optical, hydrophobic, and electrical properties of (Sn/Mg) co-doped ZnO thin films for application as solar cell electrodes, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 36:872 (2025) 01-16.

- [10] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, K. Mirouh, Investigation of structural, morphological and optoelectronic properties of (Ni, Co)-doped and (Ni/Co) co-doped SnO₂ (110) sprayed thin films, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1317, (2024), pp. 138992.
- [11] Mehdi Khalfallah, *Élaboration et caractérisation de l'effet du dopage des couches minces de SnO₂ déposées par spray pyrolyse pour l'application optoélectronique*, Thèse de Doctorat, Université de M'sila, 2022.
- [12] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, M. Khalfallah, M. Ghomazi, Superhydrophobic F-doped SnO₂ (FTO) Nanoflowers Deposited by Spray Pyrolysis Process for Solar Cell Applications, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2022) 05013.
- [13] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Bouarissa, M. Khalfallah, A. Herbadji, Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films, *The European Physical Journal Applied Physics* 97 (2022) 14.
- [14] M. Khalfallah, N. Guermat, W. Daranféd, N. Bouarissa, H. Bakhti, Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Physica Scripta* 95 (2020) pp. 095805.
- [15] Moustafa el Bachir Arioua et Sami Oucif et Khadidja Hanane Meliani, *Étude l'influence de dopage par Fluor sur les propriétés physiques de couches minces absorbantes de Co₃O₄ pour l'application catalyseur*, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.
- [16] Abdelaziz Boubekour et Abderrahmane Maleek, *Étude de l'effet du dopage par les métaux de transition Ag et/ou Co sur les propriétés de couches minces de CuO pour l'application photovoltaïque*, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.
- [17] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, B. Demirci, Polycrystalline indium-doped ZnO thin films : preparation and characterization, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10, 2008, pp. 2592.
- [18] G.K. Paul, S. Bandyopadhyay, S.K. Sen, S. Sen, Structural, optical and electrical studies on sol-gel deposited Zr doped ZnO films, *Mater. Chem. Phys.* 79, 2003, pp. 71.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire a porté sur l'élaboration, la caractérisation optique et la modélisation de couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) déposées sur des substrats en verre ordinaire par la technique de spray pyrolyse. L'objectif principal était d'étudier l'influence de l'épaisseur (350 nm, 550 nm et 750 nm) sur les propriétés optiques des films obtenus.

- Les mesures réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible ont révélé une diminution progressive de la transmittance avec l'augmentation de l'épaisseur : celle-ci passe de 71 % pour le film de 350 nm à 63 % pour celui de 750 nm. Le film le plus mince présente donc la meilleure transparence.
- Par ailleurs, une réduction de la bande interdite optique a été observée, passant de 3.92 eV à 3.52 eV avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui traduit une densification structurale et un accroissement du désordre, confirmé par l'élévation de l'énergie d'Urbach. Cette dernière entretient une relation inverse avec le gap optique.
- De plus, l'indice de réfraction et la porosité ont montré une forte corrélation avec la largeur de la bande interdite.
- En complément de l'étude expérimentale, une simulation numérique de la transmittance a été réalisée à l'aide d'un programme développé sous Matlab. Cette simulation, basée sur les trois valeurs d'épaisseur étudiées, a montré une bonne concordance avec les résultats expérimentaux, validant ainsi le modèle utilisé.

En conclusion, l'ensemble des résultats indique que le film de SnO_2 d'une épaisseur de 350 nm offre les performances optiques les plus intéressantes pour une application dans les dispositifs photovoltaïques à couches minces. Le programme Matlab mis en place constitue une première étape vers une meilleure compréhension théorique et une optimisation des couches transparentes.

Pour la suite, il serait pertinent d'étendre cette simulation à d'autres paramètres comme l'indice de réfraction ou la rugosité de surface, afin d'améliorer la précision du modèle et de renforcer son utilité pour l'optimisation de ces films dans des applications optoélectroniques .