

République Algérienne Démocratique et Populaire  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI-BEL-ABBES**  
Faculté de Génie Electrique  
*Département d'Electronique*



Thèse présentée par :

**M<sup>r</sup>. YAHY Ahmed Hichem**

Pour l'obtention du diplôme de :

**Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle en : Electronique**

*Spécialité : Matériaux avancés pour applications photovoltaïques*

Intitulé de la thèse :

***Fabrication et caractérisation de couches minces d'oxydes  
transparents conducteurs SnO<sub>2</sub> et ZnSnO<sub>3</sub>***

*Présentée devant le jury composé de :*

M <sup>r</sup> BENZAAD Zouaoui	Professeur (U.D.L. Sidi Bel Abbès)	Président
M <sup>me</sup> BOUZIDI Attouya	Professeur (U.D.L. Sidi Bel Abbès)	Encadreur
M <sup>r</sup> DESFEUX Rachel	Professeur (U. Artois. France)	Co-encadreur
M <sup>r</sup> BENSALD Mohamed Ouassini	Maître de conférences 'A' (U. Tiaret)	Examineur
M <sup>me</sup> BOUREZIG Yamina	Professeur (U.D.L. Sidi Bel-Abbès)	Examineur
M <sup>r</sup> KHADRAOUI Mohammed	Maître de conférences 'A' (U.D.L. Sidi Bel Abbès)	Membre invité

## *Dédicaces*

*A mes parents*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Je dédie ce travail*

## *Remerciements*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM), de l'université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès sous la direction de Monsieur M. Khadraoui, Maître de conférences (A). Qu'il trouve ici, l'expression de ma gratitude.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur A. Sayede, professeur à l'université d'Artois et directeur de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UCCS – Site Artois - Faculté des Sciences à Lens, France, de m'avoir accueilli 07 mois durant ma formation dans le cadre d'une bourse PROFAS B+.*

*Je suis très particulièrement reconnaissant à Mon encadreur Professeur Bouzidi Attouya et Co-encadreur Professeur Desfeux Rachel. Ils ont été présents tout au long de ce travail et ont fait tout leur possible pour réussir cette thèse.*

*J'exprime ma vive gratitude à tous le personnel du laboratoire LECM et à toute l'équipe 'couches minces et nanomatériaux ' du laboratoire UCCS de m'avoir aidé à réaliser l'élaboration et les caractérisations nécessaires.*

*Mes sincères remerciements sont adressés à Mr Bensaad Zouaoui Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi-Bel-Abbès pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Aussi je remercie vivement Mr Bensaid Mohammed Ouassini Maître de conférences (A) à l'Université de Tiaret et Mme Bourezig Yamina Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi-Bel-Abbès d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1 : LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO)</b> .....	4
<b>I. Introduction</b> .....	5
<b>II. Oxydes transparents conducteurs (TCO)</b> .....	6
II.1. Généralités et statistiques.....	6
II.2. Enjeu économique.....	8
II.3. Propriétés optiques.....	9
II.4. Propriétés électriques.....	11
II.5. Corrélation des propriétés optiques et électriques.....	11
II.6. Critères de choix des TCO.....	12
<b>III. Applications des TCO</b> .....	12
III.1. Électrodes transparentes dans les cellules solaires.....	12
III.2. Capteurs de gaz.....	13
III.3. Revêtements - couches protectrices ou intelligentes.....	14
III.4. Systèmes optoélectroniques.....	15
III.5. Spintronique.....	15
<b>Références</b> .....	17
<b>CHAPITRE 2 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX SnO<sub>2</sub>, ZnO ET ZnSnO<sub>3</sub></b> .....	20
<b>I. Introduction</b> .....	21
<b>II. Dioxyde d'Etain (SnO<sub>2</sub>)</b> .....	21
II.1. Structure cristalline du SnO <sub>2</sub> .....	21
II.2. Propriétés optiques.....	22

II.3. Structure électronique.....	23
II.4. Différentes phases de l'oxyde d'étain.....	24
II.5. Techniques de dépôt d'oxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> ) .....	24
<b>III. Oxyde de Zinc (ZnO).....</b>	<b>25</b>
III.1. Propriétés structurales et cristallographiques.....	26
III.2. Propriétés optiques.....	27
III.3. Structure de bande.....	27
<b>IV. Alliages composés de SnO<sub>2</sub> et ZnO.....</b>	<b>28</b>
IV.1. Structure cristalline de ZnSnO <sub>3</sub> et Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (ZTO).....	29
<b>Références.....</b>	<b>31</b>

## **CHAPITRE 3 : LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET LES METHODES DE CARACTERISATION DE COUCHES MINCES.....**

<b>I. Introduction.....</b>	<b>36</b>
<b>II. Croissance des couches minces.....</b>	<b>36</b>
II.1. Mécanismes de croissance.....	37
<b>III. Méthodes de dépôt des TCO.....</b>	<b>38</b>
III.1. Méthodes physiques.....	39
III.1.a. Dépôt physique en phase vapeur PVD.....	39
III.1.b. Pulvérisation cathodique (ou sputtering) .....	40
III.1.c. Pulvérisation ionique.....	41
III.1.d. PLD (dépôt par ablation laser pulsé) .....	42
III.1.e. Epitaxie par jet moléculaire (MBE).....	43
III.2. Méthodes chimiques.....	44
III.2.a. Spray pyrolyse.....	44
III.2.a.1. Les solutions de départ (source).....	44
III.2.a.2. Génération de gouttelettes (transport).....	44

III.2.a.3. Réaction chimique sur le substrat (depot).....	44
III.2.b. CVD (dépôt chimique en phase vapeur) .....	46
III.2.c. Méthode Sol-Gel.....	46
<b>IV. Méthodes de caractérisation des TCO.....</b>	<b>47</b>
IV.1. Techniques de caractérisation structurale et morphologique.....	47
IV.1.a. Diffraction des rayons X (DRX).....	47
IV.1.a.1. Propriétés des rayons X.....	48
IV.1.a.2. Production des rayons X dans un diffractomètre.....	48
IV.1.b. Microscopie à Force Atomique.....	53
IV. 1. c. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	54
IV. 1. d. Analyse de la composition chimique par EDS (Spectroscopie de rayons X à Energie dispersive).....	54
IV.2. Techniques de caractérisations optiques.....	55
IV.2.a. Ellipsométrie.....	55
IV.2.b. Spectroscopie UV-visible-IR.....	56
IV.3. Techniques de caractérisation électrique.....	57
IV.3.a. Mesure par effet de Hall.....	57
IV.3.b. Méthode de Van der Pauw.....	60
<b>Références.....</b>	<b>62</b>
<b>CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>64</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>65</b>
<b>II. Procédures expérimentales.....</b>	<b>65</b>
II.1. Préparation des substrats.....	66
II.2. Préparation des solutions.....	66
II.3. Dépôt des couches.....	67

II.4. Paramètres influençant le dépôt.....	67
<b>III. Caractérisations des couches minces SnO<sub>2</sub>, résultats et discussion.....</b>	<b>69</b>
III. 1. Influence de la molarité de la solution sur les propriétés des couches minces de SnO <sub>2</sub> .....	69
III.1.a. Propriétés structurales.....	69
III.1.b. Propriétés optiques.....	75
III.1.c. Propriétés électriques.....	80
III.2. Influence du temps de dépôt sur les propriétés des couches minces de SnO <sub>2</sub> .....	81
III.2.a. Propriétés structurales.....	81
III.2.b. Propriétés morphologiques.....	87
III.2.c. Propriétés optiques.....	88
III.2.d. Propriétés électriques.....	98
III.2.e. Propriétés opto-électriques.....	99
<b>IV. Elaboration et caractérisation de couches minces ZnSnO<sub>3</sub>.....</b>	<b>102</b>
IV.1. Préparation des solutions.....	102
IV.2. Caractérisation structurale .....	103
IV.3. Propriétés morphologiques et composition chimique.....	105
a. Caractérisation de l'échantillon sans recuit thermique.....	105
b. Effet du recuit thermique.....	107
IV.4. Caractérisation optique.....	110
<b>Références.....</b>	<b>114</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>118</b>
<b>Symboles et abréviations.....</b>	<b>121</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Fig. I. 1 :</b> Evolution des publications sur les TCO.....	7
<b>Fig. I. 2 :</b> Comparaison entre le nombre de publications concernant ZnO, SnO <sub>2</sub> et ZnSnO <sub>3</sub> entre 2010 et 2019.....	8
<b>Fig. I. 3 :</b> Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> .....	14
<b>Fig. I. 4 :</b> Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant.....	15
<b>Fig. II. 1 :</b> Maille élémentaire de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> (structure de type Rutile) .....	22
<b>Fig. II. 2 :</b> Représentation du diagramme énergétique du SnO <sub>2</sub> .....	23
<b>Fig. II. 3 :</b> Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc.....	26
<b>Fig. II. 4 :</b> L'énergie de la bande interdite du ZnO.....	28
<b>Fig. II. 5 :</b> Structure cristalline du stannate de zinc : structure pérovskite pour le métastannate de zinc (ZnSnO <sub>3</sub> ) et structure spinelle cubique pour le zinc ortho stannate (Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ) .....	30
<b>Fig. III. 1 :</b> Diagramme des étapes d'un procédé de fabrication des couches minces.....	36
<b>Fig. III. 2 :</b> Relation entre la forme de l'îlot et les énergies superficielle et interfaciale dans la croissance tridimensionnelle.....	37
<b>Fig. III. 3 :</b> Mode de croissance de Stranski-Krastanov.....	38
<b>Fig. III. 4 :</b> Techniques de dépôt des couches minces.....	39
<b>Fig. III. 5 :</b> Principe du procédé PVD.....	40
<b>Fig. III. 6 :</b> Schéma de principe d'un dépôt par <i>Pulvérisation cathodique</i> (ou sputtering).....	41
<b>Fig. III. 7 :</b> Schéma de principe de la pulvérisation par faisceau d'ions.....	41
<b>Fig. III. 8 :</b> Schéma de principe d'un dépôt par ablation lumière pulsée (PLD).....	43
<b>Fig. III. 9 :</b> Bâti d'épitaxie par jet moléculaire (EJM).....	43
<b>Fig. III. 10 :</b> Schéma d'un dispositif de spray.....	45
<b>Fig. III. 11 :</b> Schéma de principe d'un dépôt par LPCVD.....	46
<b>Fig. III. 12 :</b> Schéma représentant le principe de la technique Sol-Gel : a) par centrifugation, b) par trempage-retrait.....	47
<b>Fig. III. 13 :</b> Production des rayons X.....	49
<b>Fig. III. 14 :</b> Représentation des radiations K $\alpha_1$ , K $\alpha_2$ , K $\beta$ dans une anode Cu.....	50
<b>Fig. III. 15 :</b> Spectre émis par une anode de cuivre.....	51

<b>Fig. III. 16 :</b> Allure générale du spectre d'émission d'une anti-cathode de cuivre (fond continu et principales raies de la série K).....	51
<b>Fig. III. 17 :</b> Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	51
<b>Fig. III. 18 :</b> Deux plans de la famille des plans (hkl) représentés en condition de diffraction...	52
<b>Fig. III. 19 :</b> Schéma de base d'un microscope à force atomique.....	53
<b>Fig. III. 20 :</b> Interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon .....	54
<b>Fig. III. 21 :</b> Schéma du principe de fonctionnement d'une analyse E.D.S.....	55
<b>Fig. III. 22 :</b> Schéma principe de l'ellipsométrie.....	56
<b>Fig. III. 23 :</b> Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre.....	57
<b>Fig. III. 24 :</b> Principe de l'effet Hall pour Semi-conducteur n et Semi-conducteur p.....	58
<b>Fig. III. 25 :</b> Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.....	60
<b>Fig. III. 26 :</b> Variation du facteur f en fonction du rapport $R_{AB, CD}/R_{BC, DA}$ .....	61
<b>Fig. IV. 1 :</b> Diagramme de diffraction du verre utilisé.....	70
Fiche ICDD du <b>SnO<sub>2</sub></b> .....	69
<b>Fig. IV. 2. a :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X du <b>SnO<sub>2</sub></b> pour différentes molarités...	71
<b>Fig. IV. 2. b :</b> Carte ICDD n°41-1445 de la phase <b>SnO<sub>2</sub></b> de symétrie tétragonale.....	72
<b>Fig. IV. 3 :</b> Définition des paramètres intervenant dans la loi de Lorentz.....	74
<b>Fig. IV. 4. a :</b> Réflectance optique des films de <b>SnO<sub>2</sub></b> en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de solution.....	76
<b>Fig. IV. 4. b :</b> Transmittance optique des films de <b>SnO<sub>2</sub></b> en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de solution.....	79
<b>Fig. IV. 5 :</b> Gap optique des films de <b>SnO<sub>2</sub></b> pour différentes molarités.....	77
<b>Fig. IV. 6 :</b> Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de la molarité.....	80
<b>Fig. IV. 7 :</b> Spectres de diffraction des rayons X du <b>SnO<sub>2</sub></b> pour différents temps de dépôt.....	81
<b>Fig. IV. 8 :</b> Analyse par Williamson-Hall de films minces de <b>SnO<sub>2</sub></b> pour différents temps de dépôt.....	86
<b>Fig. IV. 9 :</b> Images AFM topographiques des films de <b>SnO<sub>2</sub></b> pour une durée de dépôt de a) 4 min, b) 7 min, c) 10 min et d) 13 min. La zone de numérisation est de 2 x 2 $\mu\text{m}$ au carrés pour toutes les images. e) Représentation 3D de la morphologie de surface présentée en c).....	87

<b>Fig. IV. 10 :</b> (a) Modèle à trois couches d'échantillons de <b>SnO<sub>2</sub></b> pris en compte pour les mesures d'ellipsométrie spectroscopiques. (b) Exemple de spectre ellipsométrique avec les angles ellipsométriques $\Delta$ et $\Psi$ , par rapport à la longueur d'onde du photon, pour la mesure et le modèle concernant l'échantillon <b>SnO<sub>2</sub></b> obtenu pour un temps de dépôt de 10 minutes.....	91
<b>Fig. IV. 11 :</b> Variation de l'indice de réfraction de la couche mince de <b>SnO<sub>2</sub></b> déposées pendant 10 minutes.....	92
<b>Fig. IV. 12 :</b> Spectre de transmittance optique et réflectance des films de <b>SnO<sub>2</sub></b> .....	94
<b>Fig. IV. 13 :</b> Spectre du gap optique des films de <b>SnO<sub>2</sub></b> .....	95
<b>Fig. IV. 14 :</b> Variation de l'énergie d'Urbach et de la bande interdite en fonction du temps de dépôt.....	96
<b>Fig. IV. 15 :</b> Variation de la réflectance pondérée et de la rugosité en fonction du temps de dépôt.....	97
<b>Fig. IV. 16 :</b> Représentation du front de Pareto de nos films <b>SnO<sub>2</sub></b> élaborés pour différent temps de dépôt et comparaison avec résultats de la littérature.....	100
<b>Fig. IV. 17 :</b> Diagramme de diffraction des rayons X du <b>ZnSnO<sub>3</sub></b> avant et après recuit thermique.....	104
<b>Fig. IV. 18 :</b> Variation de la taille des cristallites et de la microdéformation en fonction du temps de recuit thermique.....	105
<b>Fig. IV. 19 :</b> Images MEB et spectre EDS de la couche mince <b>ZnSnO<sub>3</sub></b> élaborée à 350 °C sans recuit thermique : a) image faible grossissement (x17.000) et b) image fort grossissement (x 45.000) et c) spectre EDS.....	107
<b>Fig. IV. 20 :</b> Images MEB de la couche mince <b>ZnSnO<sub>3</sub></b> après un recuit thermique à 400 °C pendant 1h, a et b) images faible agrandissement (x17.000) enregistrées pour deux régions distinctes de l'échantillon c) image fort agrandissement (x 45.000).....	108
<b>Fig. IV. 21 :</b> Images MEB de la couche mince <b>ZnSnO<sub>3</sub></b> après un recuit thermique à 400 °C pendant 4h.....	108
<b>Fig. IV. 22 :</b> Spectre EDS enregistrés pour les échantillons ayant subi un recuit thermique à 1h (fig.a) et 4h (fig.b).....	110
<b>Fig. IV. 23 :</b> Spectre de transmittance et réflectance optiques des films <b>ZnSnO<sub>3</sub></b> .....	111
<b>Fig. IV. 24 :</b> Spectre du gap optique des films de <b>ZnSnO<sub>3</sub></b> .....	112
<b>Fig. IV. 25 :</b> Variation de l'énergie d'Urbach et de la bande interdite avant et après recuit thermique à 400 °C pendant 1h et 4h.....	112

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I. 1 :</b> Largeur des bandes interdites de quelques TCO.....	10
<b>Tableau I. 2 :</b> Quelques exemples de capteurs à base de TCO.....	14
<b>Tableau II. 1 :</b> Les méthodes les plus utilisées pour la préparation du <b>SnO<sub>2</sub></b> .....	25
<b>Tableau III. 1 :</b> longueur d'onde et seuil d'excitation de quelques éléments utilisés comme anode.....	49
<b>Tableau IV. 1 :</b> tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 2 séries de dépôt réalisées.....	68
<b>Tableau IV. 2 :</b> Quelques valeurs structurales et morphologiques de <b>SnO<sub>2</sub></b> en fonction de la molarité.....	75
<b>Tableau IV. 3 :</b> Les valeurs des paramètres optiques des couches minces de <b>SnO<sub>2</sub></b> déposées.....	78
<b>Tableau IV. 4 :</b> Variation du coefficient de texture des films de <b>SnO<sub>2</sub></b> en fonction du temps de dépôt.....	83
<b>Tableau IV. 5 :</b> Valeurs des paramètres de maille, de la taille des cristallites G, et de micro contrainte en fonction du temps de dépôt.....	84
<b>Tableau IV. 6 :</b> Les paramètres de la fonction optique de <b>SnO<sub>2</sub></b> .....	92
<b>Tableau IV. 7 :</b> Données reliant la taille des grains, la morphologie et les propriétés optiques des films de <b>SnO<sub>2</sub></b> pour différent temps de dépôt.....	98
<b>Tableau IV. 8 :</b> Les propriétés électriques en fonction du temps de dépôt.....	99
<b>Tableau IV. 9 :</b> Facteurs de mérite $Q_H$ de nos échantillons et les échantillons de littérature.....	100
<b>Tableau IV. 10 :</b> Transmittance et résistance de Shunt des films minces de <b>SnO<sub>2</sub></b> issues de notre et de la littérature.....	101

---

# Introduction générale

---

Le photovoltaïque, les détecteurs de gaz, les écrans plats ou écrans tactiles et beaucoup d'autres applications des oxydes transparents et conducteurs (TCO) explique l'intérêt de la recherche sur ce type de matériaux. Cela réside dans les caractéristiques particulières des TCO, en effet ces semiconducteurs à large gap optique combinent à la fois la conductivité électrique et la bonne transmittance optique dans le domaine du visible, ces deux qualités sont largement recherchées et font l'objectif des travaux de recherches dans différents laboratoires à travers le monde. La possibilité d'utiliser les matériaux en dimensionnalité nanométrique sous forme de couches minces a permis l'expansion de la technologie utilisant les TCO, l'objectif visé étant l'amélioration des propriétés de ces matériaux en contrôlant et en optimisant les conditions expérimentales de dépôt. Actuellement les meilleurs TCO sont de type n et ceux de type p présentent des résistivités trop élevées et/ou une faible transmittance c'est ce qui freine le développement de l'électronique transparente.

Les TCO ont été déposés par différentes techniques physiques et chimiques comme la PLD (dépôt par l'ablation laser pulsé), CVD (dépôt chimique en phase vapeur), ALD (dépôt chimique de couches atomiques), pulvérisation cathodique, sol gel, spray pyrolyse et beaucoup d'autres méthodes.

Ce travail de thèse est focalisé sur deux TCO du système Sn-Zn-O, il s'agit de l'oxyde d'étain **SnO<sub>2</sub>** et du matériau ternaire **ZnSnO<sub>3</sub>**. L'objectif de notre travail est l'optimisation des conditions d'obtention des films minces de **SnO<sub>2</sub>** non dopés par l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés des couches (molarité, temps de dépôt, température, nature du précurseur et dissolvant). L'élaboration du matériau ternaire **ZnSnO<sub>3</sub>** constitue un deuxième objectif de cette thèse, il est à noter que peu de recherches concernant cette phase existent et les données concernant la structure sont insuffisantes particulièrement pour la phase orthorhombique.

Les deux matériaux ont été obtenus avec succès en utilisant la technique spray pyrolyse, l'expérience acquise au Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux (LECM) de l'université Djilali Liabès, en matière d'élaboration des couches minces, nous a été d'une grande utilité. En effet, une large gamme de matériaux en couches minces a été déjà obtenu au laboratoire, nous citons à titre d'exemple (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, CdS, ZnS,...etc.), ces matériaux étant dédiés à des applications dans le domaine du photovoltaïque et le stockage de l'énergie.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en deux parties, la première partie regroupe les chapitres 1, 2 et 3 :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs TCO (définition, enjeu économique, propriétés, applications ...).

Le deuxième chapitre présente une revue des principales propriétés des matériaux **SnO<sub>2</sub>**, ZnO et ZnSnO<sub>3</sub> et le troisième chapitre est consacré à une brève description des méthodes d'élaboration et de caractérisation de ces TCO en couches minces.

Dans le chapitre 4 est détaillé le travail expérimental mené au laboratoire LECM et dans une seconde étape à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UCCS – Site Artois - Faculté des Sciences à Lens, France, dans le cadre d'une bourse PROFAS B+.

Les différentes étapes d'élaboration des films minces d'oxyde d'étain **SnO<sub>2</sub>** par la technique de spray pyrolyse, l'effet des paramètres de dépôt tels que la température du substrat, la concentration des précurseurs, le temps de déposition ainsi que les caractérisations structurales et optiques des couches minces de **ZnSnO<sub>3</sub>** sont étudiés et discutés dans le quatrième chapitre.

Les résultats essentiels issus de ce travail de thèse sont récapitulés dans une conclusion à la fin de ce manuscrit.

---

# Chapitre 1

**LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO)**

---

## I. Introduction

Au cours des dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'accroissement des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en atténuant notamment le coût des composants lors des demandes de production en série. Les couches minces peuvent être constituées de matériaux inorganiques, organiques ou polymères et être conductrices, isolantes ou semi-conductrices [1, 2]. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches présentant des épaisseurs pouvant varier d'un plan d'atomes (quelques Angströms) à plusieurs centaines de nanomètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [3, 4] tels que la température, la concentration des précurseurs, le temps de dépôt, la nature du dopant...etc.

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) suscitent un grand intérêt depuis leur découverte, grâce à leurs propriétés combinant une haute conductivité électrique ainsi qu'une haute transmittance optique.

Les oxydes transparents conducteurs sont très convoités pour diverses applications (détection de gaz, couches fenêtres pour applications photovoltaïques, revêtement, systèmes optoélectroniques...etc.) grâce à leurs propriétés et les progrès réalisés en matière de synthèse de films minces.

Dans ce chapitre une étude bibliographique est présentée sur les oxydes transparents conducteurs rassemblant leurs propriétés essentielles (cristallographiques, électriques et optiques) et leurs principales applications.

## II. Oxydes transparents conducteurs (TCO)

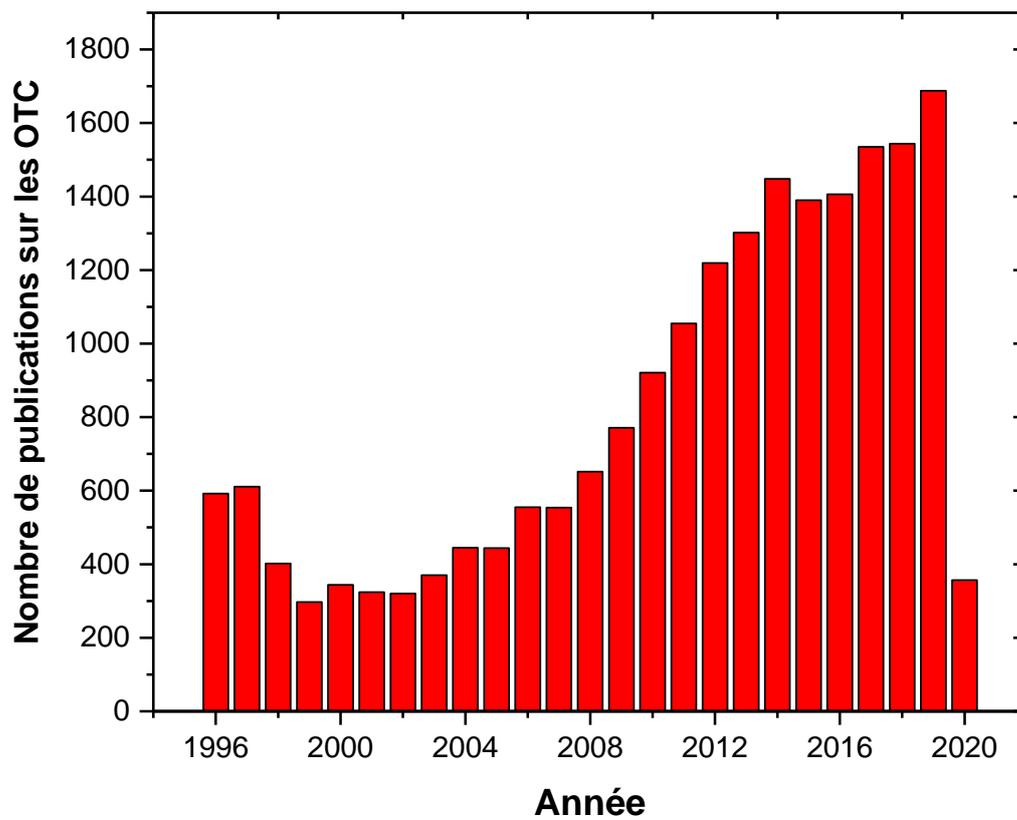
### II. 1. Généralités et statistiques

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont élaborés à partir d'oxydes métalliques constitués d'éléments simples, binaires et plus récemment multiples. Leur découverte a été annoncée en 2007 par Karl Baedeker [5] suite à ses travaux sur le matériau CdO, considéré comme étant le premier oxyde transparent et conducteur. Mais, le premier TCO utile pour des applications pratiques était l'oxyde d'indium dopé étain [(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SnO<sub>2</sub>) (90 wt% :10 wt%)], généralement connu sous le nom d'ITO. Celui-ci a été développé au début des années 50 et faisait partie des matériaux présentant les meilleures performances optiques et électriques [6-7]. La recherche au début des années 80 s'est principalement orientée vers le matériau ZnO en couches minces [8-10]. Actuellement, on trouve dans la littérature un nombre important de travaux de recherche réalisés sur ces TCO ; les plus répandus concernent les matériaux ITO, TiO<sub>2</sub>, ZnO et SnO<sub>2</sub>.

Il existe dans la littérature de nombreuses publications sur les TCO, ces travaux concernent les méthodes d'élaboration, de caractérisation et les applications. Le nombre de publications sur les TCO a largement évolué depuis les années 90, la **Fig. I. 1** montre un exemple de cette évolution en se référant au site web ScienceDirect géré par le groupe éditorial Elsevier [11], cela montre l'intérêt accru porté par les chercheurs à ce type de matériaux.

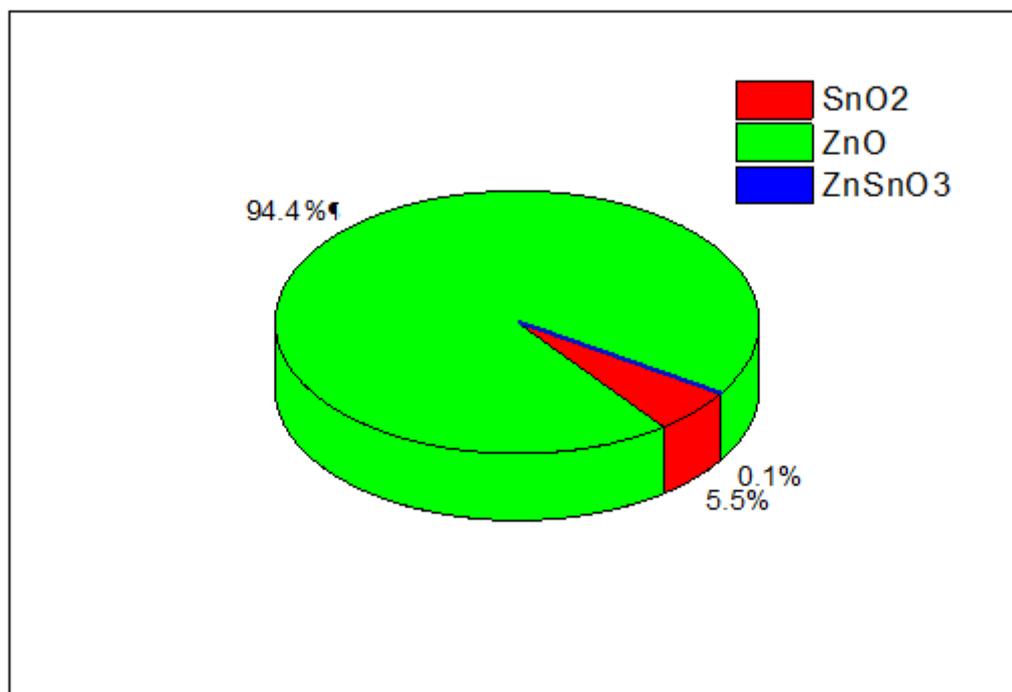
L'ensemble de ces travaux avaient pour objectifs :

- Optimisation des conditions d'élaboration
- Caractérisations structurales, optiques, électriques, morphologiques...
- Amélioration des propriétés optiques et électriques : le dopage et le traitement thermique étaient les solutions les plus sollicités [6, 12-15].
- Applications de ces matériaux.



**Fig. I. 1** : Evolution des publications sur les TCO [11].

Puisque notre intérêt va se porter sur les TCO  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnSnO}_3$ , nous proposons dans **la Fig. I. 2** une comparaison entre ces trois matériaux vis-à-vis de leur nombre de publications dans la décennie (2010-2019). Il est clair que les recherches étaient focalisées sur l'oxyde de Zinc et très peu de résultats concernent le matériau ternaire  $\text{ZnSnO}_3$ .



**Fig. I. 2 :** Comparaison entre le nombre de publications concernant **ZnO**, **SnO<sub>2</sub>** et **ZnSnO<sub>3</sub>** entre 2010 et 2019

## II. 2. Enjeu économique :

Parmi les différents TCO, le **SnO<sub>2</sub>** reste le matériau le plus utilisé. Cependant l'ITO considéré comme étant plus performant semble attirer, du point de vue industriel, plus d'attention pour être un concurrent au **SnO<sub>2</sub>**. Deux inconvénients majeurs freinent cette tendance, il s'agit principalement de l'instabilité du prix d'achat et la rareté des sources d'indium. En effet, le prix de 70 \$/ Kg enregistré en 2001 a connu une flambée en 2005 (1000 \$/Kg) ce qui a créé un regain d'intérêt, mais la recherche des concurrents à l'ITO est à l'origine d'une baisse de prix de 80% de celui enregistrée en 2005.

D'un autre côté l'Indium se trouve en faible quantité dans les mines de Zinc et de Plomb et il est moins répandu sur la croûte terrestre (250 µg/Kg) par rapport aux éléments Etain et Zinc qui se trouvent avec des quantités plus importantes à savoir 2300 µg/Kg et 70000 µg/Kg, respectivement.

L'utilisation dans les écrans plats est le secteur d'activité le plus concerné par l'ITO jusqu'à présent [16]. Néanmoins le développement des cellules solaires photovoltaïques et des composants (OLED) ainsi que le développement des nanotechnologies a favorisé l'utilisation d'autres matériaux TCO présentant un coût plus faible.

### II. 3. Propriétés optiques

L'interaction du rayonnement avec un matériau donné est régie par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, caractérisés par les paramètres  $T$  (Transmittance ou facteur de transmission),  $R$  (Réflectance ou facteur de réflexion),  $A$  (absorbance ou facteur d'absorption) et  $\alpha$  (coefficient d'absorption).

- **facteur de transmission  $T$  :**

Grandeur optique définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise  $I_T$  à travers un matériau et l'intensité de la lumière incidente à sa surface  $I_0$  :

$$T = I_T / I_0 \quad \text{et} \quad T(\%) = 100.T \quad (\text{I. 1})$$

- **facteur de réflexion  $R$  :**

La réflectance d'un matériau se caractérise comme étant l'intensité de la lumière réfléchie au niveau de sa surface  $I_R$  par rapport à l'intensité lumineuse incidente  $I_0$ .

$$R = I_R / I_0 \quad \text{et} \quad R(\%) = 100.R \quad (\text{I. 2})$$

- **facteur d'absorption  $A$  :**

L'absorbance d'un matériau se caractérise comme étant l'intensité de la lumière absorbée  $I_A$  par un matériau par rapport à l'intensité lumineuse incidente  $I_0$ .

$$A = I_A / I_0 \quad \text{et} \quad A(\%) = 100.A \quad (\text{I. 3})$$

- **coefficient d'absorption  $\alpha$  :**

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis au coefficient d'absorption  $\alpha$ , cette loi est illustrée par l'équation suivante :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (\text{I. 4})$$

Où :

$T$  est le coefficient de transmission,  $R$  est le coefficient de réflexion,  $d$  est l'épaisseur du matériau considéré,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$ .

- **gap optique  $E_g$  :**

Les oxydes transparents et conducteurs ont un large gap qui varie entre 3 et 4,2 eV (**Tableau I. 1**). La largeur de la bande interdite des TCO varie selon la méthode utilisée pour leurs dépôts [17]. Ce gap correspond aux photons de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm. Lorsque ces photons sont absorbés, leur énergie induit la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [18]. Dans cet intervalle de longueur d'ondes, le gap optique peut être estimé en utilisant la relation suivante [19] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{I. 5})$$

Où

$\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence de l'onde lumineuse et  $E_g$ , la largeur du gap.

$n$  et  $A$  sont des constantes,  $n$  caractérise le type de transition optique et prend les valeurs de **1/2 ou 2**, si la transition est respectivement : permise directe ou permise indirecte.

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

OTC	Phase cristalline	Nature du gap	Eg (eV)
SnO <sub>2</sub>	<b>Quadratique</b>	<b>Indirect</b>	<b>(3.6-4.2)</b>
ZnO	<b>Hexagonale</b>	<b>Indirect</b>	<b>3.6</b>
		<b>Direct</b>	<b>(3.2-3.3)</b>
ITO (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> )	<b>Cubique</b>	<b>Indirect</b>	<b>4.2</b>
ZTO	<b>Hexagonale</b>	<b>Direct</b>	<b>&gt; 3</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>Quadratique</b>	<b>Direct</b>	<b>(3-3.2)</b>

Il a été montré qu'une transition permise indirecte due à des défauts situés dans le gap, pouvait avoir lieu dans le cas d'oxyde d'étain non-stœchiométrique [18].

#### II. 4. Propriétés électriques :

- **conductivité électrique :  $\sigma$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>**

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique [19].

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

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (\text{I. 6})$$

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

- **résistance surfacique :  $R_s$  ( $\Omega$ )**

L'utilisation des oxydes transparents conducteurs étant sous forme de couches minces, leurs propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique  $R_s$  connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité  $\rho$  et l'épaisseur  $d$  de la couche d'oxyde.

$$R_s = \rho/d \quad (\text{I. 7})$$

- **mobilité  $\mu$  ( $\text{cm}^2/\text{VS}$ ):**

La conductivité électrique est fortement liée à la mobilité des porteurs, l'amplification de celle-ci améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante, et donc la mobilité diminue.

## II. 5. Corrélation des propriétés optiques et électriques :

La synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité du film. Haacke proposait déjà en 1976, une évaluation quantitative de la qualité d'un TCO par le calcul d'un « facteur de mérite » [19] :

$$Q_H = T^{10}/R_s \quad (I.8)$$

où

$T$  [%] : la transmission totale dans le visible

$R_s$  [ $\Omega$ ] : la résistance surfacique.

Ce facteur peut aussi être évalué en fonction de la conductivité du matériau et son absorbance [20].

$$Q_H = \alpha^2 \sigma / K \quad (I.9)$$

où

$\alpha$  est le coefficient d'absorption

$\sigma$  est la conductivité électrique

$K$  est la conductivité thermique

## II. 6. Critères de choix des TCO

Une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible sont les critères de choix d'un bon TCO, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée et à la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur, c'est-à-dire ses conditions de fabrication. En parallèle des propriétés électriques et optiques, d'autres critères influents sur le choix des TCO, il s'agit des paramètres relatifs du matériau tels que sa toxicité et le coût de production. L'homogénéité du dépôt, la rugosité de surface, la stabilité thermique, chimique et mécanique- et l'adhérence au substrat influencent les caractéristiques du matériau.

### III. Applications des TCO

#### III. 1. Electrodes transparentes dans les cellules solaires

Grace aux deux caractéristiques des TCO, la haute transmission optique et la bonne conductivité, ces matériaux sont largement utilisés comme électrode transparente ou couche fenêtre dans les cellules solaires [21]. En effet, ces deux qualités assurent à la fois un transport efficace des photons à la couche active et avec moins de pertes de transport de charge photo générés.

Il faut noter que ces deux caractéristiques sont étroitement liées à la concentration des porteurs libres et une augmentation de celle-ci améliore la conductivité mais réduit la transparence du matériau dans le domaine du visible et proche infrarouge. De ce fait une valeur optimale est requise pour réaliser une cellule solaire performante.

Les TCO sont principalement utilisés comme électrodes dans deux types de structures [22]:

- L'homojonction, qui est une interface qui se produit entre des couches de matériaux semi-conducteurs similaires, ces matériaux ont des bandes interdites (gap) égales mais ont généralement un dopage différent, c'est ce qu'on appelle une jonction p-n.
- L'hétérojonction qui est une jonction p-n entre deux semi-conducteurs dont les bandes interdites sont différentes.

Ils sont utilisés aussi comme détecteurs UV [23] grâce à leur sensibilité importante à la lumière UV.

#### III.2. Capteurs de gaz

Le principe de ces capteurs est l'interaction des gaz avec la surface des matériaux, cela induit des modifications des propriétés électriques.

Ces gaz s'adsorbent à la surface du matériau, un électron libre est par la suite capturé par les molécules de gaz adsorbée ce qui conduit à la réduction de la conductivité du matériau.

Le capteur est caractérisé par sa sensibilité qui représente le rapport entre la résistivité sans et avec la présence du gaz.

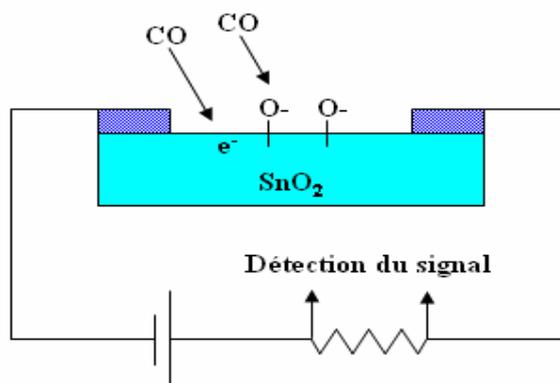
La sélectivité et la stabilité dans le temps sont aussi des caractéristiques à prendre en considération et un compromis entre ces différentes caractéristiques est demandé.

Les TCO présentent une grande réactivité en présence de nombreux gaz, le tableau suivant résume quelques exemples de capteurs à base de TCO.

**Tableau I. 2** : quelques exemples de capteurs à base de TCO

TCO	Eléments détectés	Références
$\text{SnO}_2$	Ethanol, $\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$	[24, 25]
$\text{ZnO}$	Ethanol, $\text{NH}_3$	[27, 28]
$\text{ZnO}$ dopé Sn	$\text{NO}_2$ , CO	[26, 27]
$\text{SnO}_2$ dopé In	CO, $\text{CO}_2$	[30, 31]
$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-MgIn}_2\text{O}_4$	$\text{Cl}_2$	[29]
$\text{ZnSnO}_3$	Ethanol	[32]

La **Fig I. 3** montre un exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$ . Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active, l'augmentation de la porosité constitue une solution [33].

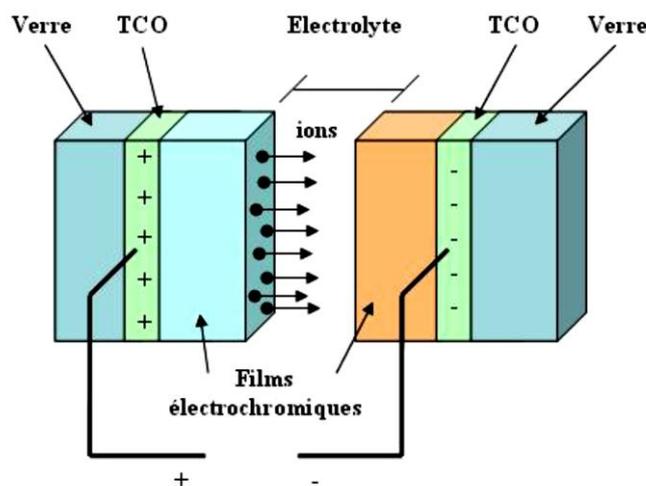
**Fig I. 3:** Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$  [33].

### III.3. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes

L'utilisation des TCO comme revêtement de surface propre dépend des caractérisations de ces matériaux. En effet, ces TCO sont connus par leur réflexion dans le domaine IR et à cause des charges libres présentes, l'exploitation de ce phénomène permet de réaliser des dispositifs tels que les miroirs chauffants, dans le cas des couches minces à base d'ITO [34] ou  $\text{TiO}_2$  [35].

Dans le même objectif, il a été observé que certains TCO comme par exemple le dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) présente une transition Métal-SC à  $68^\circ\text{C}$ , cette propriété est utilisée pour réaliser des couches thermiquement actives à basse température, le  $\text{VO}_2$  présente une large fenêtre optique s'étalant du visible à l'infrarouge, lorsque la température dépasse  $68^\circ\text{C}$ , la couche devient métallique et réfléchit la lumière IR.

L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel  $\text{NiO}$  et trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  [36]. Un exemple de cellule est donné à la **Fig. I. 4**. D'autres chercheurs ont étudié ce domaine d'application [37, 38].



**Fig I. 4** : Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant.

### III.4. Systèmes optoélectroniques

Les couches de TCO permettent de réaliser des diodes électroluminescentes. On les retrouve par exemple, dans les LED à base de jonction n-ZnO/p-GaN [39, 40].

La découverte des TCO de type P a permis d'ouvrir la voie pour l'électronique transparente. En effet, des recherches sont menées pour réaliser des jonctions PN transparentes, dans ce contexte, des nouveaux travaux sont menés pour la fabrication de **ZnO** de type P afin de réaliser des LED pour l'émission du UV et du visible [41, 42].

### III.5. Spintronique

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Une baisse significative de la résistance constatée sous l'application d'un champ magnétique externe est à l'origine de l'apparition de cet effet. La spintronique débouche actuellement sur des applications comme son utilisation lors de la lecture des disques durs [43].

Les matériaux fortement polarisés en spin utilisés sont synthétisés en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués "*Diluted Magnetic Semi-conductor (DMS)*". Parmi les TCO utilisés, on peut trouver le  $\text{TiO}_2$  dopé Co ou le **ZnO** dopé Co. Le dopage par de tels ions permettrait d'observer un comportement ferromagnétique à des températures proches de la température ambiante [44]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante est concrétisée, cela ouvrira la voie au développement de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique (spintronique), comme les transistors à effet de champs magnétique [45].

---

**Références**

- [1] Paul H. Holloway, Gary E. McGuire, Handbook of Compound Semiconductors, Growth, Processing, Characterization and Devices, Noyes Publications, New Jersey, (1995).
- [2] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, J. Braz. Chem. Soc. Vol. 15, No. 3 (2004) 378-384.
- [3] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang and B. H. Zhao, Scripta Materialia. vol. 58 (2008) 21-24.
- [4] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, Scienc et technologie A-N°23, juin (2005) 11-16.
- [5] K. Badeker, Annals of Physics **22** (1907) 749.
- [6] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films **102** (1983) 1.
- [7] R. G. Gordon, MRS Bulletin **25** (8) (2000) 52.
- [8] S. Maniv, C. J. Miner, and W. D. Westwood, Journal of Vacuum Science and Technology A **1** (3) (1983) 1370.
- [9] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Applied Physics Letters **40** (10) (1982) 961.
- [10] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, S. Takata, Thin Solid Films **111** (2) (1984) 167.
- [11] <https://www.sciencedirect.com/search/advanced?q=TCO>.
- [12] K. Ellmer, Journal of Physics D: Applied Physics **33** (4) (2000) R17.
- [13] H. Hartnagel, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publications, Philadelphia (1995).
- [14] D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin **25** (8) (2000) 15-18.
- [15] Xiao Wei Sun and Yi Yang, *ZnO Nanostructures and Their Applications*, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012).
- [16] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation Infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'école nationale d'art et métiers France, (N°: 2009-ENAM-0030).
- [17] R.L. David, *Handbook of Chemistry and Physics 85ème Edition* CRC Press, Boca Raton, Floride (2005).

- [18] Kahina LAGHA-MENOUER. Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD. Université mouloud mammeri Tizi-ouzou. Thèse doctorat. 27juin 2011.
- [19] F. Sumittr, J. Marleyj, et A. Borrellni, *J.Phys. & Chem. Solids* 25, (1964), 1465.
- [20] Igor A. Drabkin<sup>1\*</sup>, Vladimir V. Karataev<sup>1</sup>, Vladimir B. Osvenski<sup>1</sup>, Aleksandr I. Sorokin<sup>1</sup>, Gennady I. Pivovarov<sup>2</sup>, Natalie Yu. Tabachkova<sup>3</sup>. Structure and Thermoelectric Properties of Nanostructured (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Vol.3 No.2(2013).
- [21] Aktaruzzaman, A.F., Sharma, G.L., Malhotra, L.K., *Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis*, *Thin Solid Films* 198 (1-2), pp. 67-74, 1991
- [22] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, *Conducting Oxides for Photovoltaics*, MRS Bulletin, vol. 32, 2007
- [23] J. Suehiro, N. Nakagawa, S. I. Hidaka, M. Ueda, K. Imasaka, M. Higashihata, T. Okada, M. Hara, *Nanotechnology* 17 (2006) 2567.
- [24] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Lanthanum doped SnO<sub>2</sub> and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity*, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 63, p. 104-108.
- [25] Phan Hong Phuoc, Chu Manh Hung, Nguyen Van Toan, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc One-step fabrication of SnO<sub>2</sub> porous nanofiber gas sensors for sub-ppm H<sub>2</sub>S detection. *Sensors and actuators A : Physical*. November 2019, 111722.
- [26] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu., Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 2005, 107, p. 379-386.
- [27] Jing Wang, Saiying Fan, Yi Xia, Cheng Yang, Sridhar Komarneni. Room-temperature gas sensors based on ZnO nanorod/Au hybrids: Visible-light-modulated dual selectivity to NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>. *Journal of Hazardous Materials*. 381 (2020), 120919.
- [28] A. Salehi, M. Gholizade, *Gas sensing properties of indium doped SnO<sub>2</sub> thin films with variations in indium concentration*, *Sensors and Actuators B*, 2003, 89, p. 173-179.
- [29] T. Miyata, Hikosaka, T. Minami, T., *High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films*, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2000, 69(1), p. 16-21.
- [30] A.Salehi. Selectivity enhancement of indium-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors. *Thin Solid Films* 416 (2002) 260–263.
- [31] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements*, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 1991, 3(2), p. 147-155.

- [32] Hai Men, Peng Gao, Baibin Zhou, Yujin Chen, Chunling Zhu, Gang Xiao. Fast synthesis of ultra-thin ZnSnO<sub>3</sub> nanorods with high ethanol sensing Properties. *Chem. Commun*, 46, (2010), 7581–7583.
- [33] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, and C.L. Lin, *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors*, *Applied Physics Letters*, 2004, 84(18), p. 3654-3656.
- [34] C. Jie, G. Xin-shi., *Single-layer heat mirror films and an improved method for evaluation of its optical and radiative properties in infrared*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1998, 55, p. 323-329.
- [35] P. Jin, L. Miao., *Formation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films with application to a multifunctional heat mirror*, *Applied Surface Science*, 2003, 212-213, p. 775-781.
- [36] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these*, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(2), p. 127-156.
- [37] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Electrochromic systems and the prospects for devices*, *Advanced Materials*, 2001, 13(11), p. 783-793.
- [38] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Electrochromic materials and devices: Present and future*, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 77(1), p. 117-133.
- [39] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, and H.S. Lee, *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*, *Thin Solid Films*, 2009, 517(17), p. 5157-5160.
- [40] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO*, *Applied Physics Letters*, 2000, 77(4), p. 475-477.
- [41] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Electroluminescence from n-ZnO/p-ZnO:Sb homojunction light emitting diode on sapphire substrate with metal-organic precursors doped p-type ZnO layer grown by MOCVD technology*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(19).
- [42] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*, *Nature Materials*, 2005, 4(1), p. 42-45.
- [43] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R* **62** (2008) 1-35.
- [44] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 1019.
- [45] Y. H. Huang, X. D. Bai, Y. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) L179.

---

# Chapitre 2

**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX SnO<sub>2</sub>,  
ZnO ET ZnSnO<sub>3</sub>**

---

## I. Introduction

Les matériaux du système Sn-Zn-O ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés optiques et électriques qui ont ouvert la voie à de multiples applications.

Dans ce chapitre, une revue bibliographique est présentée sur les matériaux **SnO<sub>2</sub>**, **ZnO** et **ZnSnO<sub>x</sub>**. Un intérêt particulier est porté aux matériaux obtenus par spray pyrolyse.

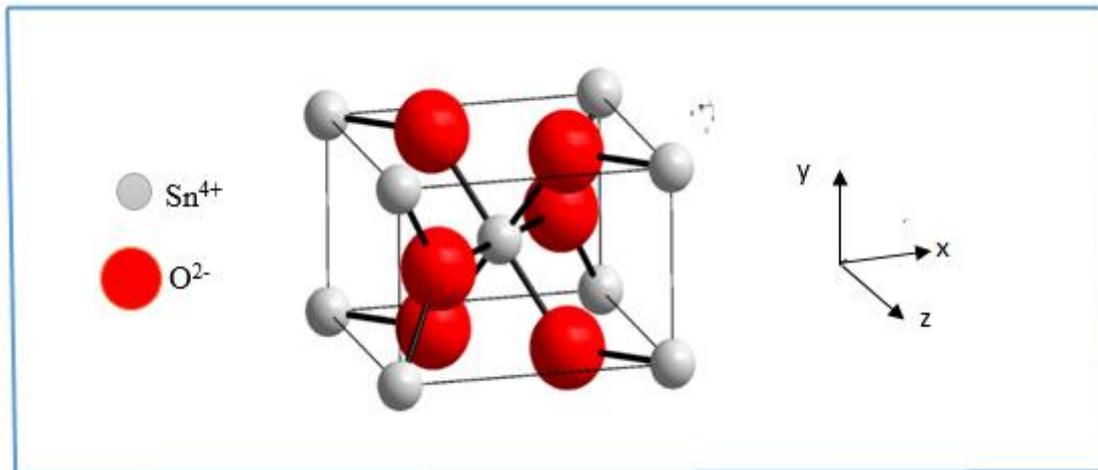
## II. Dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)

L'oxyde d'étain **SnO<sub>2</sub>** est parmi les TCO les plus utilisés dans la littérature à cause de sa disponibilité, son prix et sa non toxicité. Grâce à ses qualités de semi-conducteur transparent et conducteur, ce matériau a déjà fait ses preuves dans les capteurs et les revêtements thermiques [1]. Le **SnO<sub>2</sub>** non dopé jouant le rôle de couche antireflet peut augmenter la transmission des photons incidents et favoriser l'accroissement du courant de court-circuit. Ses deux applications, fenêtre optique et couche antireflet, sont donc susceptibles de contribuer à l'élévation du rendement de conversion du dispositif photovoltaïque.

### II. 1. Structure cristalline du SnO<sub>2</sub>

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence des lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente sous forme **SnO<sub>2</sub>**.

L'oxyde d'étain à l'état naturel (sous forme cassitérite) cristallise dans une structure quadratique, comme le montre la **Fig. II. 1**. Il est de type rutile avec un groupe d'espace D<sup>4h</sup>, les paramètres du réseau cristallin sont les suivant ( $a = 4.7382 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.1871 \text{ \AA}$ ). La maille de SnO<sub>2</sub> est constituée de deux atomes d'étain ( $R_{sn}^{4+} = 0,71 \text{ \AA}$ ) et de quatre atomes d'oxygène ( $R_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ ). Les atomes d'étain forme des triangles équilatéraux au centre desquels se trouve un atome d'oxygène alors que les atomes d'oxygène sont placés aux sommets d'octaèdres réguliers renfermant chacun un atome d'étain (**Fig. II. 1**).



**Fig. II. 1** : Maille élémentaire de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  (structure de type Rutile).

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [2-6]. La plupart des auteurs signalent toutefois une orientation préférentielle en (110) et (101) [4, 5]. Il est également important de signaler que la cristallinité, comme l'orientation cristallographique, dépendent des conditions de dépôt (température, pression, temps de dépôt, substrat utilisé, ...etc.). En effet, il a été constaté que pour des températures inférieures à 375 °C, les films déposés par LPCVD sont amorphes [7]; une étude couvrant une gamme de température de 400 à 500 °C a montré que les couches déposées par la technique Spray pyrolyse sont poly-cristallines et changent de direction cristallographique par rapport au plan du substrat en fonction de la température de substrat sur lequel elles sont élaborées [8].

## II. 2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du  $\text{SnO}_2$  dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur.

Si on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV.

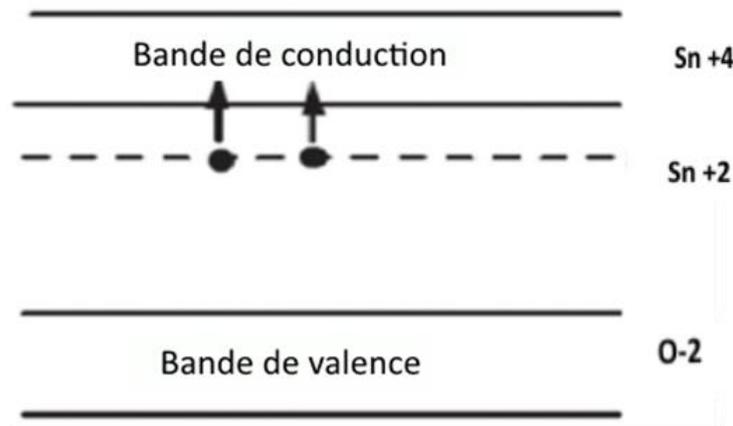
Suivant la littérature, le  $\text{SnO}_2$  présente un gap indirect de 3.6 à 4.2 eV (voir le Tableau I. 1) et un indice de réfraction variant entre 1.78 et 2.5 [8]. Sous la forme de couche mince, le  $\text{SnO}_2$  d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [8].

### II. 3. Structure électronique

Sous sa forme stœchiométrique, l'oxyde SnO<sub>2</sub> est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n.

La déficience en oxygène est probablement due à la présence de lacunes d'oxygène ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn<sup>4+</sup> en ions Sn<sup>2+</sup> afin de compenser le déséquilibre de charge [9]. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn<sup>2+</sup> vers les sites de Sn<sup>4+</sup> [9].

En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée dite neutre, possède 2 électrons qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci [10]. 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 (**Fig. II. 2**).



**Fig. II. 2** : Représentation du diagramme énergétique du SnO<sub>2</sub>.

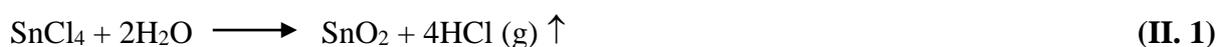
La concentration d'électrons dans SnO<sub>2</sub> pur est directement proportionnelle à celle des lacunes et une concentration d'électrons élevée peut être expliquée en considérant les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défauts majoritaires.

## II. 4. Différentes phases de l'oxyde d'étain

Les couches d'oxyde d'étain sont amorphes quand elles sont déposées à des températures inférieures à 350 °C [11]. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de fabrication sont généralement non stœchiométriques, ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Suivant la littérature, la phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400 °C et disparaît à la température de 500 °C. Cette phase se décompose en SnO<sub>2</sub> et Sn à une température de recuit de 450 °C [12]. Les auteurs ont montré qu'un recuit des dépôts à 500 °C sous atmosphère d'Argon permet d'avoir une bonne stœchiométrie SnO<sub>2</sub>. La phase Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été obtenue lors d'un traitement thermique à 600 °C pendant 5 minutes sous atmosphère d'oxygène et se transforme en SnO<sub>2</sub> après un recuit à 600 °C pendant une durée d'une heure [12].

## II. 5. Techniques de dépôt d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)

Avant les années 60, l'obtention des cristaux d'oxyde stannique (ou SnO<sub>2</sub>) de bonne qualité n'était pas toujours aisée. Cependant, à partir de 1961, un développement rapide dans les techniques a eu lieu. Sur la base de travaux antérieurs, deux processus de formation de la phase ont été donnés, à savoir la croissance des cristaux par réaction de vapeur de chlorure stannique avec de la vapeur d'eau et celui utilisant la réaction de SnCl<sub>4</sub> avec l'hydrogène et l'oxygène [13-15]. Le premier processus décrit par Nagasawa et al. [13] est basé sur les deux réactions suivantes :



Le dopage du SnO<sub>2</sub> a fait l'objet de plusieurs études [16, 17, 18]. A. Benhaoua et al. [16] ont montré qu'un dopage au fluor permettait d'améliorer la conductivité électrique et réduisait la transparence optique dans le visible. Y. Bouznit et al [17] ont montré qu'un dopage à l'antimoine (Sb) des couches minces SnO<sub>2</sub> dopées permettait également d'améliorer la conductivité électrique mais réduisait aussi la transparence optique dans le visible. Cependant, un dopage au Zinc (Zn) effectué par F.

Paraguay-Delgado et al [18] a donné des résultats différents avec une légère augmentation de la transmission et une diminution de la conductivité électrique.

L'intérêt croissant pour les applications des films d'oxyde d'étain a conduit à une diversité des techniques qui peuvent être utilisées pour déposer ces films. Les méthodes de dépôt appliquées par différents auteurs sont résumées dans le **Tableau II. 1**.

**Tableau II. 1** Les méthodes les plus utilisées pour la préparation du SnO<sub>2</sub>.

Méthodes	Références
Sputtering	[19, 20, 21]
Evaporisation sous vide	[22, 23, 24]
Spray pyrolyse	[16, 17, 18, 25]
CVD (dépôt chimique en vapeur)	[26, 27]
PLD (ablation laser pulsé)	[28, 29]

### III. Oxyde de Zinc (ZnO)

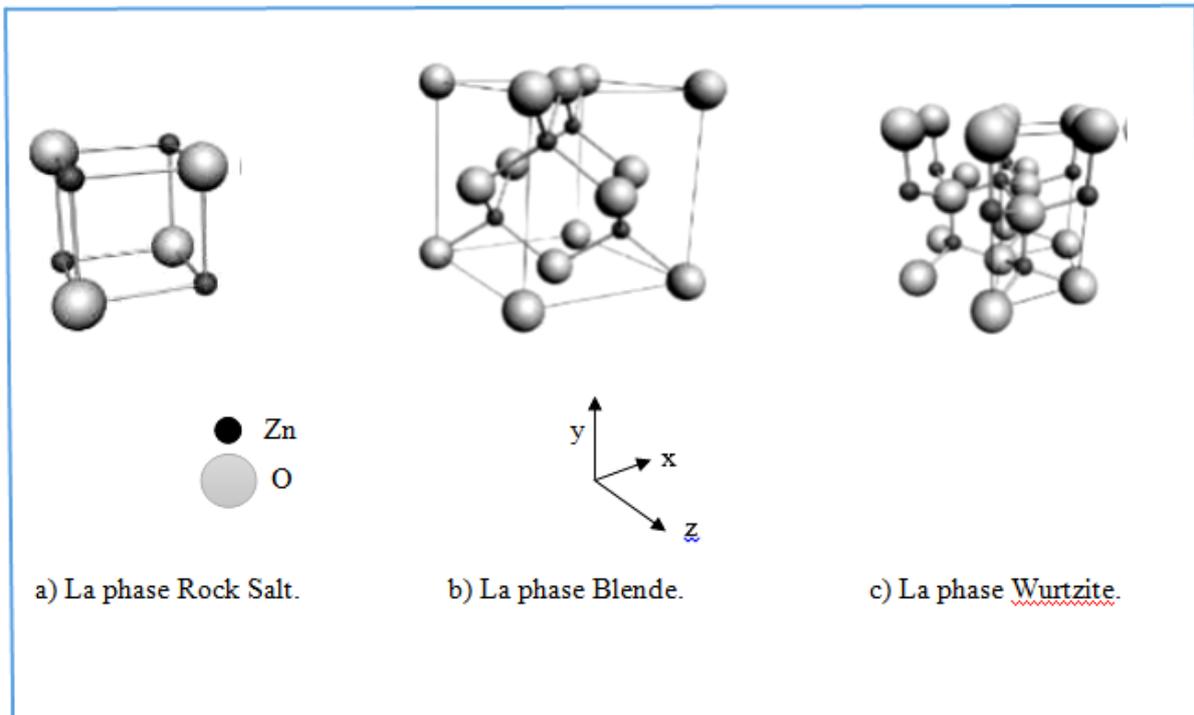
L'intérêt porté à l'oxyde de zinc ZnO n'a cessé de croître depuis sa découverte en 1935 [30] grâce à ses remarquables propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu, combinées à une stabilité chimique supérieure à celles du GaN [31, 32], une large énergie de gap (~ 3.4eV), une grande énergie de liaison excitonique (~ 60meV) à la température ambiante, ainsi que la capacité d'élaboration sur des substrats monocristaux [33].

Il est ainsi devenu particulièrement attractif pour différentes applications en microélectronique, électronique de spin, mais aussi dans le domaine médical [34].

Beaucoup de difficultés ont été surmontées dans la fabrication du ZnO et tout spécialement le type p, réalisé actuellement par dopage au Cuivre (Cu), qui a permis le développement de dispositifs optoélectroniques et particulièrement les cellules solaires [35].

### III. 1. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de *zincite* à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la **Fig. II. 3**.



**Fig. II. 3:** Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc [35].

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (~10-15 GPa) est appliquée sur la structure [36].

Dans la structure Wurtzite, les atomes de zinc sont tétra coordonnés et la structure de l'oxyde de zinc peut être représentée par deux réseaux hexagonaux compacts, l'un est constitué d'ions Zn<sup>+2</sup>, et l'autre d'ions O<sup>-2</sup>. Ces réseaux se déduisent l'un de l'autre par la translation parallèle à l'axe *c* de la maille.

Il est important de mentionner que les atomes de zinc et d'oxygène dans cette structure n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95Å de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces espaces interstitiels par des dopages.

### III. 2. Propriétés optiques

Le **ZnO** est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait de sa grande énergie de gap ( $E_g \sim 3.3\text{eV}$ ), le **ZnO** possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet, et il est caractérisé par un coefficient d'absorption important dans l'ultraviolet.

### III. 3 Structure de bande

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses effectives des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes [37].

Comme le montre la **Fig. II. 4 ZnO**, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction apparaissent au même point : c'est le cas d'un semi-conducteur à *gap direct* [38, 39]. La figure ci-dessous montre six bandes de valence entre -6 eV et 0 eV. Ces six bandes de valence correspondent à l'orbitale 2 p de l'oxygène, qui contribue à la structure de bande [39].

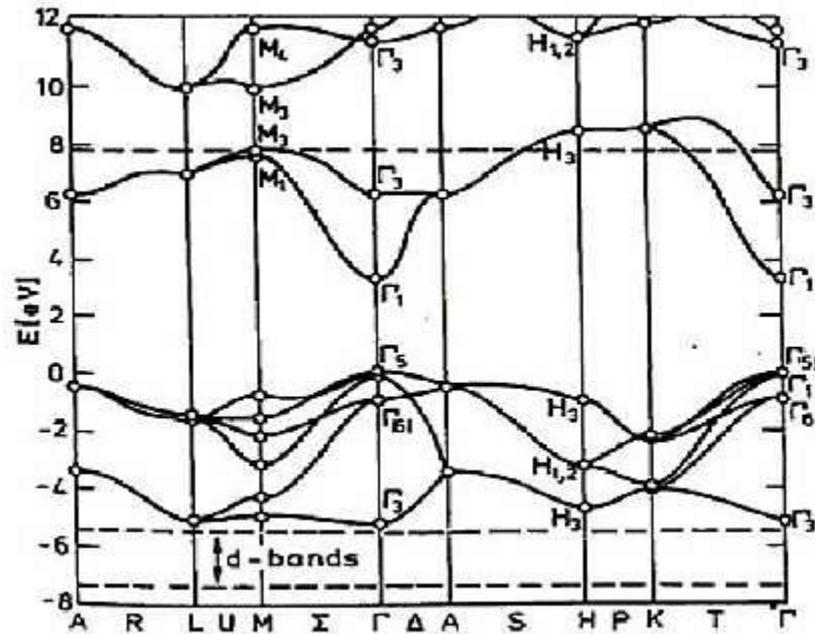


Fig. II. 4 : L'énergie de la bande interdite du ZnO [39].

#### IV. Alliages composés de SnO<sub>2</sub> et ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) sont des semi-conducteurs de type n de structure wurtzite et rutile, respectivement ; le ZnSnO<sub>3</sub> est un oxyde de type pérovskite. Les données portant sur la synthèse du composé ZnSnO<sub>3</sub> sont rares [40].

Le ZnSnO<sub>3</sub> en tant que semi-conducteur ternaire a attiré une attention considérable du point de vue synthèse et applications, principalement dans les capteurs de gaz en raison de sa haute sensibilité chimique et ses excellentes propriétés électroniques. Jusqu'à présent, il existe juste quelques études portées sur le ZnSnO<sub>3</sub> [41].

Il existe une autre phase du système Zn-Sn-O, il s'agit du Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ; des travaux théoriques et expérimentaux ont été menés sur cette phase [42].

Le ZnSnO<sub>3</sub> et le Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> sont reconnus pour avoir un bon travail de sortie de l'ordre de 5.3 eV [43], une conductivité électrique élevée et des propriétés optiques attrayantes qui les rendent adaptés à une large gamme d'applications particulièrement dans les cellules solaires et les capteurs pour la détection de l'humidité et de divers gaz combustibles [42].

#### IV. 1. Structure cristalline de ZnSnO<sub>3</sub> et Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (ZTO)

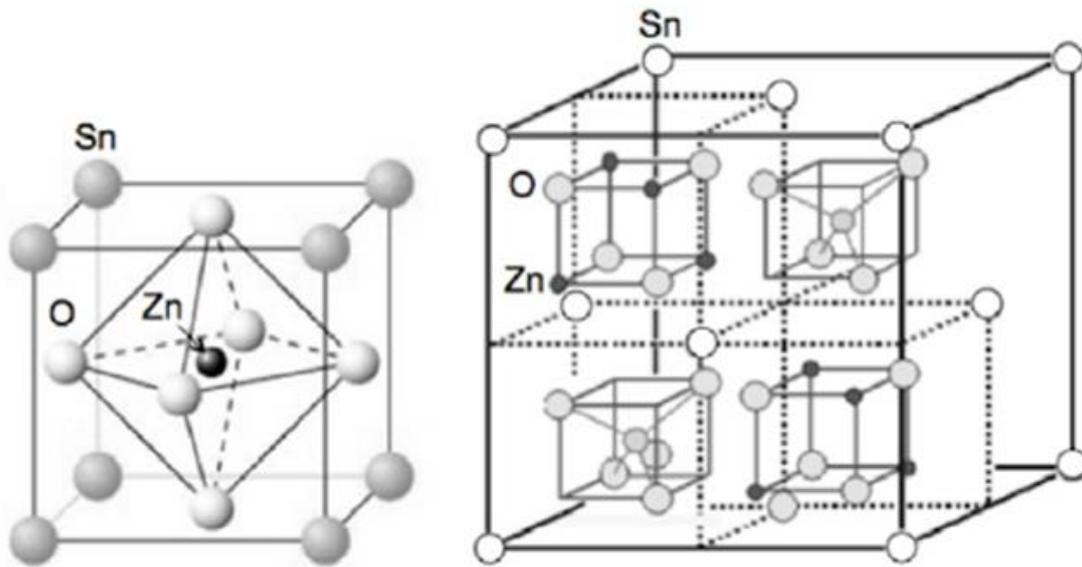
Le ZTO a été synthétisé à une température élevée par une réaction à l'état solide utilisant du ZnO et de l'oxyde stannique SnO<sub>2</sub> en poudres. Le plus gros inconvénient de ce processus est l'évaporation de ZnO pendant la synthèse. La synthèse de nanostructures ZTO a également été rapportée par évaporation thermique de métal ou de poudre d'oxyde métallique à températures élevées et aussi par coprécipitation d'hydroxydes de Zn et Sn suivie d'une calcination sous air [44].

L'un des premiers travaux sur la synthèse de ZTO a montré l'influence des paramètres expérimentaux comme la température et la concentration sur l'évolution des différentes phases. Il existe aussi des travaux sur le contrôle de la morphologie des nanostructures ZTO donnant des formes variées de grains telles que des cubes, des sphères, des tiges anisotropes, etc., à travers l'utilisation de différents précurseurs [44].

La synthèse en phase solution s'est avérée efficace pour la croissance de nanostructures de morphologies variées, en fonction des paramètres chimico-physiques (la température, la concentration des réactifs, la durée de croissance). Cela peut conduire à un meilleur contrôle de la thermodynamique et de la cinétique impliquée dans le processus de nucléation et de croissance.

L'évolution des nanostructures au cours de la progression de la réaction n'a pas encore été bien comprise [44].

Lors de la cristallisation à l'état solide, le stannate de zinc se transforme normalement à une forme métastable ZnSnO<sub>3</sub> pour des températures comprises entre 300 et 500 °C et à une phase stable Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> à des températures supérieures à 600 °C. Il est difficile d'obtenir directement une phase Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> pure par des méthodes de synthèse à haute température comme l'évaporation thermique, le produit final étant généralement une phase mixte de ZnSnO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> et SnO<sub>2</sub>. Le ZnSnO<sub>3</sub> métastable a la structure pérovskite face centrée, tandis que Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> a la structure spinelle cubique. Les structures cristallines de stannate de zinc sont illustrées à la Fig. II. 5.

Perovskite ( $\text{ZnSnO}_3$ )Cubique spinelle ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ )

**Fig. II. 5** Structures cristallines du stannate de zinc: structure pérovskite pour le métastannate de zinc ( $\text{ZnSnO}_3$ ) et structure spinelle cubique pour le zinc ortho stannate ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ).

L'utilisation d'oxydes métalliques comme le  $\text{ZnO}$ , le  $\text{SnO}_2$  et le  $\text{SnO}$  comme matériaux de base pour la synthèse des nanostructures ZTO nécessite une forte température de croissance et se retrouve également avec une forte concentration de  $\text{ZnO}$  dans le produit final [45].

**Références**

- [1] Razika Zair, *Etude et réalisation d'une cellule photovoltaïque a hétérostructure avec contact sérigraphie*, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, (2006).
- [2] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarch, J. Amouroux, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 16 (4) (1998) 2240.
- [3] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev, *Sensors and Actuators*, B 55, (1999) 55.
- [4] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 47–154.
- [5] M. Alberto Sanchez-Garc a, A. Maldonado, L. Castanede, R. Silva-Gonzalez, M. de la Luz Olvera, *Mater. Sci. Appl.* 3 (2012) 690–696.
- [6] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol35, (2), N°6A (1996) 722.
- [7] F. Hellegouarc'h " Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (1998).
- [8] A. Rahal, S. Benramache, B. Benhaoua, *J. Semiconduct.* 34 (8), (2013) 083002.
- [9] P. Salas, J.G. Hernandez, J.A. Montoya, J. Navarrete, J. Salmenes, I. Schifter, J. Morales, *J. Mol. Catal.* 123 (1997) 149.
- [10] H, Hidalgo, Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post – décharge micro-onde, thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).
- [11] Kahina LAGHA-MENOUER « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD ». Thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2011).

- [12] M.O-Orlandi, A. J. Ramirez, E. R. Leite, E. Longo, *Crystal Growth & Design*, Vol. 8, No. 3,( 2008) 1067–1072
- [13] Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, *Japan. J. Appl. Phys.*, 4, 195 (1965).
- [14] D. F. Crabtree, *J. Phys. D*, 7, L17 (1974).
- [15] G. Fonstad, A. Linz, and R. H. Rediker, *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (9116), (1969) 1269.
- [16] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jalaci, *Superlatt. Microstruct.* 83 (2015) 78–88.
- [17] Y. Bouznit, A. Henni, *Materials Chemistry and Physics* 233 (2019) 242–248.
- [18] F. Paraguay-Delgado, M. Miki-Yoshida, W. Antunez, J. González-Hernández, Y.V. Vorobiev, E. Prokhorov, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1104–1111.
- [19] L. Holland and G. Siddal, *Vacuum*, 3, 375 (1953).
- [20] W. R. Sinclair, F. G. Peters, D. W. StiHinger, and S. E. Koonce, *J. Electrochem. Soc*, 112, (1965) 1096.
- [21] V. M. Vainshtein, *Simp. Protsessy Sin. Rosta Krist. Plenok Poluprov. Mater., Tezisy Dokl.*, p. 296, Novosibirsk, (1965).
- [22] W. R. Sinclair and F. G. Peters, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 20 (1963).
- [23] M. L. Lieberman and R. C. Medrud, *J. Electrochem. Soc* 116, (1969) 242.
- [24] S. Yamanaka and T. Oohashi, *Japan. J. Appl. Phys.*, 8, 1058 (1969).
- [25] K. Tshiguro, T. Sasaki, T. Arai, and I. Imai, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 296, 755 (1958).

- [26] Jin jeong, Seong-Pyung Choi, Cha Ik Chang, Dong Chan Shin, Jin Sung Park, B-T Lee, Yeong-Jun Park, Ho-jun Song, *Solid State Communications*, 127, 595-597 (2003).
- [27] Y. M. Lu, J. Jiang, M. Becker, B. Kramm, L. Chen, A. Polity, Y. B. He, P. J. Klar, B. K. Meyer, 122, 347-352 (2015).
- [28] C. K Kim, S. M Choi, I. H Noh, J. H Lee, C Hong, H. B Chae, G. E Jang, H. D Park, *Sensors and Actuators B: Chemical* 177, (2001) 463-467
- [29] Mayuri Sharma, Rezq Naji Aljawfi, Kavita Kumari, K. H. Chae, S. Dalela, S. Gautam, P. A. Alvi, Shalendra Kumar, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 232, (2019) 21-28.
- [30] C. W. Bunn, *Proc. Phys. Soc. London* 47 (1935) 835.
- [31] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* 292 (2001) 1897.
- [32] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Superlattices and Microstructures* 34 (2003) 3.
- [33] C. Jagadish, S. J. Pearton *Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, Oxford, (2006).
- [34] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Smiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, K. Koinuma, M. Kawasaki, *Nat. Mater.* 4 (2005) 42.
- [35] J. P. Monsier, S. Chakrabarti, B. Doggett, E. McGlynn, M.O. Henry, A. Meaney, *Pro. SPIE.* 6474 (2007) 64740I.
- [36] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4395.
- [37] Sajjad Hussain, thèse de doctorat “*Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO*”, Linköping University, Sweden (2008).

- [38] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11425.
- [39] Akira Onodera and Masaki Takesada, *Materials Science: Advances in Ferroelectrics*, chapitre 11, Edition: Aimé Peláiz Barranco (2012).
- [40] Shen Yu-Sheng and Zhang Tian-Shu, *Sensors and Actuators B*, 12(1993) 5 -9.
- [41] H.T. Fan, Y. Zeng, X.J. Xu, N. Lv, T. Zhang, , *Sensors and Actuators B* 153 (2011) 170-175.
- [42] Hyun WooKim, Eunsook Lee, D.H.Kim, Seungho Seong, Soo Yeon Moon, Yu-JuShin, J. Baik, H. J. Shin, J. -S.Kang, *Solid State Communications* 236 (2016) 32–36.
- [43] Olivier Tosoni, Conception, élaboration et intégration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques, Thèse doctorat, Grenoble (2013).
- [44] M.A.Islam, K. S. Rahman, H. Misran, N.Asim, M. S. Hossain, M. Akhtaruzzaman, N. Amin, High mobility and transparent ZTO ETM prepared by RF reactive co-sputtering for perovskite solar cell application, *Results in physics* 14 (2019) 102518.
- [45] Mohammad Hossein Habibi, Maryam Mardani, *Journal of Molecular Liquids*, 238 (2017) 397-401.

---

# Chapitre 3

**LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET LES METHODES  
DE CARACTERISATIONS DE COUCHES MINCES**

---

## I. Introduction

De nombreuses techniques de dépôt ont été employées pour la fabrication de couches minces, les propriétés des matériaux TCO en couches minces sont largement dépendantes de ces méthodes.

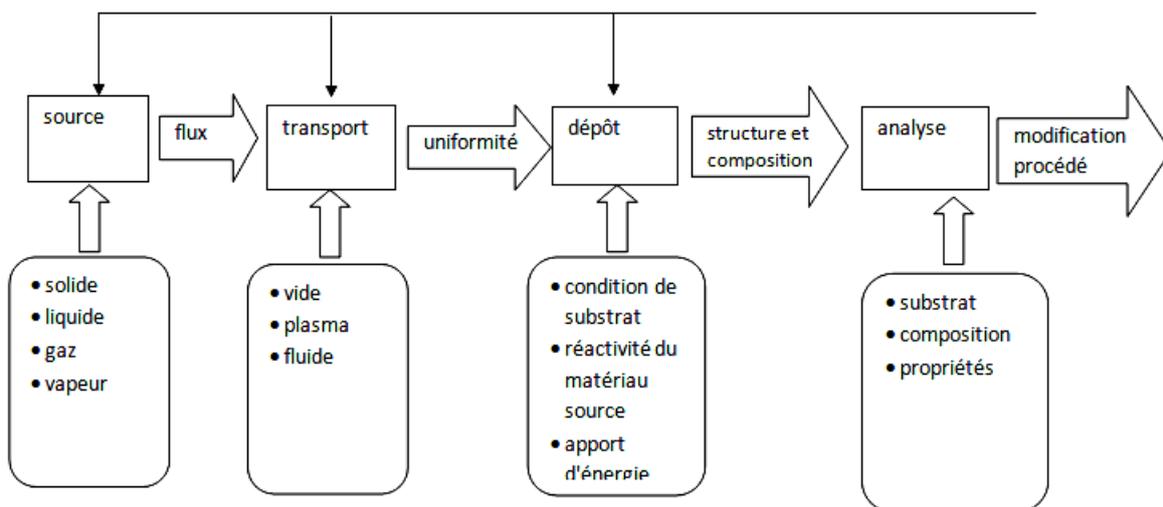
Ce chapitre est consacré à la définition des principales méthodes de dépôt et de caractérisation utilisées. Avant d'aborder les méthodes de dépôt une brève description des modes de croissance des couches minces est donnée.

## II. Croissance des couches minces

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue généralement en trois étapes :

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

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La **Fig. III. 1** illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [1].



**Fig. III. 1** : Diagramme des étapes d'un procédé de fabrication des couches minces.

Tous les procédés de fabrication de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la **Fig. III. 1**. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être sous forme solide, liquide ou gaz.

**II. 1. Mécanismes de croissance**

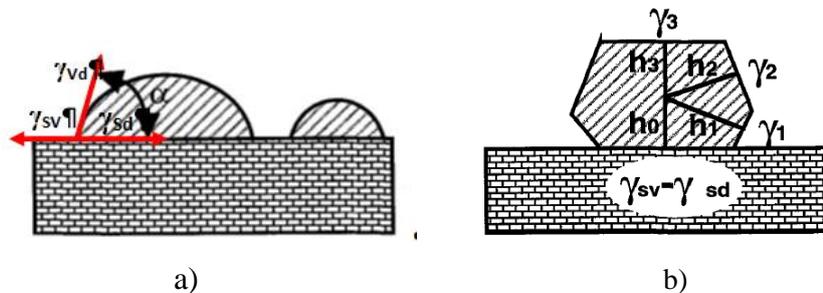
Classiquement, on distingue trois modes de croissance :

- **croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van der Merwe)**

Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt. En termes d'énergie superficielle, on s'attend à avoir ce type de croissance si :  $\gamma_{sv} > \gamma_{sd} + \gamma_{vd}$  où s, v et d désignent respectivement le substrat, la vapeur et le dépôt ;  $\gamma$  représente l'énergie superficielle [1].

- **croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)**

Cette fois-ci, il y a formation d'îlots formés de plusieurs couches atomiques (**Fig III. 2**). A l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielle et interfaciale à la forme de l'îlot à l'aide de la formule de Young (**Fig. III. 2. a, Eq. III. 1**) ou du théorème de Wulff (**Fig. III. 2. b, Eq. III. 2**), selon l'anisotropie de l'énergie superficielle [1].



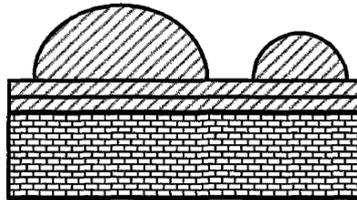
**Fig. III. 2 :** Relation entre la forme de l'îlot et les énergies superficielle et interfaciale dans la croissance tridimensionnelle.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sd} + \gamma_{vd} * \cos \alpha \tag{III. 1}$$

$$\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sd}}{h_0} = \frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \frac{\gamma_3}{h_3} \tag{III. 2}$$

- **Croissance de Stranski-Krastanov**

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle (**Fig. III. 3**).



**Fig. III. 3** : mode de croissance de Stranski-Krastanov

### III. Méthodes de dépôts des TCO

Les méthodes d'élaboration de couches minces sont très variées, on peut distinguer les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation et les méthodes chimiques, en phase vapeur ou liquide. Les méthodes physiques, notamment l'évaporation sous ultra vide, sont essentiellement utilisées par les laboratoires de recherche car elles permettent d'élaborer des matériaux très divers et de mesurer in-situ les paramètres physiques. Les méthodes chimiques, sont par contre beaucoup plus intéressantes pour les fabrications en série de composants industriels quand cela est possible [1]. La **Fig. III. 4** présente les principales techniques chimiques et physiques déjà utilisées pour le dépôt des TCO.

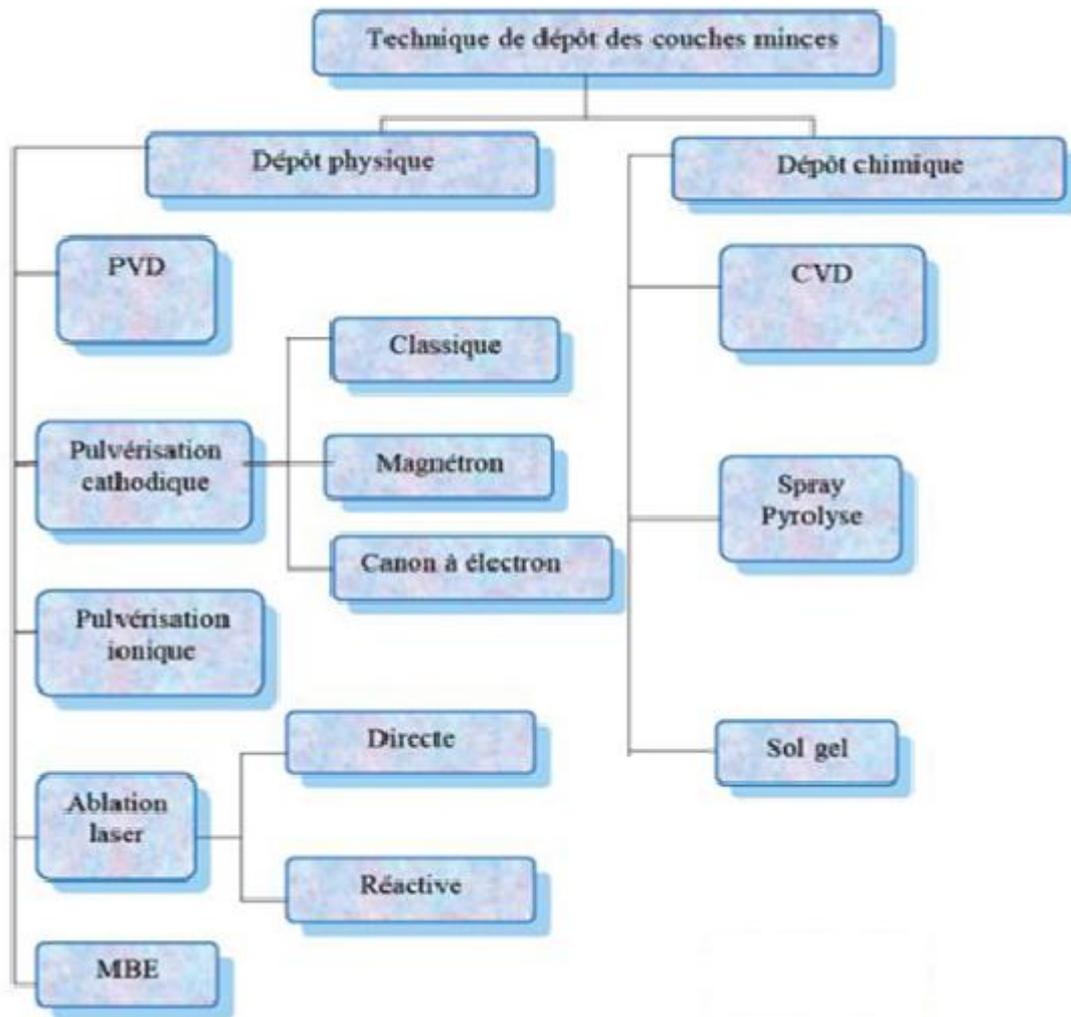
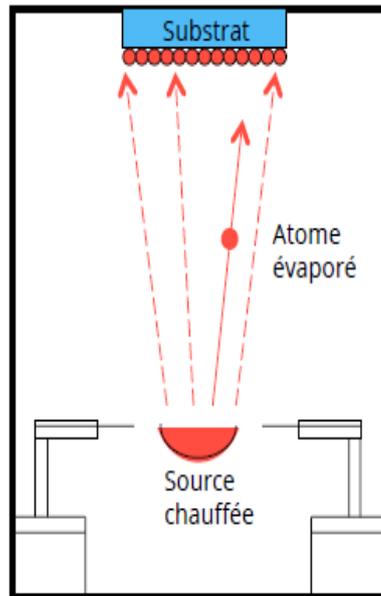


Fig. III. 4 : Techniques de dépôt des couches minces

### III. 1. Méthodes physiques

#### III. 1. a. Dépôt physique en phase vapeur PVD

Le dépôt physique en phase vapeur « PVD » est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt. La Fig. III. 5 illustre le principe de ce procédé [1].



**Fig III. 5 :** Principe du procédé PVD.

### **III. 1. b. Pulvérisation cathodique** (ou sputtering) :

La pulvérisation cathodique est une technique qui, à partir d'une source solide appelée cible, permet de synthétiser une couche mince sur un substrat. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat et forment le film [2].

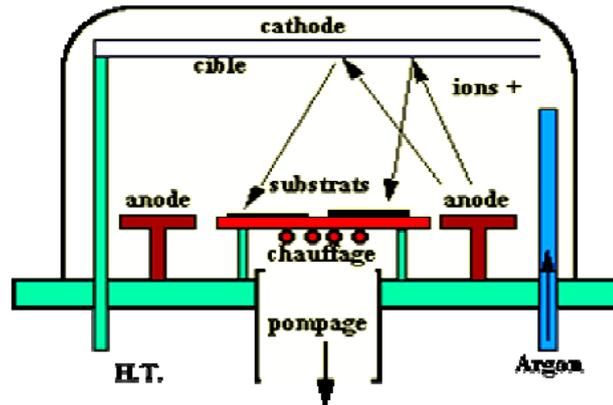


Fig. III. 6 : Schéma de principe d'un dépôt par *Pulvérisation cathodique* (ou Sputtering)

### III. 1. C. Pulvérisation ionique

Le schéma de principe de la pulvérisation par faisceau d'ions est illustré dans la Fig. III. 7. La particularité de cette technique réside dans le fait que les ions ne sont pas générés à partir ou autour de la cible mais au sein d'un canon à ions. Ainsi, il est possible de travailler à très basse pression ( $\leq 0.1\text{mTorr}$ ) et d'utiliser des ions plus énergétiques qu'en pulvérisation cathodique classique par exemple et de contrôler de manière indépendante leur énergie ainsi que leur flux [3].

En revanche, cela nécessite l'emploi d'une technologie plus complexe rendant ce procédé encore peu utilisé industriellement [3].

Actuellement, cette technique n'est pas utilisée pour le dépôt sur larges surfaces à cause du faible diamètre du faisceau d'ions [3].

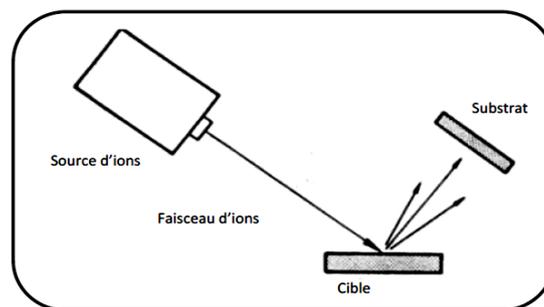
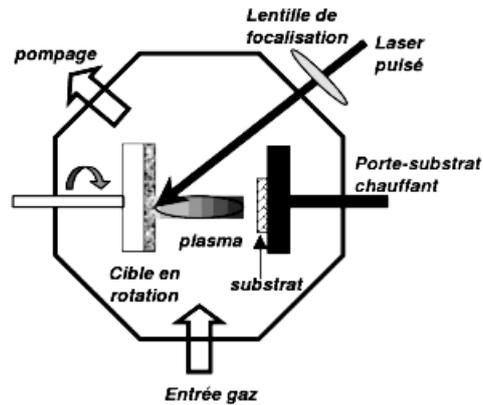


Fig. III. 7 : Schéma de principe de la pulvérisation par faisceau d'ions.

### III. 1. d. PLD (dépôt par ablation laser pulsé)

L'ablation laser pulsé est une méthode de dépôt en couches minces utilisant un laser de très forte puissance permettant de faciliter la production de divers alliages binaires et oxydes complexes. Techniquement, les dépôts de couches minces par ablation laser pulsé sont fondés sur l'interaction entre le matériau cible que l'on souhaite déposer et un faisceau laser impulsionnel (impulsion de l'ordre de la nanoseconde) de forte énergie [4]. Lors du processus d'irradiation laser, des particules sont éjectées de la cible. Celles-ci sont ensuite tout d'abord confinées près de la surface de la cible ; ces particules constituent ce que l'on appelle la couche de Knudsen [4]. De mêmes dimensions que le spot laser (1 à 2 mm<sup>2</sup>) cette dernière est principalement composée d'ions, d'électrons, mais également d'atomes neutres, de particules diatomiques ou encore de gouttelettes de matériaux en fusion...

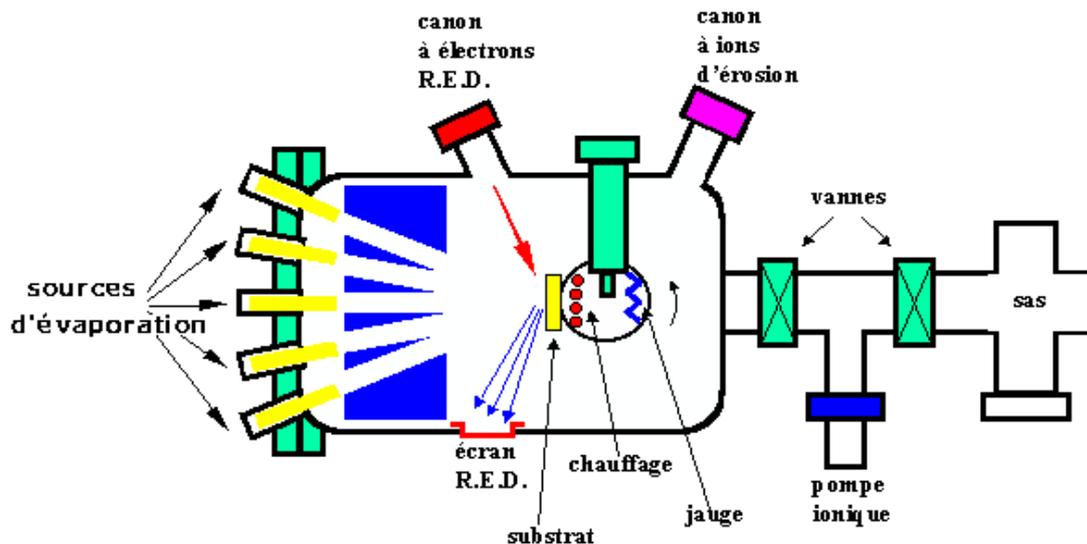
Relativement dense ( $10^{19}$  à  $10^{20}$  particule.cm<sup>-3</sup>), la couche de Knudsen constitue le siège d'un grand nombre de collisions entre particules, ce qui engendre une élévation de la température au niveau du matériau cible. Ce fort taux de collisions, couplé à l'absorption du faisceau laser, conduit alors à l'ionisation de la couche de Knudsen, puis à la formation d'un plasma, appelé "plume". L'expansion de celui-ci, permet de libérer et déposer des particules à la surface du substrat, positionné en vis-à-vis de la cible. De plus, les dépôts de couches minces par ablation laser pulsé peuvent s'effectuer sous des conditions de vide poussé, mais également en présence de gaz ambiants, comme l'oxygène (dépôts d'oxydes), l'azote, ou encore l'argon (milieu inerte). On obtient alors des films possédant différentes caractéristiques, comme l'épaisseur, la cristallisation ou l'homogénéité en composition, dépendant directement de l'état des particules contenues dans le plasma avant l'impact sur le substrat (état d'excitation, énergie cinétique, composition spatiale du plasma...), mais aussi du substrat utilisé (température, nature, orientation cristallographique...). Un grand nombre de paramètres peuvent de ce fait influencer le dépôt : l'énergie du laser, la fréquence d'impulsion, la présence ou non de gaz résiduel dans l'enceinte, mais aussi la température du substrat ou encore la distance cible-substrat... La technique d'ablation laser pulsé permet donc de réaliser des dépôts de matériaux complexes aux propriétés remarquables : supraconducteurs, ferromagnétiques, ferroélectriques, multiferroïques [4].



**Fig. III. 8** : Schéma de principe d'un dépôt par Ablation Laser Pulsé (PLD).

### III. 1. e. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est très coûteuse et reste du domaine de la recherche [1].



**Fig. I11. 9** : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire (EJM).

### III. 2 Méthodes chimiques

#### III. 2. a Spray pyrolyse

##### III. 2. a. 1. Les solutions de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les éléments ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des composés, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [5].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, il est préconisé d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple HCl) [6]. La concentration globale de la solution peut varier de 0,01 à quelques moles par litre. Notons que ce paramètre est très important et a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [5].

D'après la littérature, on peut noter que quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelques fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [6].

##### III. 2. a. 2. Génération de gouttelettes (transport)

La qualité et la morphologie du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution [5, 7, 8].

Concernant la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes ont été employées dans la technique de spray pyrolyse comme par exemple la méthode pneumatique où l'air est le gaz vecteur [9-13], la méthode ultrasonique [14-16], par gravitation [8], ...etc.

##### III. 2. a. 3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les fines gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le

contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [17]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [17].

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié [18] ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol :

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

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

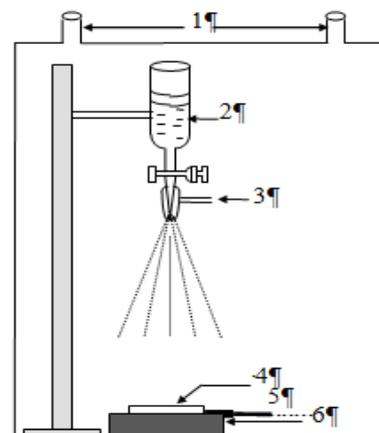
**Schéma C** : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [9]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur.

On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, de  $\text{SnCl}_2$  se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exige des températures élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés :



La technique spray pyrolyse utilisée est économique et simple, elle ne nécessite pas de vide ni de plasma. Sur la Fig. III. 10 est présenté un schéma du dispositif spray.

- 1 : Ouvertures d'évacuation des gaz
- 2 : Sprayeur où est introduite la solution
- 3 : introduction du gaz porteur
- 4 : substrat en verre
- 5 : thermocouple
- 6 : plaque chauffante

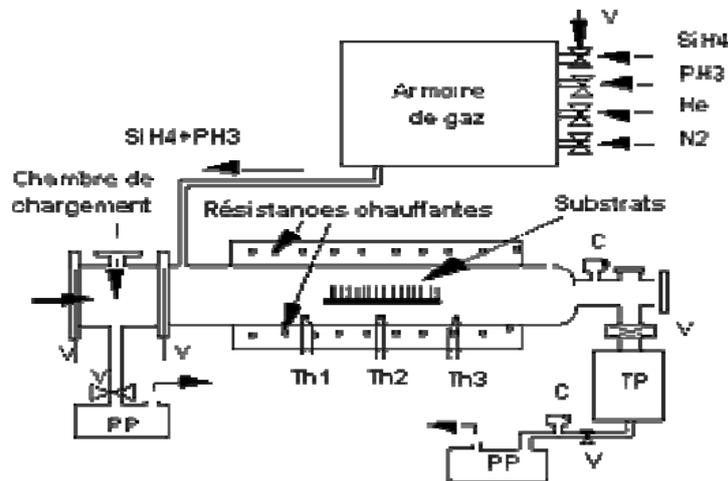


**Fig. III. 10** : schéma d'un dispositif de spray.

L'opération se fait à l'air libre. Elle présente l'avantage de réaliser des matériaux de grandes surfaces et elle est utilisée particulièrement pour élaborer des matériaux de type oxydes ou sulfures.

### III. 2. b. CVD (dépôt chimique en phase vapeur)

Le dépôt par CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé dans de nombreux domaines et plus précisément dans l'industrie du semi-conducteur. Dans un procédé CVD typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette technique peut, entre autres, être réalisée sous pression réduite. De nombreuses méthodes parallèles se sont développées telles que la CVD assistée UV, plasma, aérosol, etc. [2].

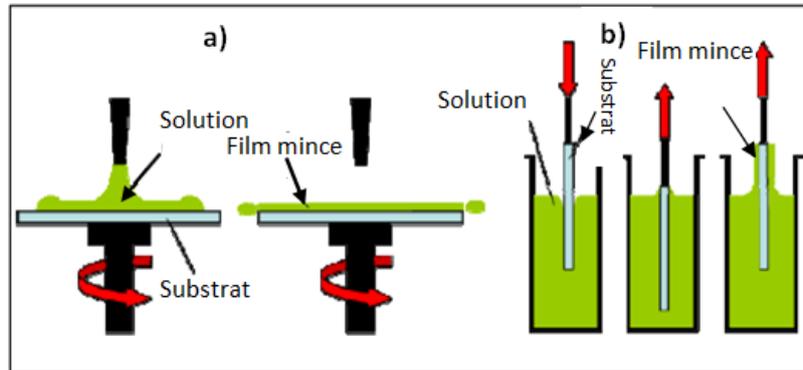


**Fig. III. 11:** Schéma représentatif de la technique LPCVD  
(Exemple : dépôt Si-poly dopé un-situ au Phosphore).

### III. 2. c. Méthode Sol-gel

Cette technique a été largement utilisée pour la préparation des couches minces. Le procédé sol-gel se fait en plusieurs étapes. La première est la formation à basse température ( $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), d'une solution de l'oxyde final (sol). La difficulté réside dans l'élaboration d'une solution de précurseurs homogènes et stables dans le temps. La deuxième étape consiste à tremper les substrats dans la solution (cas du « dip-coating »). L'évaporation des solvants et la condensation se produisent alors simultanément et entraînent la gélification du dépôt sur le substrat. Après l'évaporation des solvants, un traitement thermique est nécessaire à la densification du matériau

déposé et à sa transformation en une phase purement inorganique [2]. Les deux types de procédés connus et utilisés pour former des films minces par sol-gel sont basés sur le trempage (ou "dip-coating") et la centrifugation (ou "spin-coating").



**Fig. III. 12 :** Schéma représentant le principe de la technique Sol-Gel :

a) par centrifugation

b) trempage-retrait.

#### IV. Méthodes de caractérisation des TCO

Nous nous contentons dans cette partie de définir les techniques de caractérisations utilisées dans cette étude.

##### IV. 1. Techniques de caractérisation structurale et morphologique

###### IV. 1. a. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure de la matière. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels [19].

Les domaines d'application de la diffraction par Rayon X sont très variés et peuvent concerner la recherche, l'industrie (contrôle de la qualité d'un produit) ou l'art (analyse de peinture).

#### IV. 1. a. 1. Propriétés des rayons X

Les principales propriétés des rayons X sont les suivantes :

- ils pénètrent facilement la « matière molle », c'est-à-dire la matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote, et sont facilement absorbés par la « matière dure » (matière solide dense constituée d'éléments lourds), c'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner, densitométrie osseuse): ils traversent la chair et sont arrêtés par les os.
- ils sont facilement absorbés par la couche d'air très épaisse que constitue l'atmosphère ; de fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites.
- l'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les composés, la diffraction de rayons X sur les cristaux est exploitée pour faire de l'analyse chimique (minéralogique). C'est la technique appelée radiocristallographie.
- du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants », ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, également utilisé en analyse chimique ; ces ionisations ont toutefois un effet délétère sur les cellules vivantes.

#### IV. 1. a. 2. Production des rayons X dans un diffractomètre

Le tube à rayon X est la source la plus utilisée pour la production des rayons X, il consiste en une enceinte sous vide dans laquelle existent deux électrodes (**Fig. III. 14**).

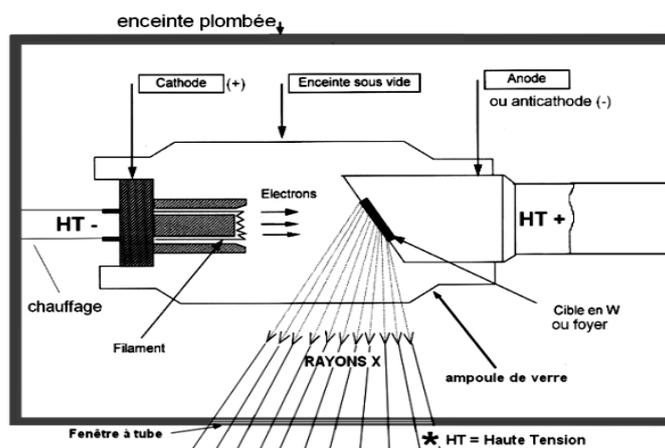


Fig. III. 14 : Production des rayons X.

Une différence de potentiel élevée (de 30 à 50 KV) est appliquée entre les deux électrodes. Les électrons sont donc accélérés vers l'anode (ou anticathode) par cette différence de potentiel, avec une grande vitesse. Lorsque ces électrons entrent en contact avec l'anode, ils vont arracher des électrons créant ainsi une vacance sur une couche atomique. Afin de combler cette vacance, un électron d'une couche supérieure peut s'abaisser à un niveau inférieur. Avec libération d'énergie sous forme de photons de radiation [1]. La cathode est constituée d'un filament, entouré d'une cupule de concentration qui permet de diriger les électrons émis par le filament sur la cible (anode ou anticathode) [1].

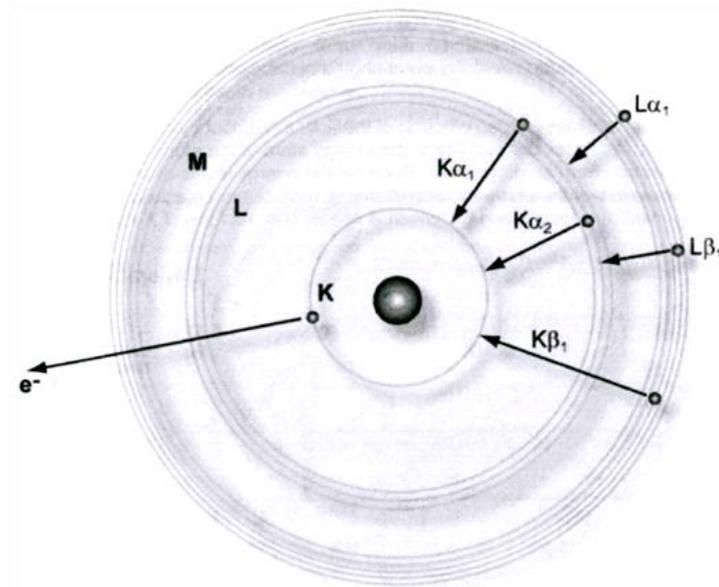
Le choix de l'anode dépend du type de l'échantillon à analyser, les plus utilisées sont des anodes de molybdène, d'argent, de fer, de cobalt, de chrome, de tungstène mais la plus commune d'entre elles reste l'anode de cuivre (voir **Tableau III. 1**).

**Tableau III. 1** : longueur d'onde et seuil d'excitation de quelques éléments utilisés comme anode

Anode	Longueur d'onde $\lambda(\text{Å})$			Seuil d'excitation KeV	Filtre
	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta}$		
Ag	0.55941	0.5638	0.49707	25.52	Pd
Mo	0.7093	0.71359	0.63229	20	Nb
Cu	1.540598	1.54439	1.39222	8.98	Ni
Ni	1.65791	1.66175	1.50014	8.33	Co
Co	1.78897	1.79285	1.62079	7.71	Fe
Fe	1.93604	1.93998	1.75661	7.11	Mn
Cr	2.2897	2.29361	2.08487	5.99	V

Lorsque cette vacance est comblée par un électron 2p de la couche L, l'énergie libérée est la source de la radiation  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ .

Lorsque cette vacance est comblée par un électron 3p de la couche M, alors la radiation  $K\beta$  est créée (**Fig. III. 15**) [19].



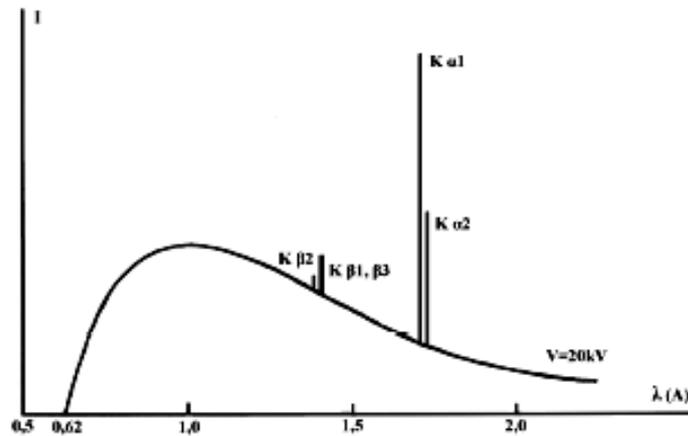
**Fig. III. 15** : Représentation des radiations  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$  [21]

La raie  $K\alpha_1$  du cuivre se situe à environ  $1,5406 \text{ \AA}$ , elle présente une bonne intensité et permet donc d'observer plusieurs distances inter réticulaires, cependant cette anode présente l'inconvénient de créer de la fluorescence avec le fer. Lorsqu'un élément de l'échantillon possède un numéro atomique légèrement plus bas que celui du métal de la cible, les rayons X sont fortement absorbés, ce qui résulte en une baisse de l'intensité du rayonnement diffracté [19].

Il existe toutefois une limite supérieure à l'énergie incidente par unité de surface, au-dessus de laquelle l'anticathode est détériorée. Cette limite est d'autant plus élevée que l'élément est un bon conducteur et que son point de fusion est élevé, d'où l'utilisation de métal comme cible [20].

A rajouter que, environ 98% de l'énergie du faisceau d'électrons est consommée par effet Joule ce qui réchauffe l'anticathode ; le système de refroidissement est donc une composante importante du tube [20].

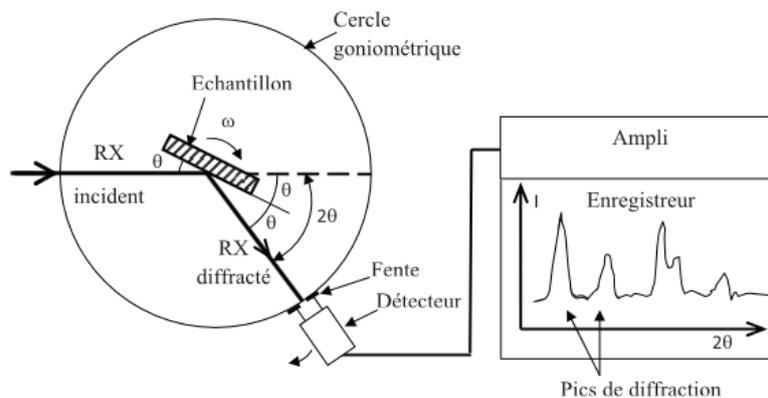
D'une manière générale, le spectre émis par le tube à rayons X est polychromatique et contient des raies caractéristiques de l'anode superposés à un fond continu sur une large gamme de longueurs d'ondes, la figure suivante illustre le spectre émis par une anode de cuivre [20].



**Fig. III. 16 :** Allure générale du spectre d'émission d'une anti-cathode de cuivre (fond continu et principales raies de la série K).

Afin de caractériser le matériau à étudier, il est important de disposer d'un faisceau monochromatique permettant d'associer un seul pic de diffraction à chaque famille de plans cristallins. Par conséquent, il est nécessaire de sélectionner un pic parmi tous ceux émis par l'anode. Des filtres sont utilisés afin d'absorber autant que possible les pics indésirables ( $K_{\beta}$ ) et ils doivent être transparents à la longueur d'onde sélectionnée ( $K_{\alpha}$ ). En pratique, le matériau du filtre approprié est un élément de la table de Mendeleïev très proche de celui utilisé dans l'anode (**tableau III.1**). [20]

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée. Le dispositif expérimental est représenté à la **Fig. III. 17**.



**Fig. III. 17 :** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatique, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle ( $2\theta$ ) qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes, qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de  $2\theta$ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ICDD – International Centre for Diffraction Data), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces phases [19, 20].

Le rayonnement X diffusé élastiquement par un échantillon cristallin présente des interférences constructives dans un nombre très limité de directions. Ce phénomène de diffraction est modélisé par la loi de Bragg [22] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III. 3})$$

où  $d_{hkl}$  désigne la distance inter réticulaire des plans de la famille (hkl).

$\theta$  est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl).

$\lambda$  est la longueur d'onde des photons diffusés.

$n$  est un entier.

La loi de Bragg exprime le fait que la diffraction a lieu quand la différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est égale à  $\lambda$  (condition d'interférences constructives entre les ondes diffusées). Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incident et diffracté se trouvent dans une géométrie de réflexion sur ces plans (Fig. III. 18) [20, 22].

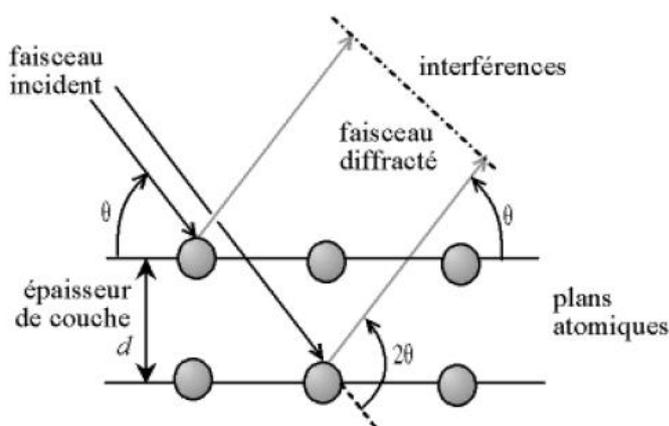


Fig. III. 18 : Deux plans de la famille des plans (hkl) représentés en condition de diffraction.

Dans un même composé, plusieurs familles de plans peuvent être présentes. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est effectué. La variation de l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels  $n$  est entier dans l'équation de Bragg. L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire [20].

L'intensité relative des pics de diffraction (%) est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus intense puis convertie en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées car elles varient avec les paramètres instrumentaux (temps d'acquisition, tension appliqué, épaisseur de l'échantillon...etc.) et expérimentaux.

Le diagramme de diffraction est spécifique et unique à chaque phase. la comparaison des positions des pics ainsi que leurs intensités relatives avec celles données par les cartes standard ICDD servent à l'identification de la ou des phases présentes dans le cas d'une mixture de phase.

#### IV. 1. b. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Il s'agit d'une méthode permettant la caractérisation des propriétés physiques/des propriétés de surface d'un matériau à l'échelle nanométrique (morphologie de surface dans notre cas) à l'aide d'une cartographie tridimensionnelle. Son principe repose sur la détection des forces atomiques (celles de Van Der Waals) s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe à faible rayon de courbure. La pointe est placée au bout d'un levier flexible fixé sur un levier piézoélectrique, qui s'étend ou se rétracte dans le but de conserver le contact avec la surface de l'échantillon. Celle-ci peut fonctionner à l'air ambiant, sous vide, ou bien dans les liquides (eau et solvants) [17].

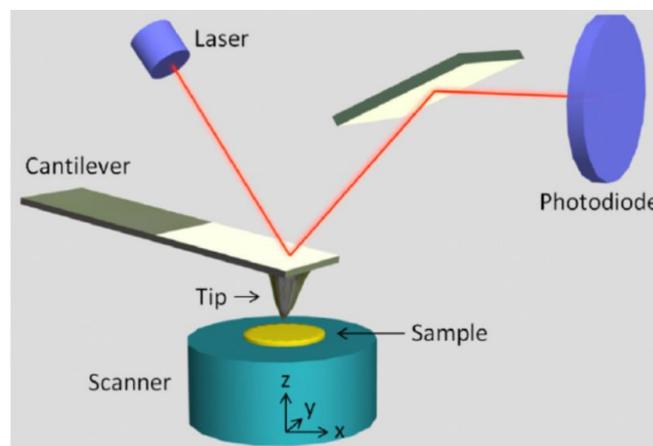


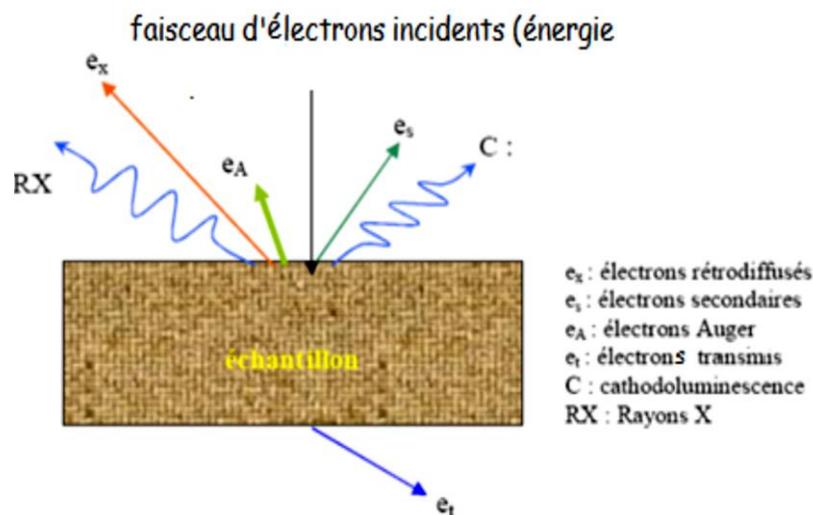
Fig. III. 19 : Schéma de base d'un microscope à force atomique.

#### IV. 1. c. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a essentiellement été utilisée afin de vérifier la reproductibilité de la morphologie des dépôts suivant les substrats employés [18].

L'échantillon est soumis à un **bombardement d'électrons** émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X [18].

Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétro diffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique). (**Fig. III. 20**).

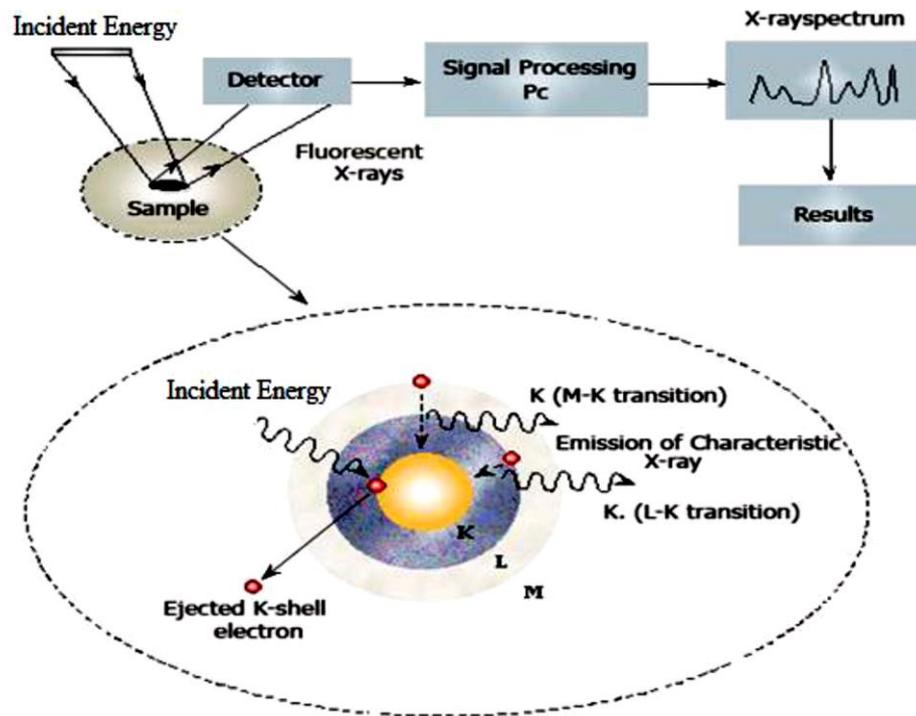


**Fig. III. 20** : Interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon [18]

#### IV. 1. d. Analyse de la composition chimique par EDS (Spectroscopie de rayons X à Energie dispersive)

La spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS) permet à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon, cette technique est basée sur la collecte et la dispersion énergétique des rayons X créés lorsque les électrons à haute énergie bombardent un échantillon. Le faisceau incident peut exciter un électron dans une coque interne, l'éjecter de la coquille (orbite) tout en créant un trou. Un électron provenant d'une enveloppe externe de plus haute énergie se recombine alors avec le trou et la différence d'énergie entre les deux coquilles apparaît comme un rayon X émis par l'atome. L'énergie des

pics conduit à l'identification des éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que l'intensité fournit la concentration élémentaire absolue ou relative (analyse quantitative). La figure (**Fig. III. 21**) suivante montre le principe de fonctionnement d'une spectroscopie de rayons X à énergie dispersive [19].



**Fig. III. 21** : Schéma du principe de fonctionnement d'une analyse E.D.S [19]

## IV. 2. Techniques de caractérisations optiques

### IV. 2. a. Ellipsométrie

C'est une technique optique consacrée à la mesure des propriétés diélectriques de films minces. Cette technique rapide et non destructive permet de fournir des informations sur l'épaisseur et l'indice de réfraction et d'autres paramètres des films en liaison avec ces grandeurs tels que le coefficient d'extinction  $k$ , d'absorption  $\alpha$ , ...etc., suivant le modèle utilisé pour ajuster les spectres mesurés. Le principe est basé sur la mesure de la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface d'un échantillon [20, 23]. Cette technique est réputée pour sa sensibilité élevée, sa gamme étendue de mesure, et permet une mesure en temps réel dans des processus très complexes.

Un ellipsomètre standard (**Fig. III. 22**) est constitué de deux bras optiques et un porte échantillon. Le premier bras comporte une source de lumière, et un polariseur. Le second bras (ou le bras de sortie) comporte un deuxième polariseur appelé analyseur et un détecteur qui peut

être un dispositif à canal unique (photodiode, photomultiplicateur...), ou multicanaux (une CCD couplée à un spectromètre). Il peut y avoir éventuellement d'autres composants intégrés dans cette configuration basique.

Pour chaque configuration, on distingue deux types : *l'ellipsométrie à une longueur d'onde*, qui utilise une source monochromatique et *l'ellipsométrie spectroscopique* (SE) qui utilise une source polychromatique, permettant ainsi d'analyser les structures multicouches complexes, les couches non homogènes, les couches anisotropes et beaucoup plus [24].

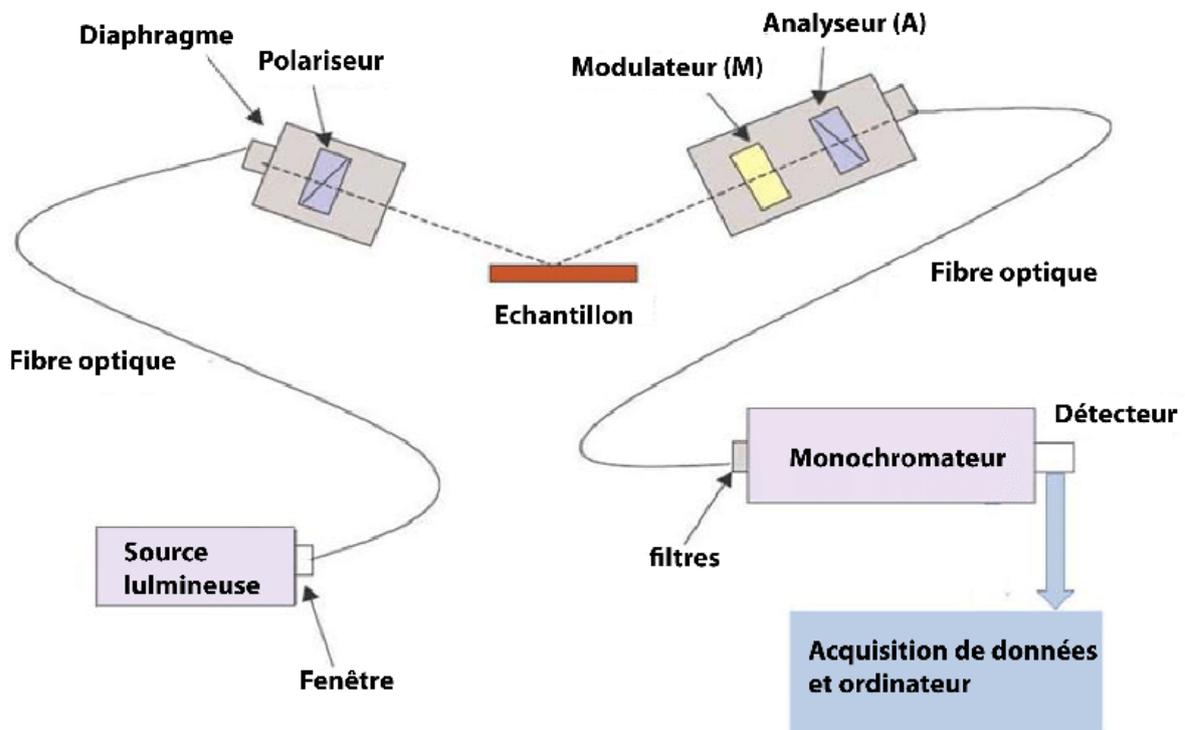
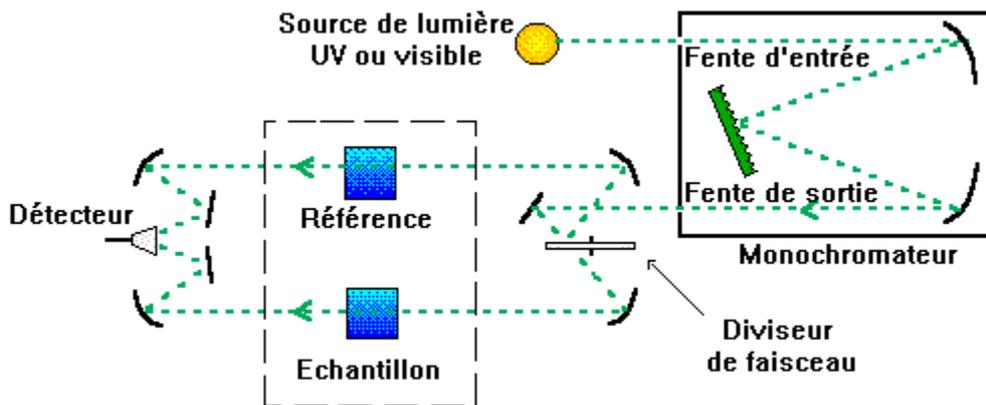


Fig. III. 22 : Schéma principe de l'ellipsométrie [25].

#### IV. 2. b. Spectroscopie UV-visible-IR

La spectroscopie ou spectrophotométrie consiste à mesurer les rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Les appareils de mesure sont principalement à double faisceau, comme le montre la Fig. III. 23. Parmi les éléments de base le constituant, on retrouve une source lumineuse, un support pour échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction, celui-ci permet de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière) et un détecteur. Les sources de lumière utilisées

couvrent généralement trois domaines spectraux : l'ultraviolet [200 nm-350 nm], le visible [330 nm-750 nm] et le proche infrarouge [750nm-2500 nm].



**Fig. III. 23 :** Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre [26].

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière traversant un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple) que l'on compare ensuite à l'intensité de la lumière traversant un échantillon de référence (l'air généralement). Il s'agit de la transmittance optique. Il est possible aussi de mesurer la réflectance, partie de la lumière réfléchiée par le matériau.

Des courbes de transmissions et/ou de réflexion optique nous permettent de définir plusieurs paramètres optiques comme le gap optique, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, ...etc.

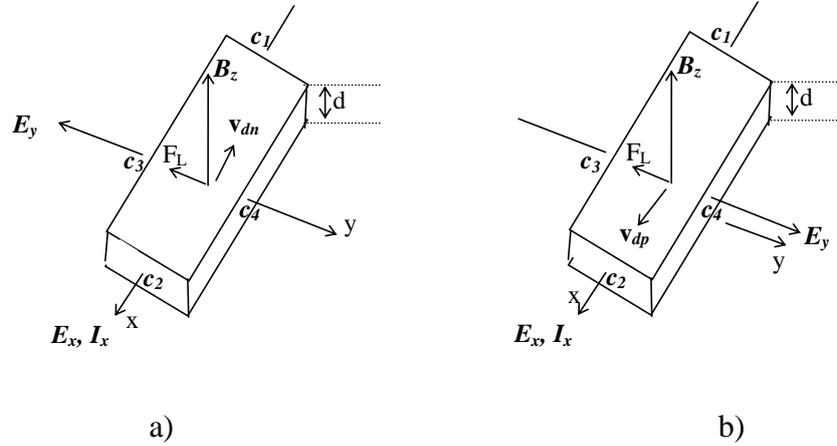
### IV. 3 Techniques de caractérisation électrique

#### IV. 3. a. Mesure par Effet de Hall

L'effet Hall est un phénomène bien connu dans le domaine de l'électromagnétisme des matériaux. Il porte le nom de son découvreur en 1879, le physicien américain Edwin Hall [27]. Dans un conducteur de section  $S$  parcouru par un courant  $\vec{I}$  et placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$  perpendiculaire, apparaît une tension  $V_H$  proportionnelle au produit  $I.B$ . En présence du champ magnétique  $\vec{B}$ , les porteurs de charge qui se déplacent avec une vitesse de dérive  $\vec{v}$  dans le même sens que le champ électrique pour les trous et en sens opposé pour les électrons (**Fig. III. 24**) subissent une Force de Lorentz exprimée par :

$$F_L = q \cdot \vec{v}_d \wedge \vec{B} \quad (\text{III. 4})$$

Selon le signe de la charge (positive pour les trous, négative pour les électrons), un certain nombre de porteurs de charge sont déviés soit vers la droite (pour les trous) soit vers la gauche (pour les électrons) de la direction de  $\vec{I}$  dans le plan perpendiculaire au champ  $\vec{B}$ , comme cela est montré sur la (Fig. III. 24).



**Fig. III. 24 :** Principe de l'effet Hall pour : a) un semiconducteur de type n  
b) un semiconducteur de type p

Un champ électrique  $\vec{\xi}_H$  est ainsi créé normal aux parois (dans la direction y dans la Fig. III. 24) et perpendiculaire au champ  $\vec{B}$ , ce champ génère à son tour une force  $\vec{F}_H = q \cdot \vec{\xi}_H$  de sens opposé à la force de Lorentz. Lorsque les forces s'équilibrent, le déplacement des charges dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}$  s'arrête. Dans ces conditions on peut écrire pour le semi-conducteur de type n (Fig. III. 24. a) :

$$-e \vec{\xi}_H - e(\vec{v}_{dn} \wedge \vec{B}) = 0 \tag{III. 5}$$

En projetant suivant l'axe y (Fig. III. 23. a), nous aurons :

$$-e E_y + e v_{dn} B_z = 0 \tag{III. 6}$$

$$E_y = v_{dn} B_z = -\mu_n B_z E_x = -\left(\frac{1}{ne}\right) J_x B_z \tag{III. 7}$$

et une différence de potentiel apparaît entre les faces (c<sub>3</sub>, c<sub>4</sub>) du barreau appelée **tension de Hall**:

$$V_H = V_{c4} - V_{c3} = - \int_{c3}^{c4} E_y dy = -E_y l = \left(\frac{1}{ne}\right) J_x B_z l \tag{III. 8}$$

Où :  $l = c_4 - c_3$  représente la largeur du semi-conducteur.

Ainsi dans le cas d'un semi-conducteur de type n, on trouve :

$$V_H = \frac{1}{ne.S} I_x B_Z l = - \left( -\frac{1}{ne} \right) \cdot \frac{I_x B_Z}{d} = -R_H \frac{I_x B_Z}{d} \quad (\text{III. 9})$$

Avec  $d$  l'épaisseur du matériau et  $S$  sa section (égale à  $d.l$ )

De même pour un semi-conducteur de type p, on trouve :

$$V_H = - \left( \frac{1}{p \cdot e} \right) \cdot \frac{I_x B_Z}{d} = -R_H \frac{I_x B_Z}{d} \quad (\text{III. 10})$$

$R_H$  est défini comme étant le coefficient de Hall en ( $\text{m}^3\text{C}^{-1}$ ) et son signe dépend du type du semi-conducteur :

$$R_H = -\frac{1}{n \cdot e} ; \text{ pour un semi-conducteur de type n} \quad (\text{III. 11})$$

$$R_H = \frac{1}{p \cdot e} ; \text{ pour un semi-conducteur de type p} \quad (\text{III. 12})$$

Le paramètre  $R_H$  est appelé coefficient de Hall en ( $\text{m}^3\text{C}^{-1}$ ) et son signe dépend du type du semi-conducteur.

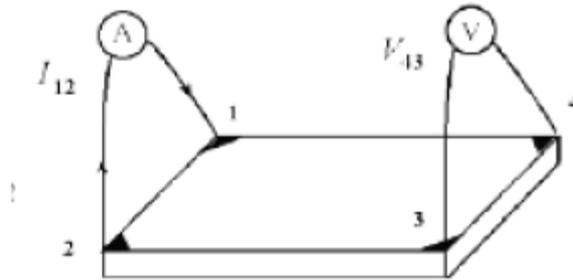
Connaissant les quantités  $I_x$ ,  $B_Z$  et  $d$ , la mesure de la tension de Hall  $V_H$  permet d'atteindre le coefficient de Hall  $R_H$ , sa valeur donne la densité de porteurs majoritaires.

Les expressions précédentes montrent que la tension de Hall  $H_y$  est proportionnelle au courant  $I_x$ , le coefficient de proportionnalité a les dimensions d'une résistance, on l'appelle  $R_{xy}$ , c'est la résistance de Hall donnée par :

$$R_{xy} = - \frac{R_H B_Z}{d} \quad (\text{III. 13})$$

### IV. 3. b. Méthode de Van der Pauw

La méthode de **Van der Pauw** s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur  $d$  est petit par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon (**Fig. III. 25**).



**Fig. III. 25** : Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.

En appliquant un courant entre deux points consécutifs ( $I_1, I_2$ ) et en mesurant une tension entre les deux autres points ( $V_3, V_4$ ) on obtient une résistance  $R_1 = V_{34}/I_{12}$ . Afin d'obtenir une valeur précise de la résistivité de l'échantillon on mesure aussi, par une simple rotation cyclique, les résistances  $R_2 = V_{41}/I_{23}$ ,  $R_3 = V_{12}/I_{34}$  et  $R_4 = V_{23}/I_{41}$ . La résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \bar{R} \times d \times F \left( \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (\text{III. 14})$$

Avec  $\bar{R} = \frac{1}{4} \sum_1^4 R_i$ ,  $d$  est l'épaisseur, et  $F \left( \frac{R_1}{R_2} \right)$  un facteur de correction compris entre 0 et 1 (**Fig. III. 26**), ce facteur tient compte de l'aspect asymétrique de l'échantillon. En général pour un échantillon de forme symétrique (circulaire, carré, ou en forme de croix)  $R_i \approx R_j$  donc  $\frac{R_1}{R_2} \approx 1$ , et le facteur  $F=1$ . Une correction est nécessaire si le rapport  $\frac{R_1}{R_2} \geq 10$ . La méthode Van der Pauw s'applique couramment à la mesure de la résistivité de couches minces [28].

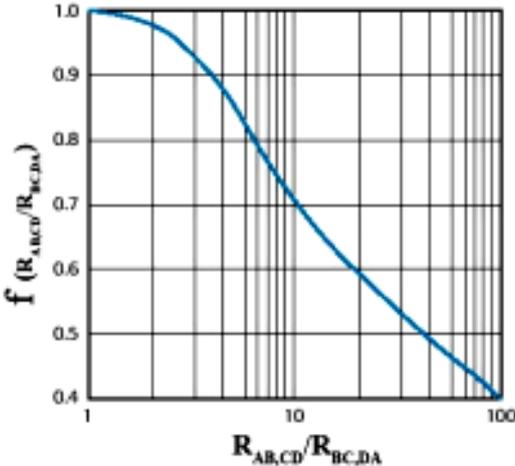


Fig. III. 26 : Variation du facteur f en fonction du rapport  $R_{AB, CD}/R_{BC, DA}$ .

## Références

- [1] K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [2] Amara SAAD, caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse doctorat en science, Université Ferhat. Abbés Sétif, 2015
- [3] Jin-Ho Sung, Myungjoon Kim, Yong-Jin Kim, Bangwoo Han, Kee-Jung Hong, Hak-Joon Kim, Ultrafine particle cleaning performance of an ion spray electrostatic air cleaner emitting zero ozone with diffusion charging by carbon fiber, 166 (2019) 106422.
- [4] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Ablation\\_laser\\_puls%C3%A9](https://fr.wikipedia.org/wiki/Ablation_laser_puls%C3%A9)
- [5] Kikuo Okuyama., I. Wuled Lenggoro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537 – 547.
- [6] Raoul Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, December 14, 2001.
- [7] I. Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Mellisa M. Lunden and K. Okuyama, Journal of Material Research, 15 (3), 733-743 (2000).
- [8] David Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; le 09/07/2003.
- [9] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445
- [10] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado, Thin Solid Films 426 (2003) 68-77.
- [11] B.J. Lokhand, M.D. Uplane, Applied Surface Science 167 (2000) 243-246.
- [12] J.L. van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299 (1997) 72-77.
- [13] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Materials Letters 57 (2002) 573-579.
- [14] Jinsoo Song, I-Jun PARK and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 29, No. 2, April 1996, pp. 219-224.
- [15] Olivera Milošević, Vladimir Gagić, Jože Vodnik, Aleksandra Mitrovič, Ljiljana Kkaranovič, Biljana Stojanovič, Ljiljana Živkovič, Thin Solid Films 296 (1997) 44-48.

- [16] S. ROY and S. BASU, Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 513–515.
- [17] <https://wattsupscience.wordpress.com/2016/10/23/voir-la-matiere-le-microscope-a-force-atomique-wus20/>.
- [18] Vincent FONCROSE « Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$  par impression d'encre » thèse doctorat, université de Toulouse 2015.
- [19] M. N. Amroun, Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque, Thèse Doctorat, Université de Sidi Bel Abbés (2018).
- [20] R. M. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Press, Amsterdam, Fourth Impression (1999).
- [21] BRUKER-type AXS D2 PHASER, User Manual, 2010.
- [22] René Guinebretière, X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Edition ISTE Ltd, London (2007)
- [23] K. D. Möller, *Optics*, University Science Book (1988).
- [24] B. Johs, R. H. French, F. D. Kalk, W. A. Woollam, Optical Interference Coatings, SPIE 2253 (1994) 1098-1106.
- [25] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, England (2007).
- [26] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>
- [27] <https://www.matierevolution.fr/spip.php?article4221>
- [28] A. Mosbah, élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde zinc, thèse de doctorat, Université mentouri-constantine, 14-07-2009.

---

# Chapitre 4

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

## I. Introduction

Après avoir présenté, dans les chapitres précédents, une description des techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces et la définition des matériaux objets de cette étude, ce chapitre composé de deux parties est consacré initialement aux procédés expérimentaux utilisés afin d'élaborer et de caractériser les couches minces **SnO<sub>2</sub>**. Un intérêt particulier est donné à la technique de dépôt de couches minces par spray pyrolyse, celle-ci étant une alternative relativement simple aux autres techniques [1]. Elle permet d'obtenir des couches minces de **SnO<sub>2</sub>** avec une vitesse de croissance élevée et présente également l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes [2]. Grace aux avantages cités précédemment nous avons opté pour l'utilisation de cette technique de dépôt.

Tous les échantillons objet de cette étude ont été réalisés, au laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux (LECM) de l'Université de Sidi Bel Abbés. Les différentes caractérisations des échantillons obtenus ont été menées initialement au laboratoire LECM puis complétées à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'Université d'Artois à Lens (France).

Nous présentons dans une première partie les résultats concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde d'étain **SnO<sub>2</sub>**. De multiples paramètres tels que la concentration de la solution, le temps de dépôt et le type de solution utilisée sont à contrôler pour optimiser les conditions d'élaboration du dioxyde d'étain, en vue d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée, dont l'objectif est de montrer la relation entre le processus d'élaboration et les propriétés physico-chimiques des couches minces de **SnO<sub>2</sub>**.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les résultats concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces de **ZnSnO<sub>3</sub>** déposées par la technique de spray pyrolyse.

## II. Procédures expérimentales

Le montage de la technique spray pyrolyse (**Fig. III. 10**) et son principe ont été détaillés au **chapitre III**.

Les substrats sont posés sur une plaque chauffante, la température de substrat est mesurée par un thermocouple et contrôlée dans la gamme allant de l'ambiante à 400 °C.

### II. 1. Préparation des substrats

Cette étape est très importante car la présence des contaminants risque de former une zone d'interface pendant le dépôt et empêche les réactions chimiques et/ou la diffusion des atomes. Dans tous les cas, la non propreté des substrats entraîne la formation de trous et de porosité dans les films déposés ; ainsi, la bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention de couches homogènes.

Les substrats en verre de différentes dimensions découpés d'une lame entière (2,5 x 7,5x 1 mm) sont nettoyés préalablement à tout dépôt. L'eau utilisée tout au long du processus de nettoyage est une eau bi-distillée. Le nettoyage des substrats consiste en un rinçage à l'eau froide suivi d'une ébullition dans l'acétone pendant 30 sec afin de les dégraisser. Ils sont ensuite nettoyés aux ultrasons dans de l'alcool pendant 10 min et rincés enfin à l'eau pour enlever toute trace de substances organiques ou minérales. Le verre utilisé est de type ordinaire (ou sodocalcique) constitué principalement de SiO<sub>2</sub> (~70%) avec la présence d'autres oxydes à faible proportions tels que Na<sub>2</sub>O et CaO

Le choix du verre comme substrat est dû à deux raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films.

Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt supérieur à 300 °C jusqu'à la température ambiante ce qui va causer à une contraction des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes du film par rapport au substrat lors de l'étape de refroidissement.

## II. 2. Préparation des solutions

Les précurseurs (par exemple, nitrates, acétates ou chlorures d'étain) sont dissous dans l'eau distillée (comme dissolvant) pour donner le rapport molaire désiré. Dans notre travail, nous avons utilisé comme précurseurs le chlorite d'étain hydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). 5,26 g de ce précurseur est dissout dans 100 ml d'eau bi-distillée et du méthanol en utilisant quelques gouttelettes de HCl pour obtenir une solution soluble de  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ . Il est possible d'obtenir des molarités plus faibles ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ ) en diluant un volume donné de la solution initiale dans de l'eau bi-distillée avec un taux de dilution ( $T_d$ ) de 50% et 25% respectivement, le taux de dilution est donnée par la relation :

$$T_d = \frac{\text{Molarité finale}}{\text{Molarité initiale}} = \frac{\text{Volume initial}}{\text{Volume final}} \quad (\text{IV. 1})$$

La solution est pulvérisée sur les substrats en verre à une température de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  pour différentes molarités dans un premier temps et pour différentes durées de dépôt (à savoir 4, 7, 10 et 13 min) dans un second temps.

## II. 3. Dépôt des couches

Les gouttelettes sont pulvérisées sur les substrats chauffés graduellement jusqu'à la température désignée ( $< 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et cela afin d'éviter le choc thermique et la déformation du substrat. Lorsque les gouttelettes pulvérisées arrivent à la surface des substrats chauffés, un dépôt d'une couche mince de l'oxyde visé est réalisé, suivant la réaction endothermique décrite précédemment (**Chapitre III**, page 45).

## II. 4. Paramètres influençant le dépôt

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés [3]. La méthode spray pyrolyse est un processus empirique. Les propriétés du précurseur, le débit ou pression du gaz porteur, les concentrations de la solution, la distance entre le sprayeur et le substrat, le temps de dépôt et la température du substrat sont les paramètres de dépôt. Pour tout dépôt, la température et la molarité de la solution sont les deux principaux paramètres.

Dans l'étape d'optimisation des conditions de dépôt, nous avons fait varier tous les paramètres cités ci-dessus d'après les références [4, 5, 6-9], il apparait que les variables les plus importantes qui commandent la qualité du matériau sont la molarité et le temps de dépôt, c'est pourquoi nous nous intéressons à l'effet de ces deux paramètres.

Pour cela nous avons réalisé deux séries d'échantillons. Les échantillons étudiés sont numérotés suivant les paramètres de dépôt qui sont résumés comme suit : (voir **Tableau IV. 1**)

- Solution de base : nous avons utilisé la solution du chlorite d'étain ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- Molarité de la solution du précurseur de 0,1 - 0,2 mol/l.
- Température du substrat : 350 °C.
- Temps de déposition : 4-13 min.

**Tableau IV. 1** : tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 2 séries de dépôt réalisées.

Echantillons		Température du substrat (°C)	Molarité de la solution ( $\text{Mol.l}^{-1}$ )	Pression d'air (bar)	Débit de la solution ( $\text{ml.min}^{-1}$ )	Distance sprayeur-substrat (cm)	Temps de dépôt (min)
Série 1	Sn.M1	350	0.05	3-4	6-7	30	4
	Sn.M2		0.1				
	Sn.M3		0.2				
Série 2	Sn.t1	350	0.1	3-4	6-7	30	4
	Sn.t2						7
	Sn.t3						10
	Sn.t4						13

### III. Caractérisations des couches minces SnO<sub>2</sub>, résultats et discussion

L'objectif de ce travail consiste à obtenir des couches minces de SnO<sub>2</sub> de bonnes qualités semi-conductrices, suffisamment transparentes dans le visible.

Pour caractériser les couches déposées par spray pyrolyse on a utilisé différentes techniques :

- La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes.
- La microscopie à force atomique (AFM) pour mettre en évidence l'état de la surface des couches réalisées.
- L'effet Hall pour déterminer la conductivité électrique.
- La spectrophotométrie UV-visible proche infrarouge pour la détermination des propriétés optiques fondamentales telle que la transmittance, le gap optique et le coefficient d'absorption.

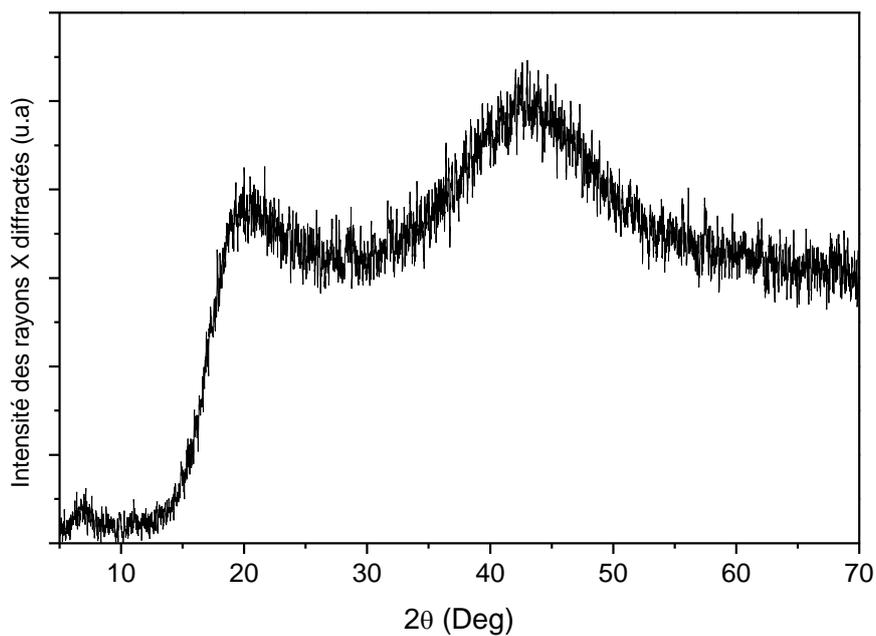
Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le troisième chapitre.

#### III. 1. Influence de la molarité de la solution sur les propriétés des couches minces de SnO<sub>2</sub>

##### III. 1. a. Propriétés structurales

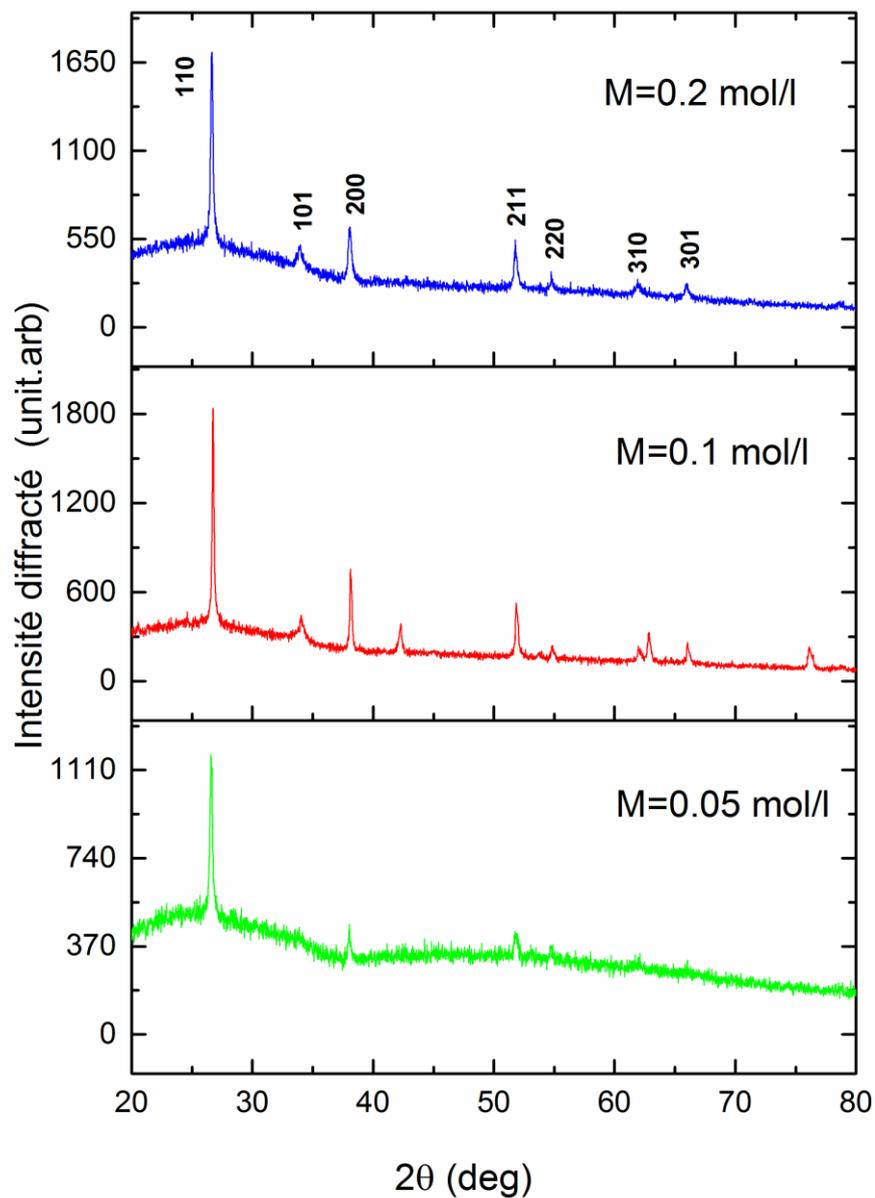
Les échantillons sont caractérisés par la diffraction des rayons X (XRD) obtenue à l'aide d'un diffractomètre (Bruker D2 PHASER X-Ray). La radiation  $\lambda$  utilisée est la raie Cu K $\alpha$  ayant la longueur d'onde ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). L'intervalle de balayage ( $2\theta$ ) considéré est entre 20° et 80°.

Il faut noter que le substrat de verre utilisé présente un caractère amorphe, la figure (IV-1) illustre son diagramme de diffraction où on voit clairement de larges bandes.



**Figure IV.1** : Diagramme de diffraction du verre utilisé.

Les diagrammes de diffractions des échantillons élaborés sont illustrés sur la figure IV.2.a, la comparaison avec la carte ICDD N° 41-1445 de qualité (\*) (**Fig. IV. 2.b**), relative au  $\text{SnO}_2$ , nous a permis d'indexer les diagrammes enregistrés.



**Fig. IV. 2. a** : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces  $\text{SnO}_2$  pour différentes molarités.

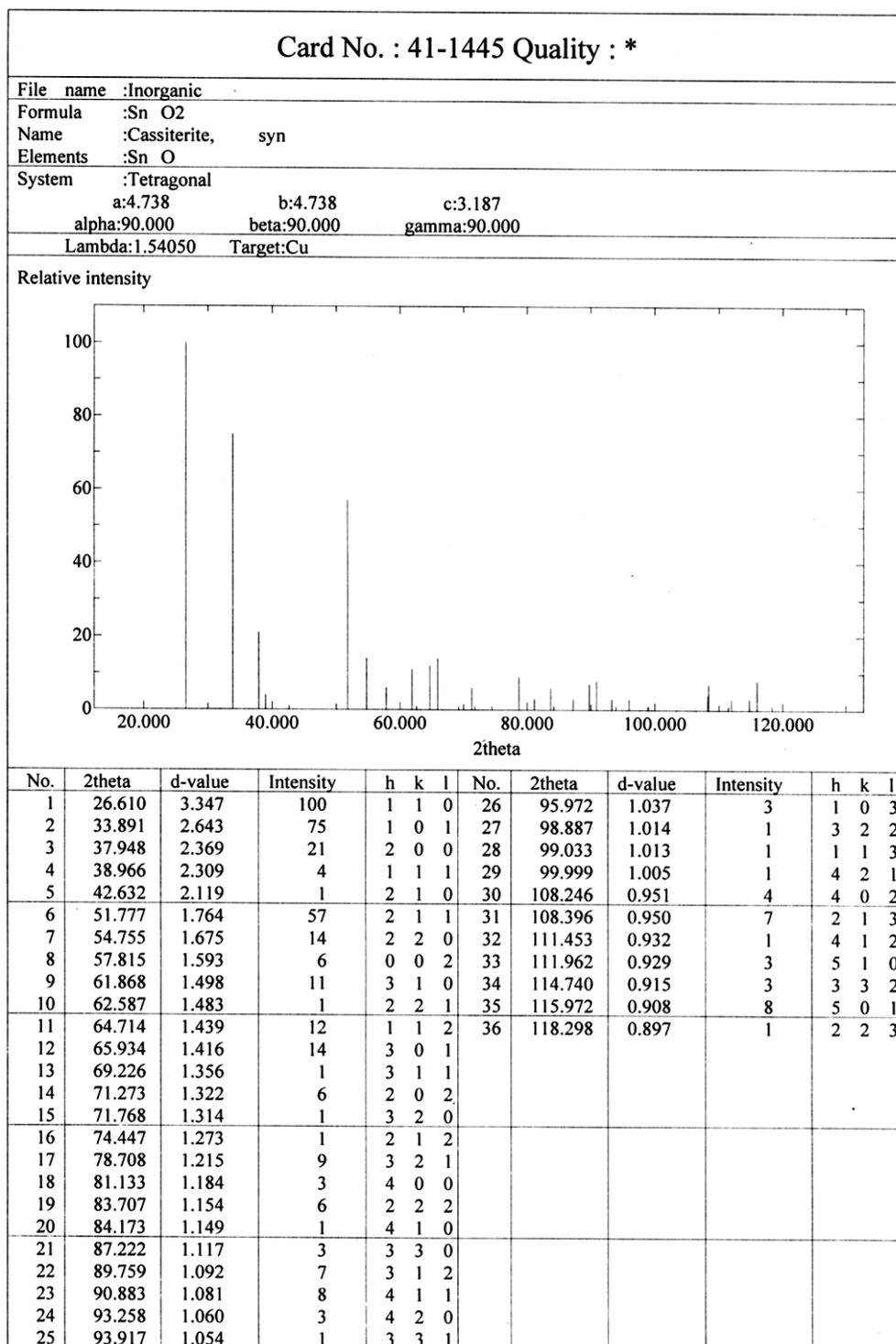


Fig. IV. 2. b : Carte ICDD n°41-1445 de la phase SnO<sub>2</sub> de symétrie tétragonale.

La Fig. IV. 2. a, représente les diffractogrammes des rayons X des films de SnO<sub>2</sub> en fonction de la molarité. La figure montre que le film obtenu pour la molarité 0.05 mol/l a une faible cristallinité. Au-delà de cette molarité tous les films de SnO<sub>2</sub> obtenus sont poly-cristallins avec

une structure quadratique type rutile. De 20° à 80°, plusieurs raies de diffraction correspondant aux réflexions sur les plans (110), (101), (200), (211), (220), (310) et (301) avec différentes intensités sont observées. La raie la plus intense pour nos échantillons est celle qui correspond au plan (1 1 0) située autour de l'angle 26°.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg (**Eq. IV. 1**) [10] où  $d_{hkl}$  est la distance interarticulaire entre les plans définis par les indices de Miller (h, k, l),  $\theta$  l'angle d'incidence et  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X incidents.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{IV. 1})$$

Les paramètres de maille 'a' et 'c' pour la structure quadratique sont définis par (**IV. 2**) [11] :

$$\frac{1}{d^2} = \left( \frac{h^2+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV.2})$$

où  $d = d_{hkl}$

La taille des grains des films est calculée à partir de la raie la plus intense (110) à l'aide de la formule de Scherrer (**IV. 3**) [12]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{IV. 3})$$

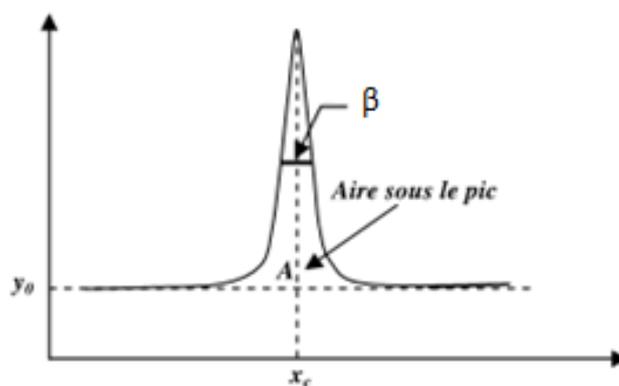
où D est la taille des grains,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense (FWHM) exprimée en radians et  $\theta$  est l'angle de Bragg.

La largeur à mi-hauteur  $\beta$ , paramètre intervenant dans la formule de Scherrer, est habituellement obtenue par ajustage de la raie la plus intense à la loi de Lorentz donnée par l'expression suivante :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\beta}{4(x-x_c)^2 + \beta^2} \quad (\text{IV. 4})$$

Dans cette expression, et comme le montre clairement la **Fig. IV. 3**, les paramètres qui la composent signifient :

- ✓  $y_0$  : ordonnée initiale ou "offset".
- ✓  $A$  : aire sous le pic.
- ✓  $x_c$  : abscisse centrale.
- ✓  $\beta$  : largeur à mi-hauteur.



**Fig. IV. 3 :** Définition des paramètres intervenant dans la loi de Lorentz.

La variation des paramètres de maille et de la taille des grains en fonction de la molarité sont présentées dans le **Tableau IV.2**. Les paramètres de maille sont légèrement différents par rapport à ceux de la carte standard pour les films déposés à faible molarité (0.05 mol/l) ; cet écart est sensiblement réduit lorsque la molarité croit. Ce résultat peut être expliqué par une réduction des contraintes observées initialement pour les faibles valeurs de molarité.

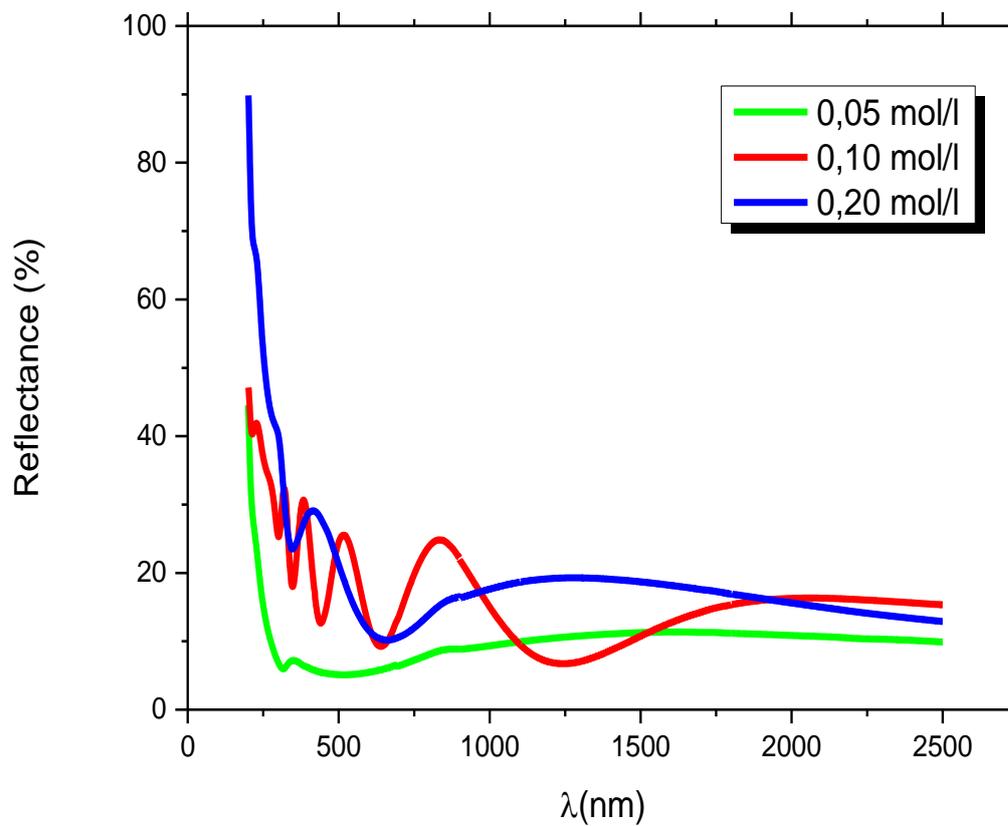
**Tableau IV. 2 :** Quelques valeurs structurales et morphologiques de  $\text{SnO}_2$  en fonction de la molarité.

	Les paramètres de maille		La taille des grains
	a	c	(nm)
<b>Sn.0.05 mol/l</b>	4.83	2.78	37
<b>Sn.0.1 mol/l</b>	4.69	3.18	50
<b>Sn.0.2 mol/l</b>	4.72	3.17	39

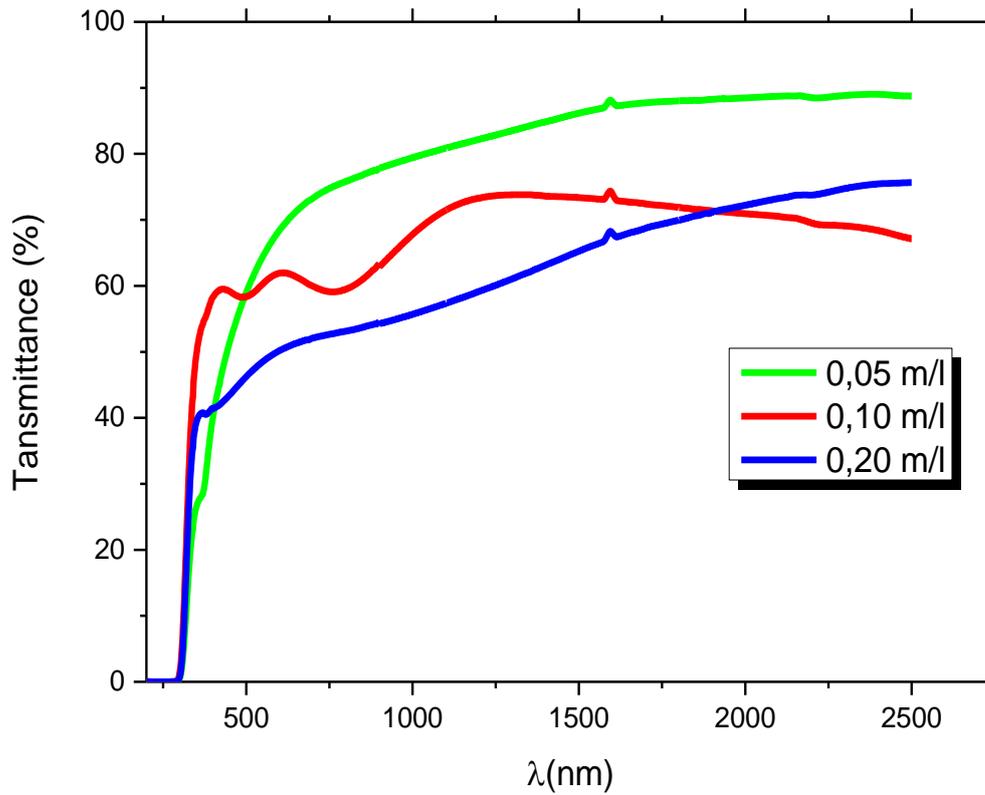
La taille des grains augmente jusqu'à 50 nm lorsque la molarité atteint 0.1 mol/l. Au-delà, une dégradation de la qualité cristalline est observée avec réduction de la taille des grains causée probablement par la présence de défauts cristallins.

### III. 1. b. Propriétés optiques

La caractérisation optique de nos couches minces de  $\text{SnO}_2$  a été faite par un spectrophotomètre à double faisceau JASCO type V-570 UV – NIR dont la gamme spectrale de longueur d'onde varie de 200 nm jusqu'à 2500 nm. Les spectres de réflectance et transmittance de nos échantillons  $\text{SnO}_2$  en fonction de la molarité sont présentés respectivement **Fig. IV. 4. a** et **Fig. IV. 4. b**. Dans le domaine du visible et du proche infrarouge, les couches ont une transparence moyenne supérieure à 80% alors que dans l'ultraviolet, elles ont une réflexion élevée. On observe une diminution de transmission en fonction de la molarité qui atteint 60% à 0.2 mol/l ce qui peut être interprété par l'augmentation de l'épaisseur des films minces de  $\text{SnO}_2$ .



**Fig. IV. 4. a :** Réflectance optique des films de **SnO<sub>2</sub>** en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de la solution



**Fig. IV. 4. b** : Transmittance optique des films de  $\text{SnO}_2$  en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de solution.

L'énergie de la bande interdite optique est obtenue par la relation suivante [13] :

$$(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{IV. 5})$$

où,  $h\nu$  est l'énergie des photons,  $A$  est une constante,  $n = 2$  pour une transition permise directe et  $n = 1/2$  pour une transition indirecte permise.  $\alpha$  est le coefficient d'absorption calculé à partir des données de transmittance optique ( $T$ ) et de réflectance ( $R$ ), en utilisant la relation [18]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{(100 - R)^2}{T} \right) \quad (\text{IV. 6})$$

où  $t$  est l'épaisseur en centimètres.

A partir des spectres de transmittance et de réflectance, nous avons déduit le gap optique  $E_g$ . Le **Tableau IV. 3** montre les valeurs du gap optique qui augmentent avec l'augmentation de la concentration. Les états localisés près du minimum de la bande de conduction provoquent l'apparition de queues de bande dans le diagramme de bande d'énergie relié à l'énergie d'Urbach  $E_u$  par : [14]

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{IV. 7})$$

L'énergie d'Urbach représente le désordre dans la structure de la couche mince.

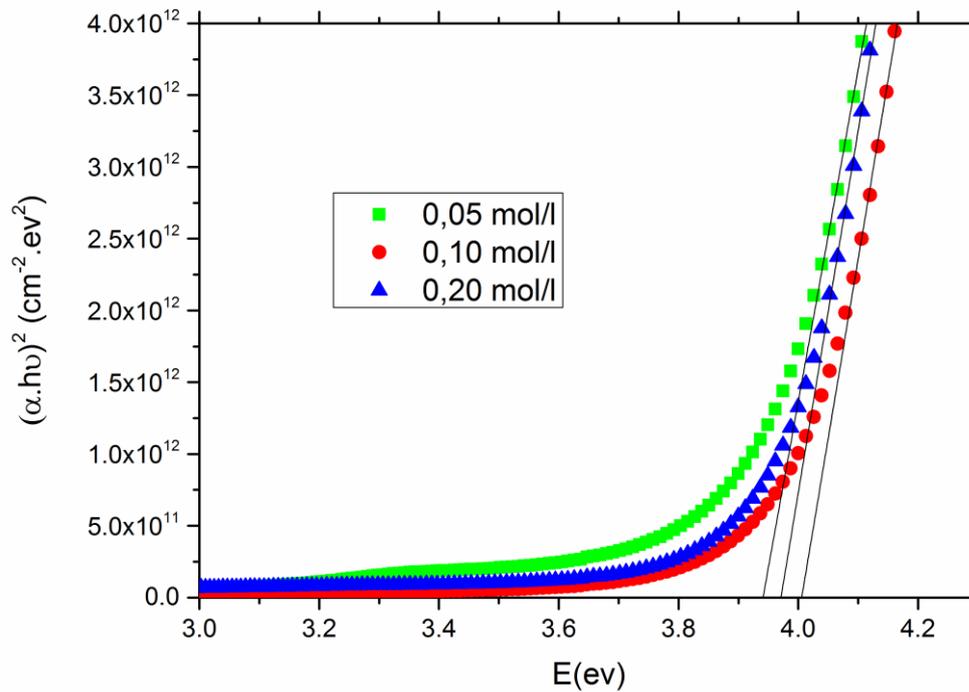
La variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) est représentée sur la **Fig. IV. 5**. L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire des courbes avec l'axe des énergies permet la détermination du gap optique.

La variation du gap optique  $E_g$  et le désordre  $E_u$  en fonction de la molarité sont présentés dans le **Tableau IV. 3**. Les valeurs déduites sont comprises entre 3.94 et 4.01 eV pour l'énergie du gap et entre 0.36 et 0.29 eV pour celle du désordre. Les valeurs de gap optique sont comparables à celles données par d'autres auteurs [15-17].

**Tableau IV. 3** : Les valeurs des paramètres optiques des couches minces **SnO<sub>2</sub>** déposées.

Echantillons	Gap (eV)	$E_u$ (eV)
Sn. M1	3.94	0.36
Sn. M2	4.01	0.29
Sn. M3	3.98	0.32

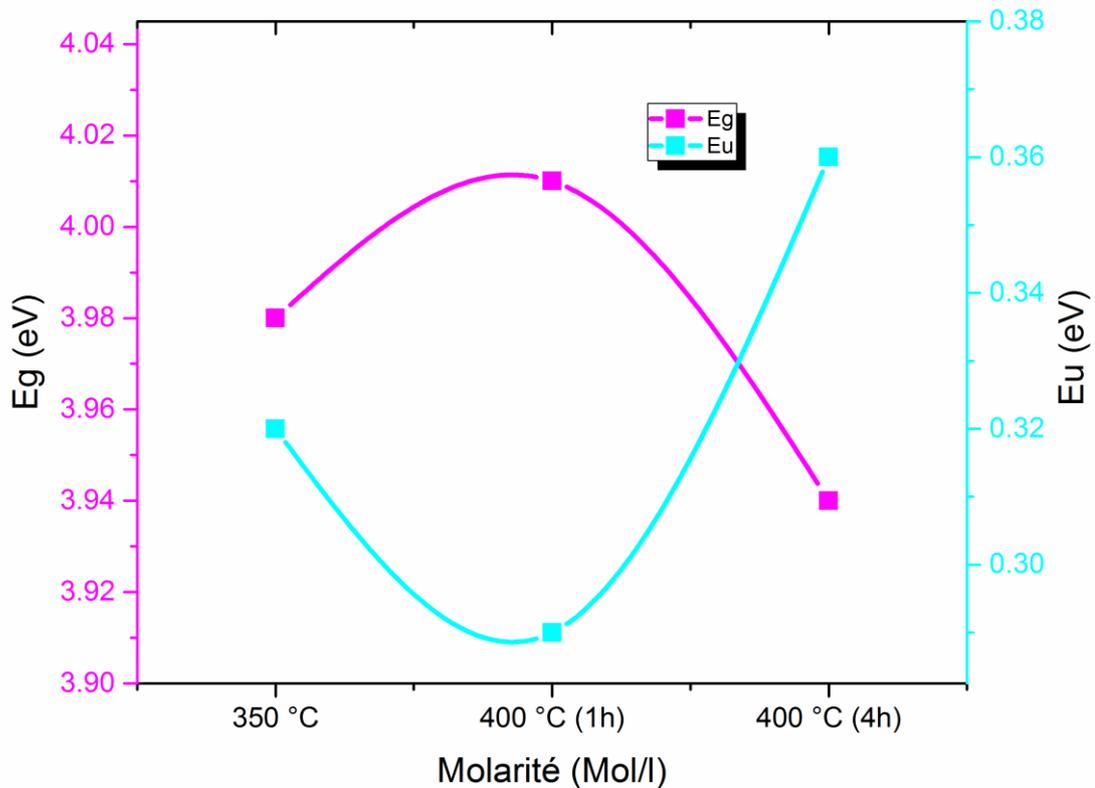
La **Fig. IV. 5** montre la variation du gap optique en fonction de la molarité. On peut facilement observer que la bande interdite s'élargit lorsque la molarité augmente de 0,05 à 0,1 mol / l.



**Fig. IV. 5:** Gap optique des films de  $\text{SnO}_2$  pour différentes molarités.

Après 0.1 mol/l le gap optique diminue avec l'augmentation de la molarité de la solution ; on explique cette diminution par la diminution de la taille des grains. Nous pensons que la taille des grains nanométrique cause l'augmentation de joints de grains ce qui augmente les défauts et peut engendrer l'augmentation du désordre qui réduit par conséquent le gap. Le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Ainsi, une augmentation du désordre est accompagnée par une diminution du gap optique.

La variation du gap optique  $E_g$  en fonction du désordre  $E_U$  est présentée dans la **Fig. IV. 6**.



**Fig. IV. 6 :** Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de la molarité.

### III. 1. c. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de **SnO<sub>2</sub>** sont d'un intérêt considérable pour une éventuelle application. Parmi ces propriétés, on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important.

D'après A. Allag et al [18], le **SnO<sub>2</sub>** présente une conduction de type n. Les valeurs de la conductivité électrique mesurée en fonction de la molarité sont  $57,14 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  à 0.1 mol/l et  $137,96 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  à 0.2 mol/l sachant qu'à 0.5 mol/l les films déposés sont isolants.

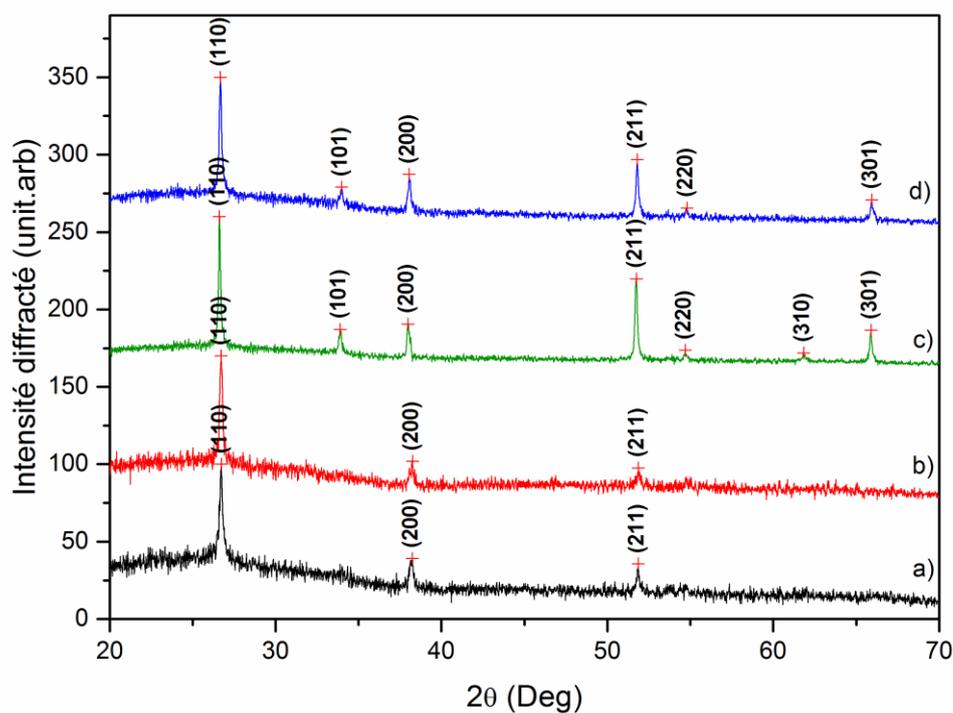
Le dépôt des couches minces de **SnO<sub>2</sub>** de molarité 0,1 mol/l donne les meilleures propriétés optiques et structurales par rapport à d'autres molarités avec une conductivité moyenne de  $57,14 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### III. 2. Influence du temps de dépôt sur les propriétés des couches minces de SnO<sub>2</sub>

Pour étudier l'influence du temps de dépôt sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain, nous avons réalisé une série d'échantillons avec différents temps de dépôt à savoir 4, 7, 10 et 13 minutes.

#### III. 2. a. Propriétés structurales

La caractérisation structurale des films minces de SnO<sub>2</sub> a été faite à partir du même diffractomètre que celui qui a permis d'enregistrer les diffractogrammes présentés Fig.IV.2. La Fig. IV. 7 représente les diagrammes des rayons X des couches minces SnO<sub>2</sub> en fonction des temps de dépôt.



**Fig. IV. 7 :** Spectres de diffraction des rayons X du SnO<sub>2</sub> pour différents temps de dépôt : a) 4 min, b) 7 min, c) 10 min et d) 13 min.

Le diagramme indique que les films sont polycristallins avec une structure quadratique type rutile. Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance associées aux plans (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 0) et (3 0 1) avec différentes intensités. Le nombre de raies observées augmente avec l'augmentation du temps de dépôt jusqu'à la condition de 10 min de dépôt; au-delà, l'intensité décroît indiquant une dégradation de la qualité cristalline.

Pour tous les échantillons, la raie la plus intense est celle relative à l'orientation (110), située à environ 26°.

Les raies (1 0 1), (2 2 0) et (3 0 1) apparaissent à 10 et 13 min et la raie (3 1 0) apparaît uniquement à 10 min.

Pour mieux comprendre les orientations pour lesquelles la croissance est favorisée, on fait appel aux taux de texture  $T_{c(hkl)}$ . L'orientation des cristallites et les directions de croissance préférées peuvent également être déduites des diagrammes de diffraction des rayons X. Ces grandeurs sont quantifiées par le coefficient de texture du plan (hkl) pour toutes les raies, le coefficient de texture est donné par l'expression [19] :

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} (\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)})} \quad (\text{IV. 8})$$

$I_{(hkl)}$  est l'intensité de la réflexion des rayons X mesurée,  $I_0$  est l'intensité notée sur la carte ICDD et N est le nombre de réflexions observé dans le diagramme de diffraction mesuré.

Toutes les valeurs des coefficients de texture  $T_{c(hkl)}$  des couches minces sont présentées en fonction du temps de dépôt dans le **Tableau IV. 4**. Les coefficients de texture  $T_{c(hkl)}$  ont été calculés à partir des données de rayons X en considérant l'équation (IV. 8). Les valeurs de  $T_{c(hkl)}$  sont différentes de 1 ce qui confirme la nature polycristalline des couches minces **SnO<sub>2</sub>**.

**Tableau IV. 4** : Variation du coefficient de texture des films de  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps de dépôt

$T_{c(hkl)}$ Le temp de dépôt	$T_{c(110)}$	$T_{c(101)}$	$T_{c(200)}$	$T_{c(211)}$	$T_{c(220)}$	$T_{c(310)}$	$T_{c(301)}$
04 min	0.86	-	1.60	0.54	-	-	-
07 min	1.35	-	1.26	0.39	-	-	-
10 min	1.22	0.42	1.40	0.56	1.23	1.23	0.94
13 min	1.28	0.39	1.60	0.61	1.14	-	0.98

Pour toutes les conditions considérées, il est clair qu'il n'y a pas une direction préférentielle de croissance des grains, cependant on peut noter que les directions (200) et (110) sont privilégiées par rapport aux autres.

Les variations des paramètres de maille et de la taille des grains en fonction du temps de dépôt sont présentées dans le **Tableau IV. 5**. La comparaison de nos résultats expérimentaux avec la fiche ICDD 41-1445 montre une légère différence par rapport aux paramètres notés dans la fiche, ceci est probablement dû à l'existence de contraintes apparues lors de la formation de la couche. Les valeurs a et c calculées (voir tableau IV.5)) sont proches de celles données dans la fiche ICDD ( $a_0 = b_0 = 4.7382 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3.1871 \text{ \AA}$ ) et celles de la littérature [18, 20].

La taille des cristallites de nos films est déterminée par 2 méthodes : la formule de Scherrer et la méthode de Williamson-Hall.

En utilisant la formule de Scherrer, la variation de la taille des grains varie de 36 nm à 65 nm en fonction du temps de dépôt lorsqu'il évolue de 4 à 10 min indiquant une amélioration de la qualité cristalline du film. Une légère diminution de la taille des grains égale à 54 nm apparaît lorsque le temps de dépôt est de 13 min. les valeurs de taille des grains sont présentées dans le **Tableau IV. 5**.

On peut noter que ces valeurs de tailles de grains notées G sont supérieures à celles trouvées dans la littérature pour des films élaborés par la même technique. Une taille de cristallite

relativement petite d'environ 20 à 45 nm a ainsi été obtenue par Md Sin et al [21] alors que d'autres chercheurs ont observé une diminution de la taille des cristallites allant jusqu'à 7 nm en fonction de la molarité, du débit et du pH de la solution [18, 21-23]. Ces résultats suggèrent que la densité de dislocations est plus faible dans nos films [10, 12, 18].

**Tableau IV. 5** : Valeurs des paramètres de maille, de la taille des cristallites G et de la micro-contrainte  $\varepsilon$  en fonction du temps de dépôt.

t (min)	a (Å)	c (Å)	Scherrer method			Williamson-Hall method (WH)	
			(2 $\theta$ )	$\beta$	G	G (nm)	$\varepsilon$
			(°)	FWHM (°)	(nm)		
<b>04</b>	4.7107	3.2068	26.71	0.24	36	29	$-1.02 \cdot 10^{-3}$
<b>07</b>	4.7121	3.2008	26.71	0.19	47	42	$+1.93 \cdot 10^{-4}$
<b>10</b>	4.7426	3.1839	26.62	0.13	65	55	$+4.86 \cdot 10^{-6}$
<b>13</b>	4.7381	3.1792	26.67	0.16	54	46	$-2.28 \cdot 10^{-4}$

La taille des cristallites a également été déterminée par la méthode de Williamson-Hall en prenant en compte toutes les raies. L'intensité de diffraction est la somme des intensités individuelles de tous les grains de la couche mince et la déformation est causée par les déplacements des atomes par rapport à leurs positions de référence ; on distingue deux formes de déformations :

- (i) les macrocontraintes (macrodéformations) qui résultent des déformations uniformes de compression ou dilatation et qui sont observées lors des déplacements des positions des raies de diffraction [24].
- (ii) Les microdéformations qui sont des variations locales des distances réticulaires d, entre  $d-\Delta d$  et  $d+\Delta d$ , produites par des distorsions cristallines. Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations). On peut quantifier cette distorsion par le paramètre  $\varepsilon$  [24]

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} \quad (\text{IV. 9})$$

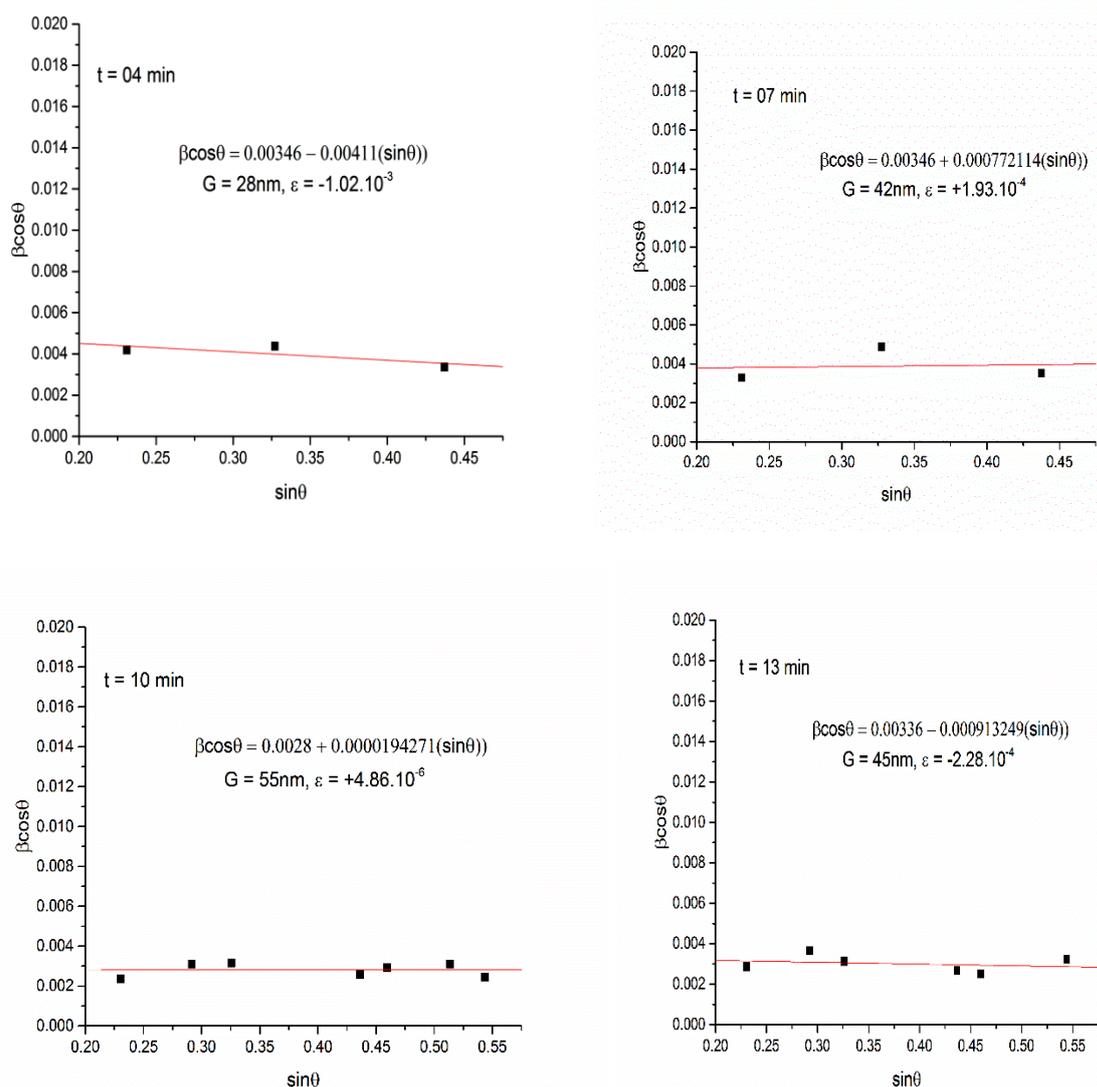
La variable "  $\varepsilon$  " est une valeur moyenne  $\langle \varepsilon \rangle$  des déformations et peut aussi être anisotrope [24].

L'analyse de Williamson-Hall permet également de déterminer la micro-contrainte  $\varepsilon$  [24].

Cela peut être décrit par l'éq. **IV. 10** :

$$B \cos \theta = \frac{\lambda}{G} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (\text{IV. 10})$$

$\beta \cos (\theta)$  est tracé en fonction de  $\sin \theta$  pour tous les films, où  $\varepsilon$  et  $G$  sont calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite ajustée respectivement comme le montre la **Fig. IV. 8**.



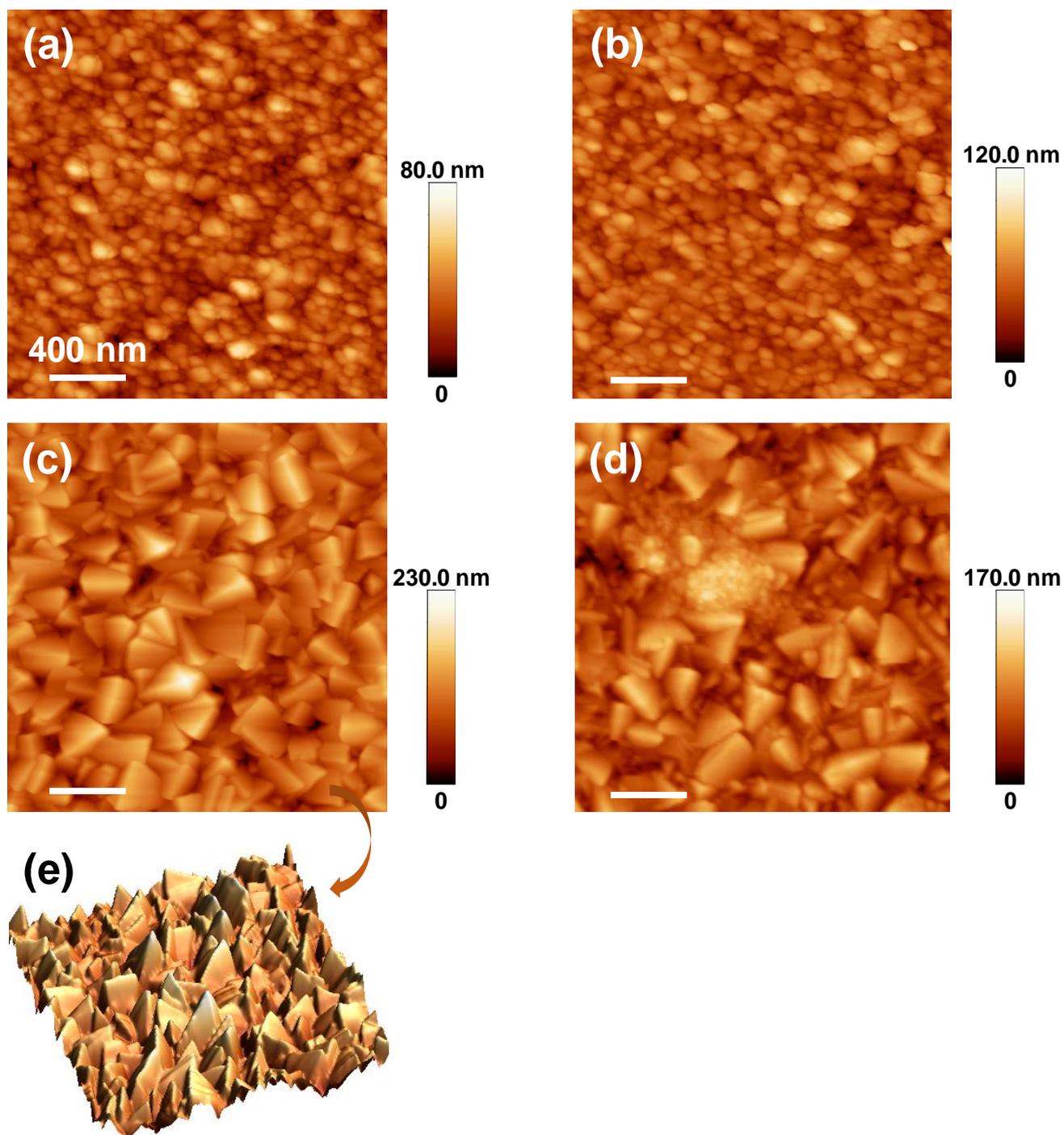
**Fig. IV. 8 :** Analyse par Williamson-Hall de films minces de **SnO<sub>2</sub>** pour différents temps de dépôt

Les valeurs de la taille des cristallites déterminées par la méthode de Williamson-Hall sont proches des valeurs obtenues par la formule de Scherrer.

Comme indiqué dans le **Tableau IV. 5**, nous observons également une micro-contrainte ( $\epsilon$ ) faible pour tous les films élaborés à différents temps de dépôt, principalement à 10 min, où  $\epsilon$  est négligeable ( $4,86 \times 10^{-6}$ ).

## III. 2. b. Propriétés morphologiques

La figure suivante montre la morphologie de surface des films de  $\text{SnO}_2$  déposés pendant des temps de dépôt différents. Ces images ont été réalisées à l'Unité de Catalyse et Chimie Du Solide (UCCS)-site Artois à Lens, (France) par microscopie à force atomique (AFM).



**Fig. IV. 9 :** Images AFM des films de  $\text{SnO}_2$  déposés pendant a) 4 min, b) 7 min, c) 10 min et d) 13 min. Les images ont été enregistrées sur des zones de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . e) Représentation en 3D de la morphologie de surface du film déposé pendant 10 min.

On s'aperçoit que les films déposés pendant 4 et 7 min présentent une structure de type granulaire dense sans fissures (**Fig. IV. 9a et b**), avec des grains dont le diamètre est compris entre 30 et 100 nm et 50 à 140 nm, respectivement. La cristallinité des films s'améliore et la taille des grains croît avec l'augmentation du temps de dépôt, indiquant que les grains dans les films de  $\text{SnO}_2$  sont plus petits à faible temps de dépôt (4 et 7 min). Pour 10 min de dépôt, une nette modification de la forme du grain est observée avec l'existence de grains de formes pyramidales, comme illustré à la **Fig. IV. 9c** (une image AFM en 3 dimensions est présentée dans **Fig. IV. 9e** afin de mieux mettre en évidence une telle structure pyramidale). De plus, la taille de ces structures morphologiques de surface devient très importante, la longueur moyenne étant d'environ 250 à 400 nm.

En augmentant le temps de dépôt jusqu'à 13 min, une légère dégradation de la morphologie de surface est observée. En effet la coexistence de structures morphologiques à la fois granulaires et pyramidales est mise en évidence (voir **Fig. IV. 9d**). Pour ce dernier échantillon, les tailles moyennes des structures granulaires et pyramidales sont d'environ 50 nm et vont de 200 à 300 nm, respectivement. Un tel changement de la forme des grains avait déjà été rencontré par d'autres chercheurs [18, 25, 26].

L'évolution de la taille des grains mesurée par AFM en fonction du temps de dépôt suit une tendance similaire à celle suivie par la taille des cristallites déterminée par DRX (formule de Scherrer et méthode de Williamson-Hall) avec une taille maximale pour un temps de dépôt égal à 10 min, comme indiqué dans la **Fig. IV. 8**.

La rugosité moyenne des films sur une surface balayée de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  est de 9,9, 13,0, 27,7 et 22,1 nm pour 4, 7, 10 et 13 min de dépôt, respectivement. Ces valeurs de rugosité augmentent avec l'augmentation de la taille des grains, mais elles restent assez faibles pour de tels films déposés, confirmant l'homogénéité de leurs surfaces.

Allag et al. et Tischner et al. [18, 27] ont quant à eux montré que leurs films de  $\text{SnO}_2$  présentent une morphologie uniforme mais avec de petites cristallites.

### III. 2. c. Propriétés optiques

L'ellipsométrie spectroscopique (SE) a été utilisée pour la caractérisation optique des couches minces et principalement pour la mesure de leur épaisseur. Le signal mesuré par SE a la forme suivante :

$$I(t) = I_0 + I_S \sin(\delta(t)) + I_C \cos(\delta(t)) \quad (\text{IV. 11})$$

où  $\delta(t)$  est le déphasage du modulateur. Dans notre configuration, les valeurs de  $I_0$ ,  $I_C$  et  $I_S$  sont définies par les angles ellipsométriques ( $\Delta$ ,  $\Psi$ ) avec les relations suivantes :

$$I_0 = 1, I_S = \sin 2\Psi \sin \Delta, I_C = \sin 2\Psi \cos \Delta \quad (\text{IV. 12})$$

Ces angles ellipsométriques  $\Delta$  et  $\Psi$  sont liés aux coefficients de réflexion complexes  $R$  de la lumière polarisée ( $R_p$  et  $R_s$  pour respectivement une polarisation parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence) par la relation suivante :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{IV. 13})$$

Pour chaque échantillon, le spectre mesuré est analysé à partir d'un modèle en fonction de la structure de l'échantillon. Les paramètres inconnus (les épaisseurs dans notre cas) ont été déterminés en trouvant le minimum global d'une fonction de mérite  $\chi^2$  (algorithme de Levenberg-Marquardt) qui compare les angles ellipsométriques calculés par le modèle avec les angles obtenus dans les mesures :

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\Psi_{th} - \Psi_{exp})_i^2}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} + \frac{(\Delta_{th} - \Delta_{exp})_i^2}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right] \quad (\text{IV. 14})$$

où  $n$  est le nombre de paires  $\Delta$  et  $\Psi$  mesurées, et  $\sigma_{\Psi,i}^{exp}$  et  $\sigma_{\Delta,i}^{exp}$  sont les écarts types.

Toutes les étapes de calcul ont été effectuées à l'aide du logiciel Delta-Psi Horiba (Horiba Scientific).

Les fonctions optiques du substrat en verre (c'est-à-dire le modèle Forouhi et Bloomer [28]) et les films minces **SnO<sub>2</sub>** (c'est-à-dire le modèle Lorenz) ont été récupérées dans la base de données du logiciel Delta-Psi Horiba (Horiba Scientific).

Les fonctions optiques du substrat (lame de verre) et des couches minces de **SnO<sub>2</sub>** ont été trouvées dans la base de données du logiciel Delta-Psi Horiba (Horiba Scientific). Un oscillateur Lorentz classique (Eq. IV. 13) a été utilisé pour représenter la fonction optique de **SnO<sub>2</sub>** et le nouveau modèle amorphe (équations IV.15 à IV.20) a été utilisé pour représenter les propriétés optiques de la lame de verre :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} \quad (\text{IV. 15})$$

$$n(\omega) = n_{\infty} + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (\text{IV. 16})$$

$$k(\omega) = \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad \text{pour} \quad \omega > \omega_g \quad (\text{IV. 17})$$

$$\text{et} \quad k(\omega) = 0 \quad \text{pour} \quad \omega \leq \omega_g \quad (\text{IV. 18})$$

où :

$$B = \frac{f_j}{\Gamma_j} (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2) \quad (\text{IV. 19})$$

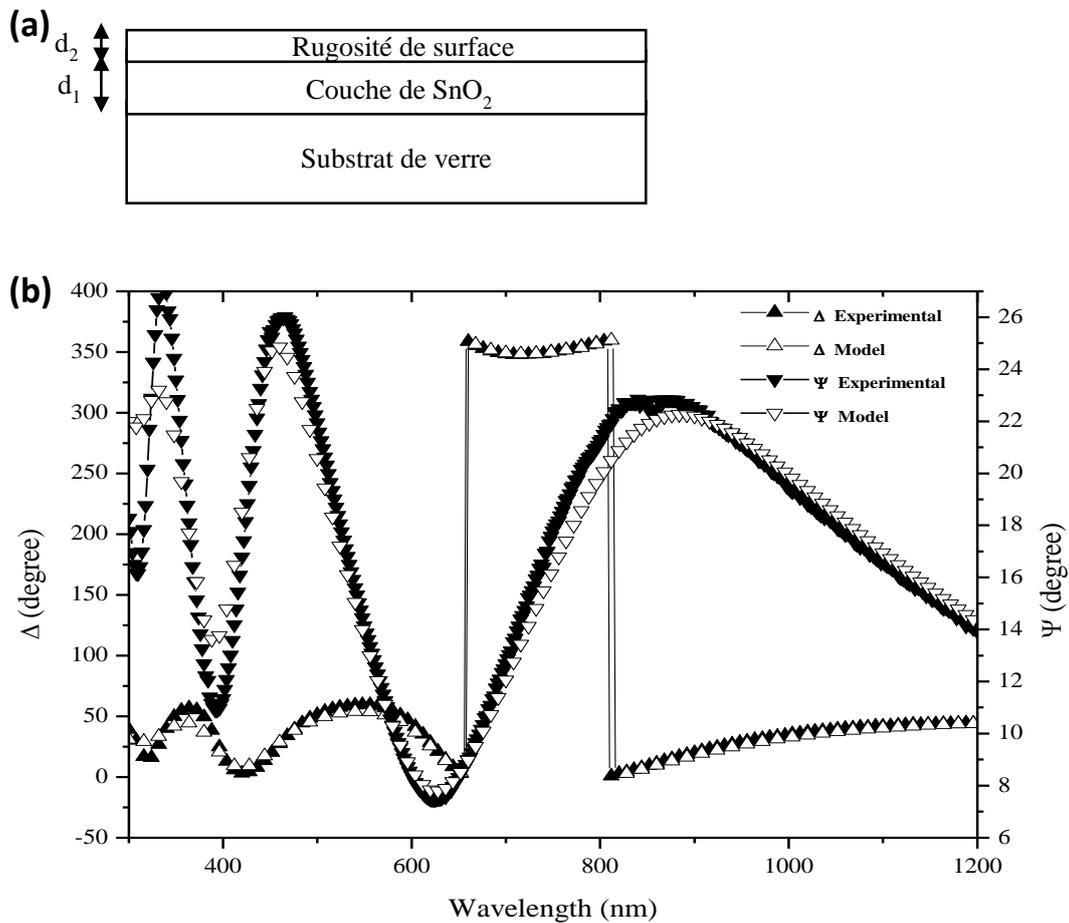
$$C = 2f_j\Gamma_j(\omega_j - \omega_g) \quad (\text{IV. 20})$$

avec  $\varepsilon_{\infty}$  et  $\varepsilon_s$  les constantes diélectriques haute fréquence et basse fréquence, respectivement;  $\omega_i$  la fréquence de résonance de l'oscillateur;  $\Gamma_0$  la fréquence d'amortissement;  $n_{\infty}$  l'indice de réfraction à haute fréquence, ;  $\omega_g$  la bande d'énergie interdite ;  $\Gamma_j$  le facteur d'élargissement du pic d'absorption ;  $\omega_j$  la position du pic d'absorption et  $f_j$  un paramètre lié à la force du pic du coefficient d'extinction.

Ces fonctions optiques ont été insérées dans un modèle constitué de 3 couches afin de modéliser les spectres ellipsométriques obtenus sur tous les échantillons: ces 3 couches correspondent à un substrat de verre semi-infini recouvert d'une couche dense de **SnO<sub>2</sub>** et d'une couche de rugosité pouvant être représentée comme une couche dense de **SnO<sub>2</sub>** avec des trous remplis d'air (voir **Fig. IV. 10a**). Nous avons utilisé l'approximation du milieu effectif de Bruggeman [29] pour modéliser cette dernière couche.

Les données ellipsométriques mesurées et leur adaptation au modèle pour SnO<sub>2</sub> (10 min) sont représentées à la **Fig. IV. 10b**. Les paramètres optiques obtenus de SnO<sub>2</sub> (10 min) sont rapportés dans le **Tableau IV. 6** avec les autres valeurs de la référence [30]. Nous avons utilisé ces paramètres pour tracer l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) du matériau en fonction de l'énergie (voir **Fig. IV. 11**). L'indice de réfraction atteint un maximum de 2,2 dans

l'UV, qui diminue pour atteindre une valeur constante de  $\sim 2,0$  dans le proche infrarouge. Le coefficient d'extinction est corrélé au coefficient d'absorption  $\alpha$  décrit à la Fig. IV. 13.

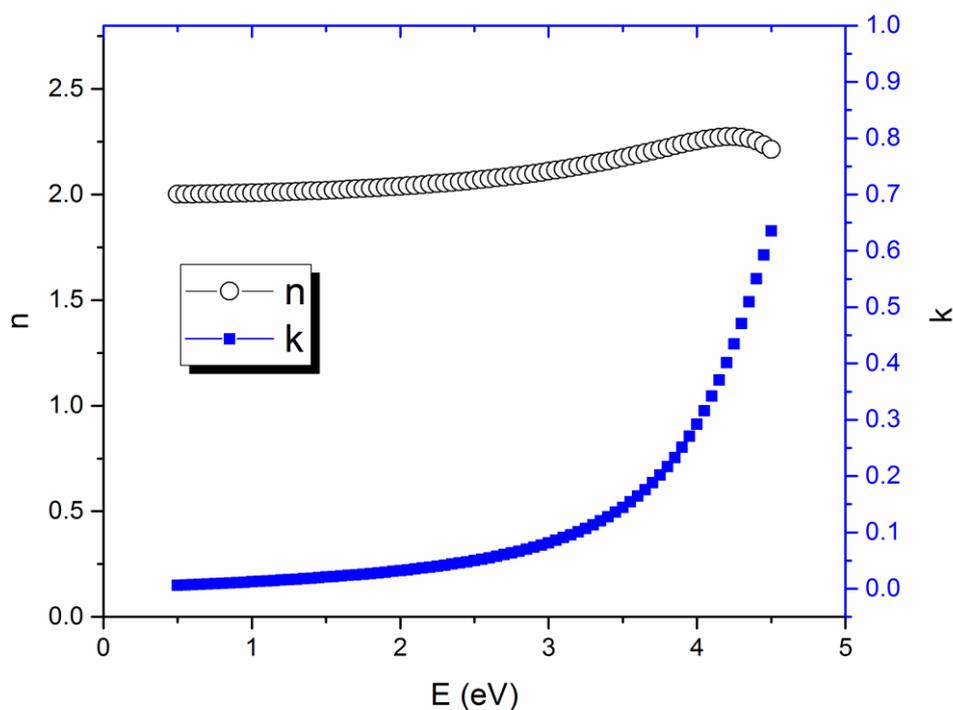


**Fig. IV. 10 :** (a) Modèle à trois couches pour les échantillons de **SnO<sub>2</sub>** pris en compte pour les mesures d'ellipsométrie spectroscopiques. (b) Exemple de spectres ellipsométriques avec les angles ellipsométriques  $\Delta$  et  $\Psi$ , obtenus en fonction de la longueur d'onde du photon, pour la mesure et le modèle concernant l'échantillon **SnO<sub>2</sub>** élaboré durant 10 minutes.

**Tableau IV. 6 :** Les paramètres de la fonction optique de **SnO<sub>2</sub>**

Coefficients optiques	Valeurs	Valeurs de la référence [30]
$n_{\infty}$	1.776	1.923
$\epsilon_{\infty}$	3.156	3.70
$\epsilon_s$	3.995	3.738
$\omega_t$	4.786 eV	3.386 eV
$\Gamma_0$	1.236 eV	0.5064 eV

Les valeurs d'épaisseurs ont été déterminées après l'étape de modélisation, on peut noter l'augmentation de l'épaisseur du film avec le temps de dépôt. Les valeurs d'épaisseur varient entre 150 et 350 nm. Elles sont égales à 150, 241, 264, 350 nm pour les films déposés durant 4 min. 7 min., 10 min. et 13 min. respectivement

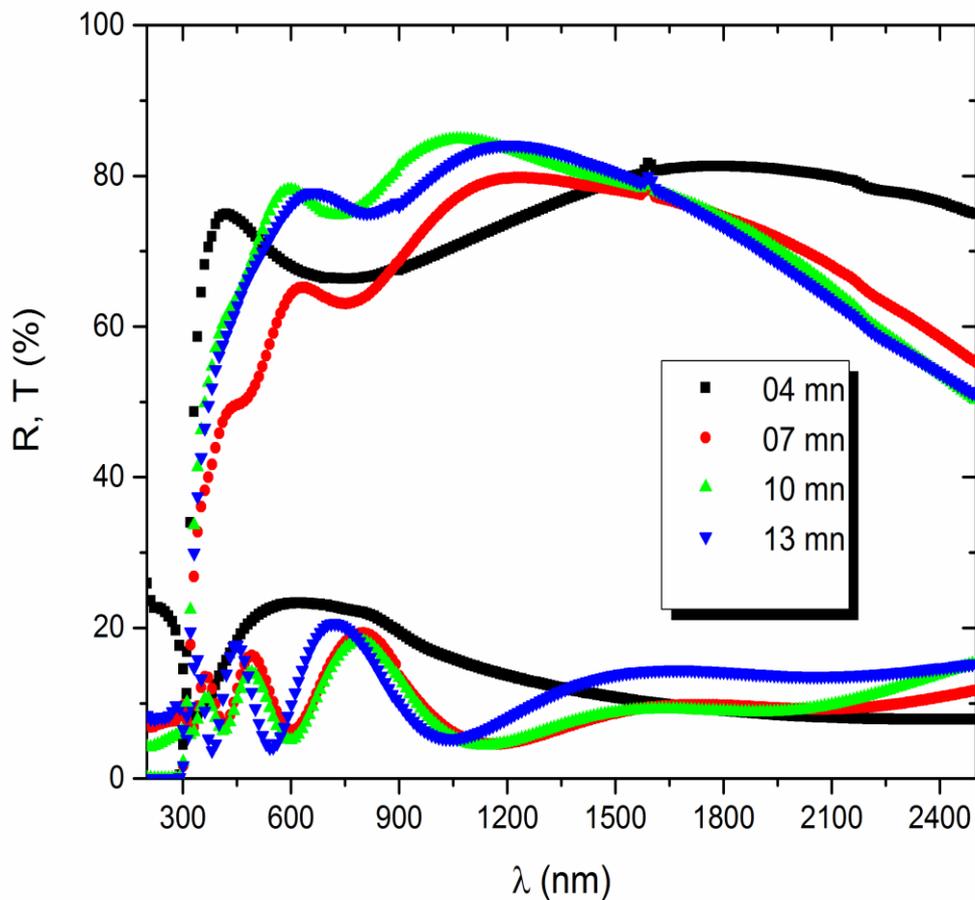


**Fig. IV. 11:** Variation de l'indice de réfraction complexe de la couche mince de **SnO<sub>2</sub>** déposée pendant 10 minutes.

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 dispositifs opto-électroniques.

La **Fig. IV. 12** regroupe les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 2500 nm, des films élaborés avec les différents temps de dépôt. Les spectres présentent trois régions avec des caractéristiques différentes. La première région, qui correspond au domaine du visible, montre que les couches ont une transparence moyenne autour de 80%. La transmittance moyenne augmente légèrement avec l'augmentation du temps de dépôt et diminue ensuite à 13 min. La deuxième région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$  nm). Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La troisième région se situe dans le domaine proche infrarouge. On note une dégradation de la transmittance pour tous les films déposés, ceci peut être relié à une amélioration de l'absorption par les charges libres, ce qui peut être aussi une indication de l'état conducteur des échantillons.

Peu de chercheurs ont rapporté les mêmes valeurs avec des conditions expérimentales similaires à celles utilisées dans ce travail [**18, 22, 31**].



**Fig. IV. 12** : Spectre de transmittance optique et réflectance des films de  $\text{SnO}_2$

Les franges d'interférence qui apparaissent clairement dans les courbes de réflectance pour le film déposé pendant 13 min peuvent être expliquées par l'augmentation de l'épaisseur.

Les valeurs de la bande interdite ( $E_g$ ) sont déterminées en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  et en considérant l'interception de la tangente de la partie linéaire avec l'axe des énergies (**Fig. IV. 13**).

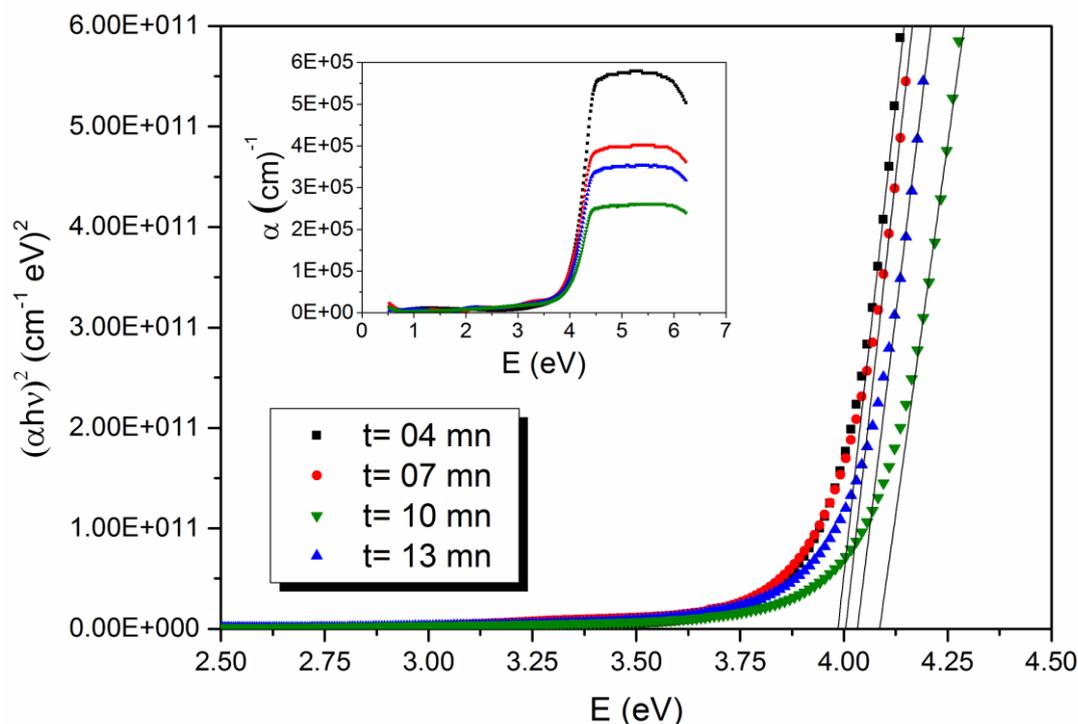


Fig. IV. 13 : Spectre du gap optique des films de  $\text{SnO}_2$ .

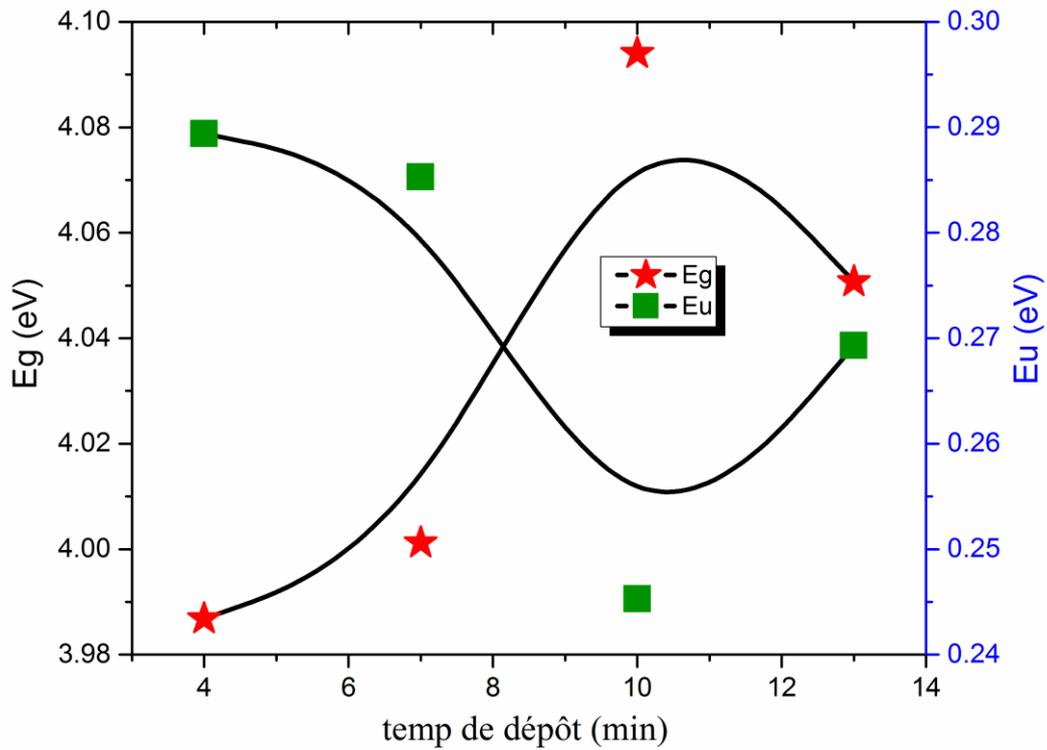
La largeur de la bande interdite des films minces de  $\text{SnO}_2$  varie de 3,98 à 4,09 eV. Nous pouvons observer que  $E_g$  augmente entre 4 et 10 min, puis diminue lorsque le temps de dépôt est de 13 minutes. D'après la littérature, les bandes interdites mesurées et rapportées par Khelifi et al. [22] sont dans la gamme de 3,72 à 3,83 eV. Allag et al. [18] ont rapporté des valeurs comprises entre 3,84 et 4,09 eV et Sukriti et al. [23] ont obtenu des valeurs comprises entre 3,76 et 3,98 eV. Ainsi, nous pouvons remarquer que nos résultats sont en accord avec ces travaux.

La diminution de la largeur de bande interdite avec l'augmentation du temps de dépôt peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité, de l'état de surface et l'augmentation de la taille des grains.

Il y a une possibilité d'apparition de défauts structuraux dans les films en raison de leurs conditions de préparation; cela pourrait donner lieu à des états localisés près de la bande de conduction dans la bande interdite. Ces états peuvent fusionner avec la bande de conduction avec l'augmentation du temps de dépôt, ce qui entraîne la réduction de  $E_g$ . Aussi, l'effet de l'élargissement de  $E_g$  peut se relier à la diminution de la largeur de queue de bande.

Aussi il a été observé qu’une augmentation de l’épaisseur réduit la valeur de  $E_g$ , cela est dû aux niveaux d’impuretés créés par les lacunes d’oxygène lors de la croissance de la couche mince [12].

La variation de la bande interdite avec la queue d’Urbach est présentée dans La **Fig. IV. 14** et montre clairement que  $E_g$  et  $E_U$  sont inversement corrélés.



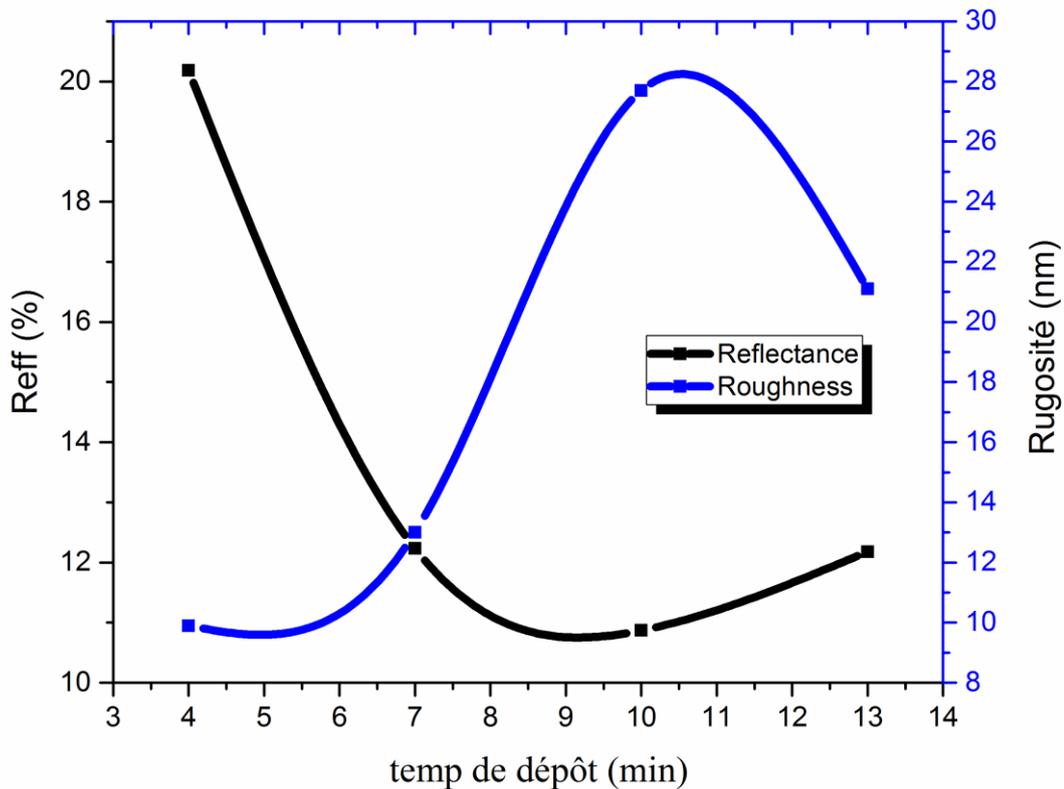
**Fig. IV. 14** : Variation de l’énergie d’Urbach et de la bande interdite en fonction du temps de dépôt.

Pour étudier l’influence du temps de dépôt et de la rugosité sur le facteur de réflexion optique  $R(\lambda)$ , nous avons calculé la réflectivité effective  $R_{eff}$  en utilisant l’équation suivante: [3]

$$R_{eff} = \frac{\int_{300nm}^{1200nm} I_{AM1.5G}(\lambda) \times R(\lambda) d\lambda}{\int_{300nm}^{1200nm} I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda} \tag{IV. 21}$$

où  $R(\lambda)$  est la réflectivité mesurée et  $I_{AM1.5}$  représente le flux de photons du spectre solaire  $A_{M1.5G}$ ,

A partir de la **Fig. IV. 15**, on peut conclure que la réflectance effective est inversement proportionnelle à la rugosité. De plus, une valeur minimale est atteinte pour l'échantillon **SnO<sub>2</sub>** élaboré durant 10 min.



**Fig. IV. 15** : Variation de la réflectance pondérée et de la rugosité en fonction du temps de dépôt.

Le **tableau IV. 7** récapitule les variations de l'énergie de la bande interdite, de la taille des cristallites, de la rugosité et de l'énergie d'Urbach pour les différents temps de dépôt. Comme on peut le conclure à travers les mesures de diffraction des rayons X et l'AFM, la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du temps de dépôt de 4 à 10 min. Ces résultats expliquent la faible augmentation de la rugosité et indique la meilleure qualité des films obtenus pour une durée de dépôt égale à 10 min malgré la présence de rugosité.

**Tableau IV. 7** : Données reliant la taille des grains, la morphologie et les propriétés optiques des films de  $\text{SnO}_2$  pour différents temps de dépôt.

Le temps de dépôt (mn)	$E_g$ (eV)	La rugosité (nm)	L'énergie d'Urbach (eV)	La taille des grains (nm)
<b>04</b>	3.98	9.9	0.2894	29-36
<b>07</b>	4.00	13	0.2853	42-47
<b>10</b>	4.09	27.7	0.2453	55-65
<b>13</b>	4.05	21.1	0.2693	46-54

### III. 2. d. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films minces dépendent de divers paramètres de croissance tels que la composition, l'épaisseur, la nature du substrat et la température [32]. Les propriétés électriques des films  $\text{SnO}_2$  ont été étudiées par effet Hall. Les concentrations de porteurs, Le coefficient de Hall, la conductivité et la résistance carrée des films sont donnés dans le **Tableau IV. 8**. Selon les résultats obtenus, tous les échantillons ont une conduction de type n. La conductivité augmente avec l'augmentation du temps de dépôt à partir de  $32,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour  $t = 4$  min jusqu'à  $127 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour  $t = 10$  min en raison de l'état de surface. Pour une concentration similaire de  $0,1 \text{ mol/L}$ , A. Allag et al. [18] ont obtenu des valeurs de conductivité inférieure à  $51,94 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . En outre, suite à cette comparaison avec de nombreux autres travaux [11, 22, 33] on peut facilement constater que cette conductivité de  $\text{SnO}_2$  pour  $t = 10$  min est parmi les plus élevés. Cependant, une faible dégradation de la conductivité est observée à 13 min, cela peut être dû à la dégradation de morphologie de surface et la diminution de la taille des grains précédemment montrée dans les images AFM et les résultats DRX. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs de  $E_U$  puisque la résistivité dépend du désordre dans le matériau.

La variation de la résistivité est attribuée à la variation de la concentration des porteurs et / ou la mobilité. Ces paramètres sont directement liés à la structure du film. Les grains des couches  $\text{SnO}_2$  sont relativement répartis sur la surface et leurs croissance se fait le long du plan dense de la structure rutile, ce qui provoque une densité minimum de porteurs et/ou une augmentation des pièges à électrons avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Les valeurs de résistivité sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs [30, 31].

**Tableau IV. 8** : Les propriétés électriques en fonction du temps de dépôt.

Le temps de dépôt	La conductivité ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	La concentration des porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Le coefficient de Hall ( $\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ )	La résistance carrée $R_{sh}(\Omega \cdot \text{sq}^{-1})$
04 min	$3.23 \cdot 10^{+1}$	$-1.29 \cdot 10^{+20}$	$-4.80 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{+3}$
07 min	$5.87 \cdot 10^{+1}$	$-1.69 \cdot 10^{+20}$	$-3.67 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{+3}$
10 min	$1.27 \cdot 10^{+2}$	$-2.63 \cdot 10^{+20}$	$-2.36 \cdot 10^{-2}$	$4.50 \cdot 10^{+2}$
13 min	$7.30 \cdot 10^{+1}$	$-1.21 \cdot 10^{+20}$	$-5.12 \cdot 10^{-2}$	$6.84 \cdot 10^{+2}$

### III. 2. e. Performances opto-électriques

Habituellement, le choix d'un bon TCO pour une application spécifique implique l'utilisation de fonctions de mérite qui concerne l'optique (la transparence) et la conductivité électrique (ou résistivité) du matériau.

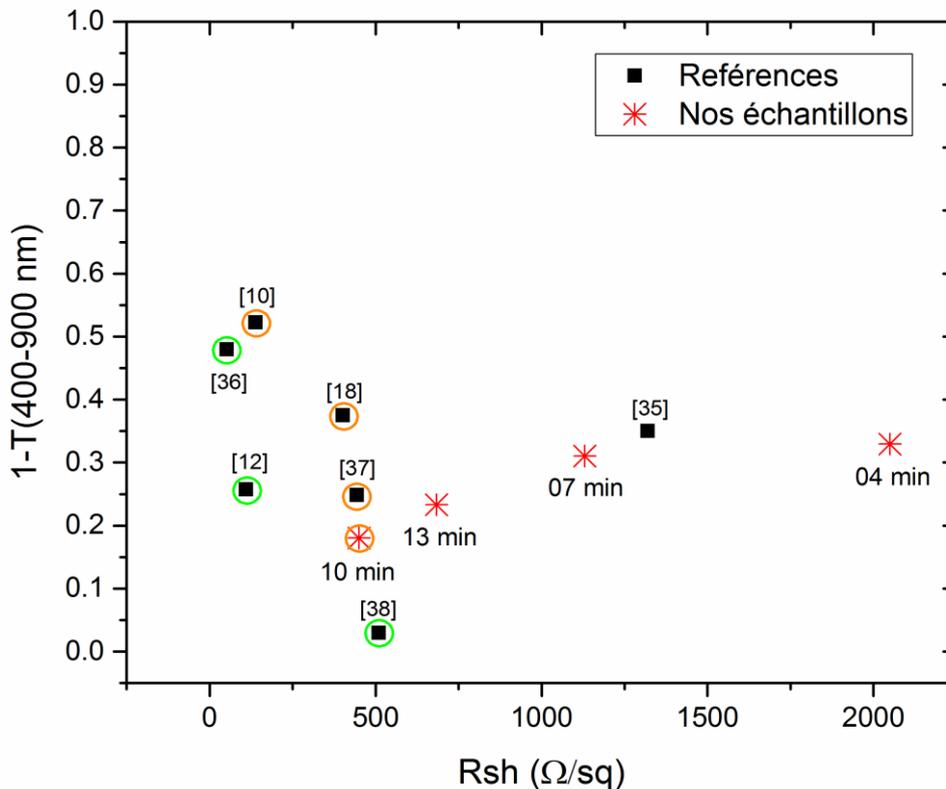
Le facteur de mérite était calculé pour nos quatre échantillons à savoir (4, 7, 10 et 13 min) en utilisant l'équation (I. 8), les résultats étaient comparés avec quelques facteurs de mérite déterminés par d'autres chercheurs pour  $\text{SnO}_2$  fabriqué par la même technique, Nous pouvons constater que la majorité ont obtenu un facteur de mérite faible. Les valeurs sont données dans le **Tableau IV. 9** :

Les fonctions de mérite peuvent souffrir de certaines difficultés mathématiques et des limitations physiques telles qu'être non-bijective, empirique, ... etc. [34]. Nous avons donc suivi la même idée de R. Miloua et al [34] et construit un diagramme 2D composé de deux caractéristiques d'un TCO : La perte optique défini par  $1 - T$  dans la gamme (400 – 900 nm) et la résistance carrée  $R_{sh} = \rho/d$ , où  $\rho$  est la résistivité et  $d$  est l'épaisseur de la couche. En effet, un bon matériau TCO doit présenter en même temps une faible perte optique et une faible résistance carré.

**Tableau IV. 9 :** Facteurs de mérite  $Q_H$  de nos échantillons et les échantillons de littérature.

	Nos échantillons				Résultats de la littérature		
	04 min	07 min	10 min	13 min	[35]	[36]	[37]
Facteur de mérite $Q(\Omega)^{-1}$	$7.35 \cdot 10^{-6}$	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$3.05 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$3.31 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-4}$

Pour faire une comparaison correcte, nous avons calculé  $1 - T$  et  $R_{sh}$  pour nos échantillons de  $\text{SnO}_2$  et les résultats sont illustrés à la **Fig. IV. 16**.



**Fig. IV. 16 :** Représentation du front de Pareto de nos films  $\text{SnO}_2$  élaborés pour différent temps de dépôt et comparaison avec résultats de la littérature.

Nous avons également inclus d'autres valeurs expérimentales provenant de sept références différentes (voir **Tableau IV. 10**).

Comme prévu, le  $\text{SnO}_2$  (10 min) a dépassé tous nos échantillons (à savoir 04, 07 et 13 min) en termes de perte optique et de résistance de Shunt. En outre, l'échantillon pourrait dominer six

expériences fonctionnent en termes de perte optique [10, 12, 18, 35–37]), et deux en termes de résistance de couche [35, 38]. Le sous-ensemble indiqué en vert (les cercles), c'est-à-dire les références [12, 36, 38] constituent le "front de Pareto" ou "ensemble de Pareto", il contient des points qui ne sont dominés par aucun des autres points.

**Tableau IV. 10** : Transmittance et résistance de Shunt des films minces de  $\text{SnO}_2$  issues de notre travail et de la littérature.

		T (%) (400-900 nm)	$R_{sh}$ ( $\Omega/sq$ )
<b>Valeurs trouvées dans ce travail</b>	04 min	67	2500
	07 min	69	1130
	10 min	82	450
	13 min	77	684
<b>Résultats issus de la littérature</b>	[10]	48	138
	[12]	74	109.81
	[17]	62	401.8
	[35]	65	1320
	[36]	52	51.26
	[37]	75	443.8
	[38]	97	509

Un deuxième sous-ensemble indiqué par des cercles de couleur orange peut être déterminé si nous éliminons le premier front de Pareto. Notre meilleur échantillon ( $\text{SnO}_2$  relatif à 10 min) appartient à cet ensemble sous-optimal.

#### IV. Elaboration et caractérisation de couches minces ZnSnO<sub>3</sub>

Les matériaux TCO binaires tels que ZnO ont été déjà obtenu avec succès par spray pyrolyse au niveau de notre laboratoire [39, 40], les propriétés structurales, morphologiques et optiques de cet oxyde ont été largement étudiées par les auteurs de ces travaux, ce qui nous a mené à explorer directement les propriétés du matériau ternaire composé du système (Zn-Sn-O). Par rapport aux formes binaires de ce système, le matériau ternaire ZnSnO<sub>3</sub> présente des propriétés physicochimiques particulières. C'est un matériau multifonctionnel grâce à ses propriétés, en effet il est reconnu d'être ferroélectrique, piézoélectrique, ayant un fort travail de sortie (5.3 eV), un large gap optique (~ 4 eV), une bonne réactivité avec les gaz réducteurs (CO, H<sub>2</sub>,...) ...etc.

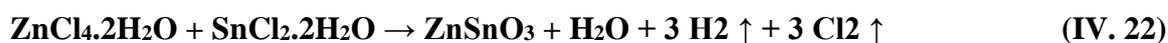
La phase ZnSnO<sub>3</sub> reste peu étudiée et les données structurales sur cette phase semblent être ambiguës. L'objectif de cette partie de l'étude est de définir les propriétés structurales et optiques de couches minces ZnSnO<sub>3</sub> élaborées par spray pyrolyse.

Des travaux expérimentaux sur ZnSnO<sub>3</sub> en couches minces ont montré que cette phase peut être obtenue avec différentes symétries: cubique [41], rhomboédrique [42] et orthorhombique [43], les auteurs de ces travaux ont fait référence aux cartes ICCD n° 110274, n° 52-1381 et n° 28-1486, respectivement.

##### IV.1. Préparation des solutions

Des couches minces de ZnSnO<sub>3</sub> ont été préparées à partir d'une solution aqueuse 0,1 M de chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) et chlorure stannique (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O). La solution a été pulvérisée sur les substrats en verre chauffés à 350 °C. Divers paramètres tels que la distance sprayeur-substrats, le temps de dépôt, le débit de la solution, la température de dépôt et la concentration de la solution ont été contrôlés et optimisés pour obtenir des films minces de bonne qualité. La concentration et le rapport volumique des deux précurseurs sont maintenus fixes à 0,1 M et 30:70 respectivement.

La réaction possible pour la formation du ZnSnO<sub>3</sub> peut être donnée comme suit :



Afin d'améliorer la microstructure et la cristallisation et par conséquent les propriétés physicochimiques des couches minces, les échantillons préparés ont été recuits à l'air à 400 °C pendant 1 heure et 4 heures.

#### IV.2. Caractérisation structurale

La structure cristalline des couches élaborées sans et avec recuit est caractérisée par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre (Bruker D2 PHASER), les diagrammes enregistrés sont présentés dans la **Fig. IV. 17**.

Les films obtenus avant recuit ont une faible cristallinité, les pics larges sont une indication de la faible taille des grains

Les raies ont été indexées en comparant les positions  $2\theta$  mesurées à celles de la carte n° 28-1486, cependant cette carte est de faible qualité et les plans (hkl) ne sont pas indiqués. Ainsi le recours aux résultats obtenus par d'autres auteurs sur la phase **ZnSnO<sub>3</sub>** est le seul moyen pour identifier complètement la phase. Suivant la littérature [43-45], la phase obtenue est de symétrie orthorhombique.

Les paramètres de maille sont calculés en utilisant la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV. 23})$$

où  $d_{hkl}$  est la distance irréticulaire calculée par le biais de la loi de Bragg (**Eq. IV. 1**)

Les valeurs des paramètres de maille sont :  $a = 3.654 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.815 \text{ \AA}$  et  $c = 14.259 \text{ \AA}$ ,

Après un recuit pendant 1h une amélioration peut être observée avec apparition de nouveaux pics aux angles 37.96 °, 54.7 ° et 65.06°, ces pics correspondent toujours à la phase ZnSnO<sub>3</sub> de la même carte n° 28-1486, cependant les nouveaux pics observés à 31.8 ° et 58.09 ° n'appartiennent pas à cette phase et on les retrouve pas dans les autres cartes relatives aux différentes symétries de ZnSnO<sub>3</sub> ou aux phases ZnO. Les positions de ces pics sont en bon accord avec la carte ICDD n° 16-0737 et aux résultats relatifs à **Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** trouvés par d'autres auteurs [46], comme première approche on peut penser à une mixture de phase (ZnSnO<sub>3</sub> + Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) mais la faible intensité des deux pics peut être une indication de la présence d'une faible quantité de Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de taille nanométrique à la surface du ZnSnO<sub>3</sub> qui reste une phase dominante.

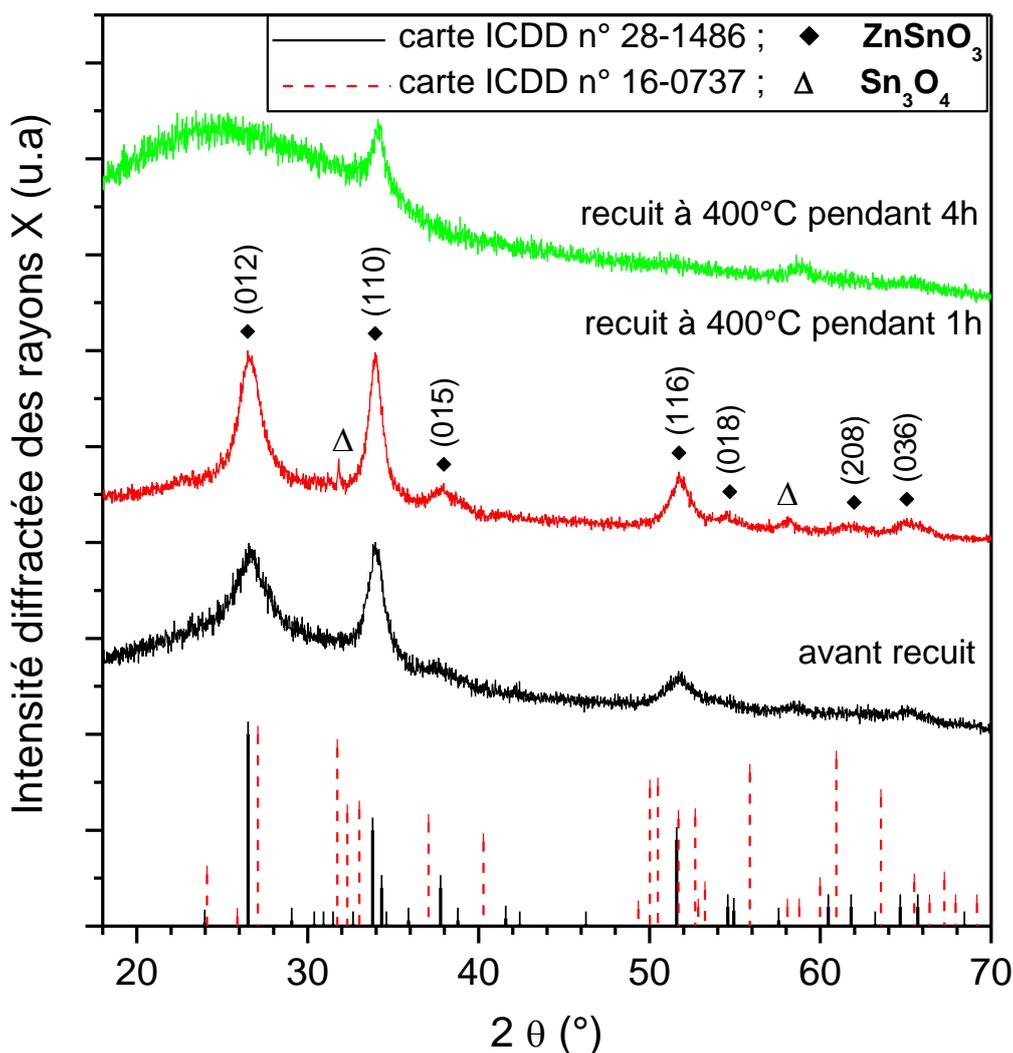


Fig. IV. 17 : Diagrammes de diffraction des rayons X du  $\text{ZnSnO}_3$  avant et après recuit thermique.

Les couches minces ayant subi un recuit thermique pendant 4h présentent une mauvaise qualité cristalline, ce qui peut être expliqué par une tendance à un changement de phase ; rappelons que  $\text{ZnSnO}_3$  est considérée comme métastable et une transition vers la phase  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  a été obtenue par d'autres auteurs à haute température (au-delà de 750 °C), [47].

La taille des cristallites  $G$  et les microcontraintes  $\varepsilon$  donnent des informations sur la qualité cristalline des couches minces, La valeur de "G" des films  $\text{ZnSnO}_3$  avant et après recuit thermique est déterminée grâce à la loi de Scherrer (Eq. IV. 3) en utilisant le pic le plus intense (110).

Il est possible d'évaluer les micro-contraintes caractérisés par le paramètre  $\varepsilon$ , par le biais de la formule suivante :

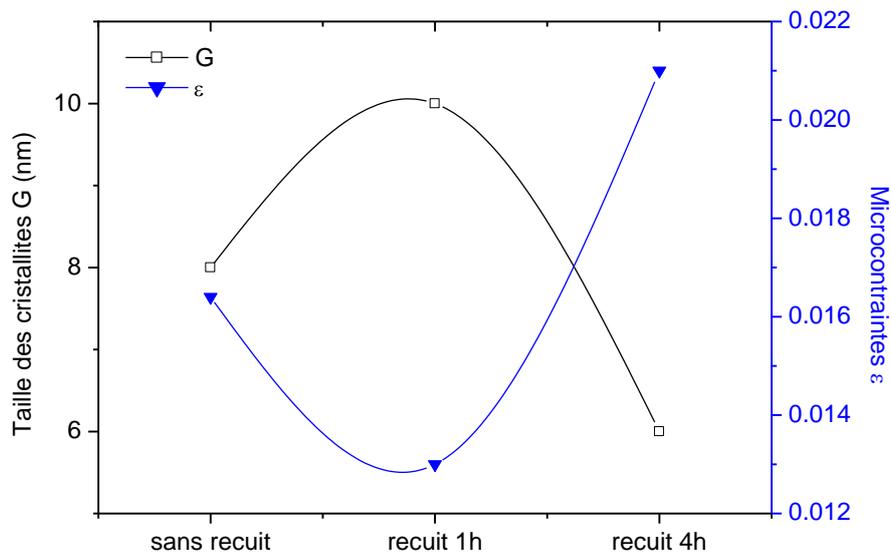
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \text{tg}\theta} \quad (\text{IV. 24})$$

Où  $\beta$  représente la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense

La variation de la taille des cristallites  $G$  et du paramètre  $\varepsilon$  est montrée dans la **Fig. IV. 18**. La valeur élevée de  $\varepsilon$  observée après un recuit de 4h est une indication du faible niveau de cristallisation de la couche mince obtenue.

La taille des cristallites augmente de 8 à 10 nm après un recuit thermique à 400 ° C pendant 1 h et diminue ensuite pour atteindre 6 nm après recuit thermique à la même température pendant 4 h.

Ces valeurs sont proches de celles données par d'autres auteurs, En effet, L. A. Patil et al. [48] ont estimé la taille des cristallites à 20 nm pour des couches  $\text{ZnSnO}_3$  fabriquées par la technique Spray pyrolyse et R. Singh et al. [49] ont réussi à réaliser des nanoparticules de  $\text{ZnSnO}_3$  de taille moyenne de 6 nm.



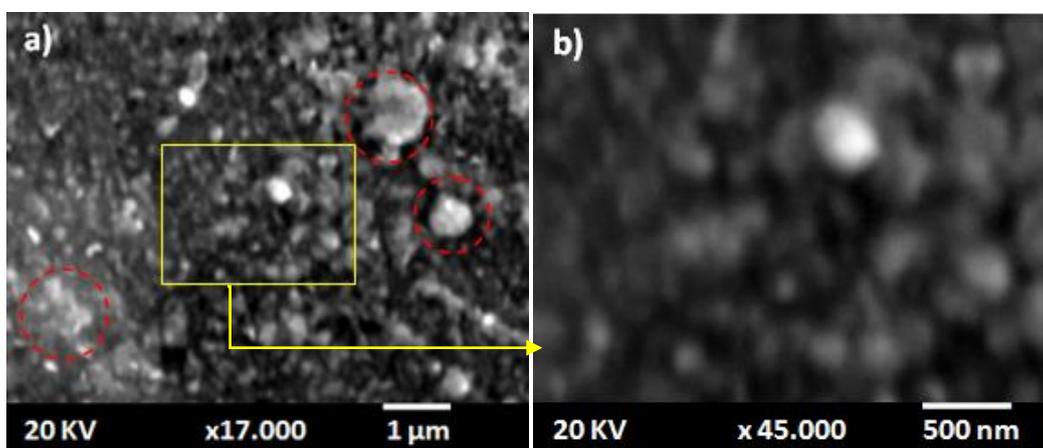
**Fig. IV. 18** : Variation de la taille des cristallites et de la microdéformation en fonction du temps de recuit thermique.

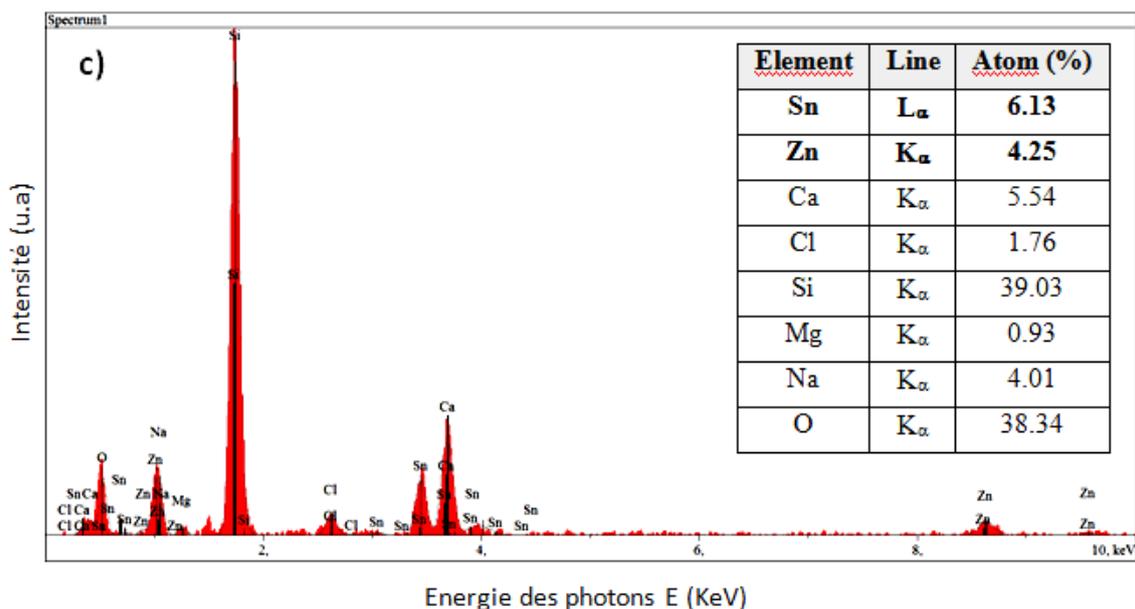
### IV.3. Propriétés morphologiques et composition chimique :

La morphologie des couches minces avant et après recuit thermique a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la composition chimique déterminée par la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée à la technique MEB, l'équipement utilisé est de marque JEOL modèle JSM-5800, équipé d'un détecteur à rayons X à dispersion d'énergie.

#### a. Caractérisation de l'échantillon sans recuit thermique

La **Fig. IV.19 .a** représente la morphologie de surface de l'échantillon  $\text{ZnSnO}_3$  avant recuit thermique. Une distribution non uniforme des particules est observée, dans certaines régions des NPs de très faible taille s'agglomèrent (régions indiquées par les cercles rouges) et dans d'autres régions on peut distinguer des particules de forme sphérique (**Fig. IV. 19. b**) après un fort grossissement de la région indiquée par le rectangle jaune), des formes semblables ont été observées par L.A. Patil et al. [48] pour des couches minces  $\text{ZnSnO}_3$  fabriquées par la même technique.



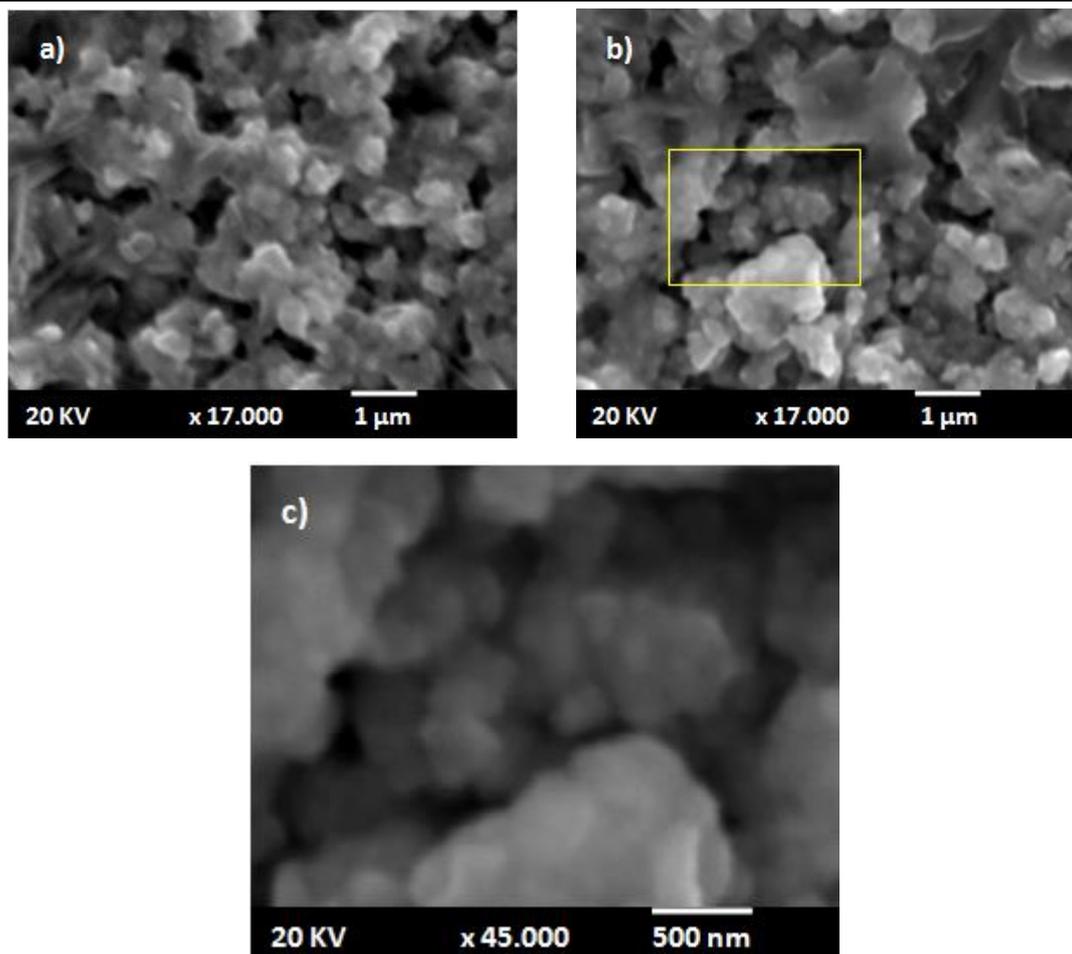


**Fig.IV.19** : Images MEB et spectre EDS de la couche mince  $\text{ZnSnO}_3$  élaborée à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sans recuit thermique : a) image faible grossissement (x17.000) et b) image fort grossissement (x 45.000) et c) spectre EDS.

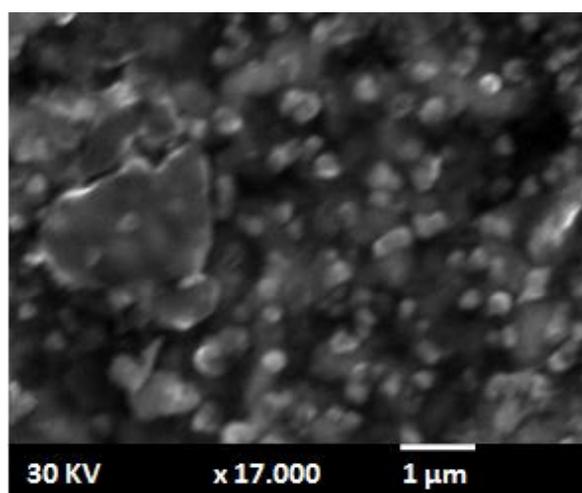
Comme prévu, le spectre EDS de la **Fig. IV.9.c** montre la présence des pics attribués aux éléments zinc, étain et l'oxygène en plus des éléments du substrat tels que le Silicium (Si), le Calcium(Ca), le Sodium (Na) et le Magnésium (Mg) on observe aussi des traces de Chlore (Cl) qui provient probablement des réactions incomplètes lors de la pyrolyse. Le rapport atomique Sn/Zn est de l'ordre de 1.4 ce qui veut dire une faible déviation de la stœchiométrie du  $\text{ZnSnO}_3$ , ce résultat est conforme à celui trouvé dans la caractérisation structurale par diffraction des rayons X.

#### b. Effet du recuit thermique

Les figures (IV.20) et (IV.21) représentent les morphologies de surface de l'échantillon  $\text{ZnSnO}_3$  ayant subi un recuit thermique à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h et 4h, respectivement.



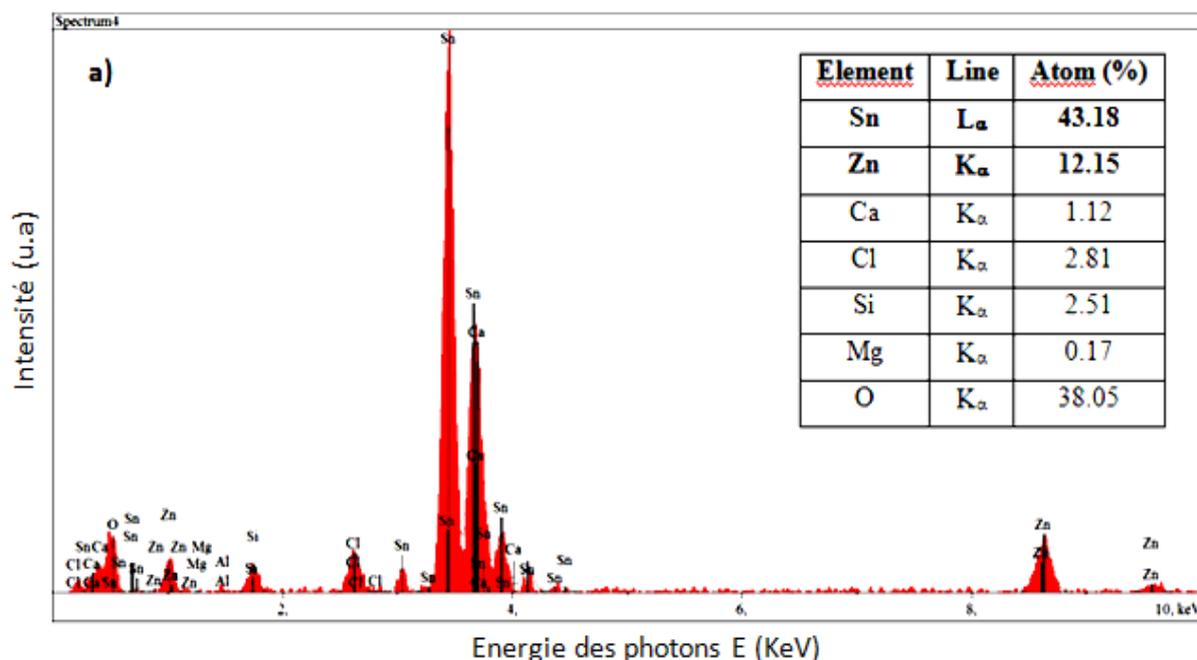
**Fig.IV.20** : Images MEB de la couche mince  $\text{ZnSnO}_3$  après un recuit thermique à 400 °C pendant 1h, a et b) images faible agrandissement (x17.000) enregistrées pour deux régions distinctes de l'échantillon c) image fort agrandissement (x 45.000).

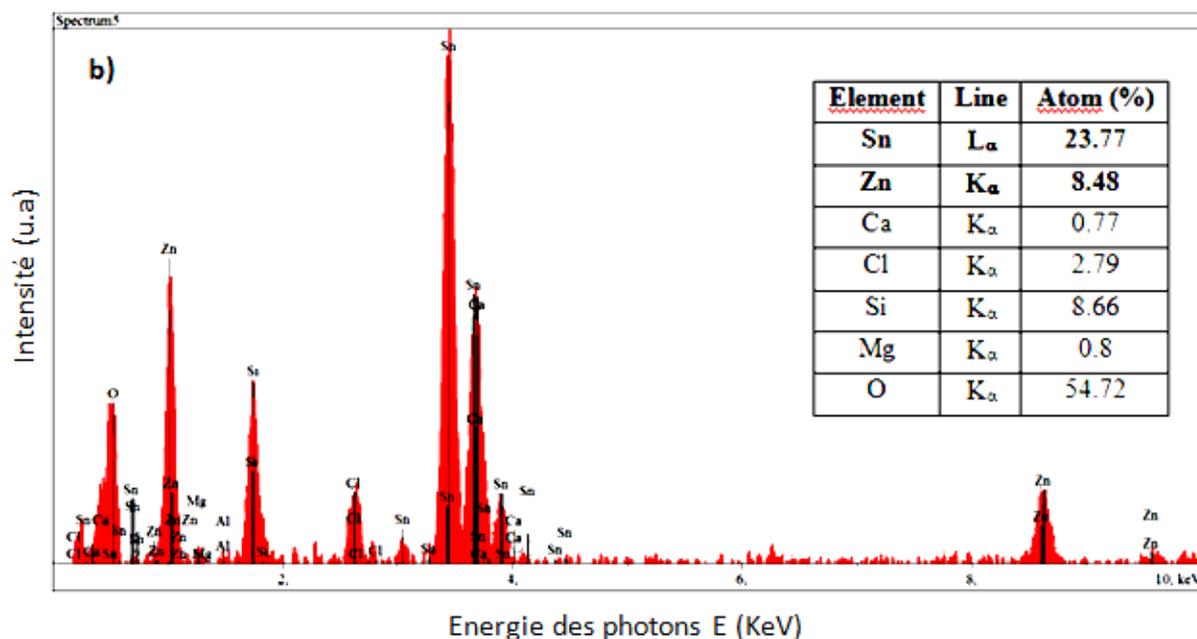


**Fig.IV.21** : Images MEB de la couche mince  $\text{ZnSnO}_3$  après un recuit thermique à 400 °C pendant 4h.

Le recuit thermique pendant une heure a modifié considérablement la morphologie de l'échantillon  $\text{ZnSnO}_3$ . Les images des figures (IV.20.a et b) correspondantes à deux régions différentes du même échantillon montrent des formes irrégulières de particules de taille importante qui sont en réalité des agglomérations de nanoparticules (NPs), aussi nous remarquons que la surface de la couche est relativement uniforme et homogène c'est ce que révèle l'absence de contrastes dues à l'effet de l'inclinaison de surface par rapport au faisceau incident ou à l'effet de la composition de l'échantillon. Cette forme d'image ne correspond pas à celles observés généralement dans le cas du composé  $\text{ZnSnO}_3$  [48, 50], l'hypothèse la plus probable est la formation d'une couche sub-stoechiométrique avec une faible teneur en Zinc à la surface du matériau, cette hypothèse est fondé sur le fait que les résultats de diffraction des rayons X ont confirmé l'omniprésence de la phase  $\text{ZnSnO}_3$  avec l'apparition de pics supplémentaires de faible intensité assignés à la phase  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (Fig. IV. 17).

En augmentant la durée du traitement thermique, l'image MEB change avec une qualité moins bonne que la précédente ce qui est peut être expliqué par une dégradation de l'état de surface ou un caractère mal cristallisé de l'échantillon analysé. L'image montre une dissociation des particules agglomérées avec l'apparition de nanoparticules de formes irrégulières (Fig. IV. 21). Pour vérifier ces résultats nous avons eu recours à la microanalyse X, les figures (IV.22 (a et b)) montrent les spectres EDS relatifs aux deux conditions de recuit 1h et 4h, respectivement.





**Fig. IV. 22** : Spectre EDS enregistrés pour les échantillons ayant subi un recuit thermique à 1h (fig.a) et 4h (fig.b).

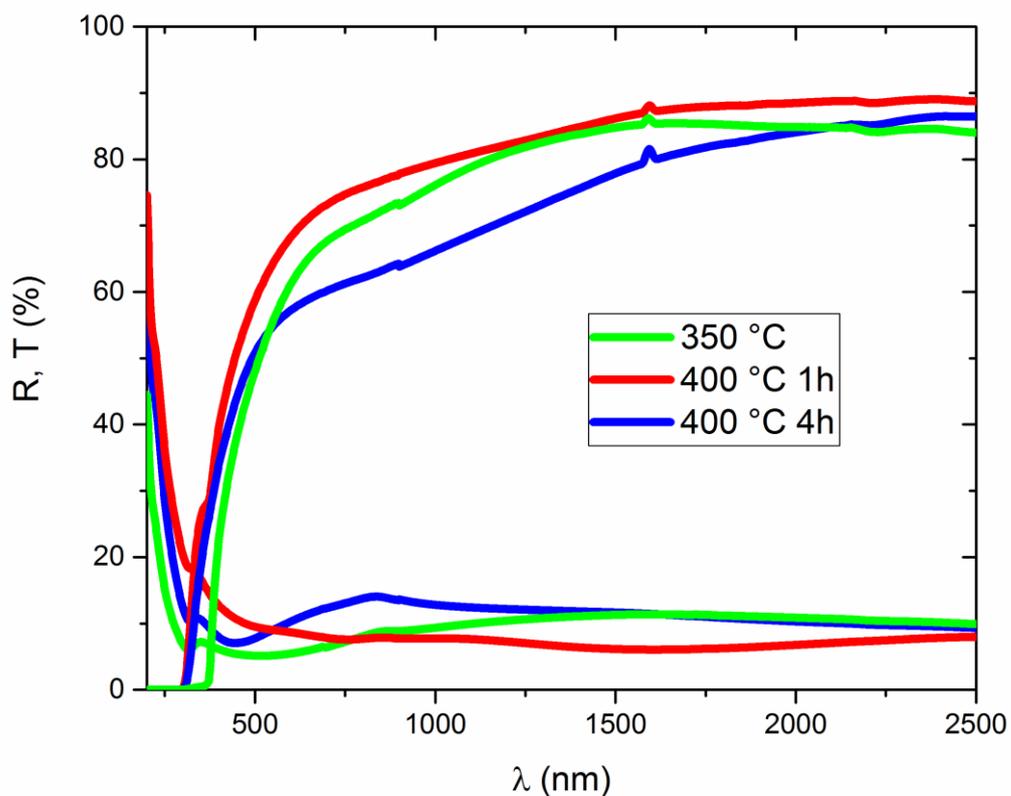
L'augmentation du rapport Sn/Zn ( $\sim 3.5$ ) après un recuit d'une heure indique une importante teneur en étain (Sn) dans la région analysée et confirme les premières conclusions issues des caractérisations structurale par DRX et morphologique par MEB. Le faible pourcentage atomique du Si peut être expliqué par la qualité dense de la couche après recuit.

Lorsqu'on augmente le temps de recuit, la teneur en Zinc augmente mais le rapport Sn/Zn ( $\sim 2.8$ ) reste supérieur à 1, ce qui veut dire qu'il y a toujours une déviation par rapport au cas stœchiométrique  $\text{ZnSnO}_3$ .

#### IV.4. Caractérisation optique

La **Fig. IV. 23** regroupe les spectres de transmittance T et réflectance R, dans la gamme 200 à 2500 nm, des films élaborés à 350 °C et recuits thermiquement à 400 °C pendant une durée de 1h et 4h. Les couches ont une transparence moyenne autour de 80% qui augmente après le recuit thermique de 1 h et diminue ensuite.

Les couches minces élaborées présentent une réflectance relativement faible de l'ordre de 10 % dans la gamme Visible -IR. Une légère diminution est observée après le recuit pendant 1h, cependant R augmente de nouveau après le deuxième recuit.



**Fig. IV. 23** : Spectre de transmittance et réflectance optiques des films  $\text{ZnSnO}_3$ .

Les valeurs de la bande interdite ( $E_g$ ) sont déterminées en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  (**Fig. IV. 24**). La largeur de la bande interdite des films minces de  $\text{ZnSnO}_3$  augmente de 3.95 à 4.04 eV après le premier recuit thermique, puis diminue à 3.91 eV lorsque le temps de recuit est de 4 h. Cette variation peut être liée au désordre dans la structure des films, la relation entre le gap optique et le désordre est donnée par la **Fig. IV. 25**.

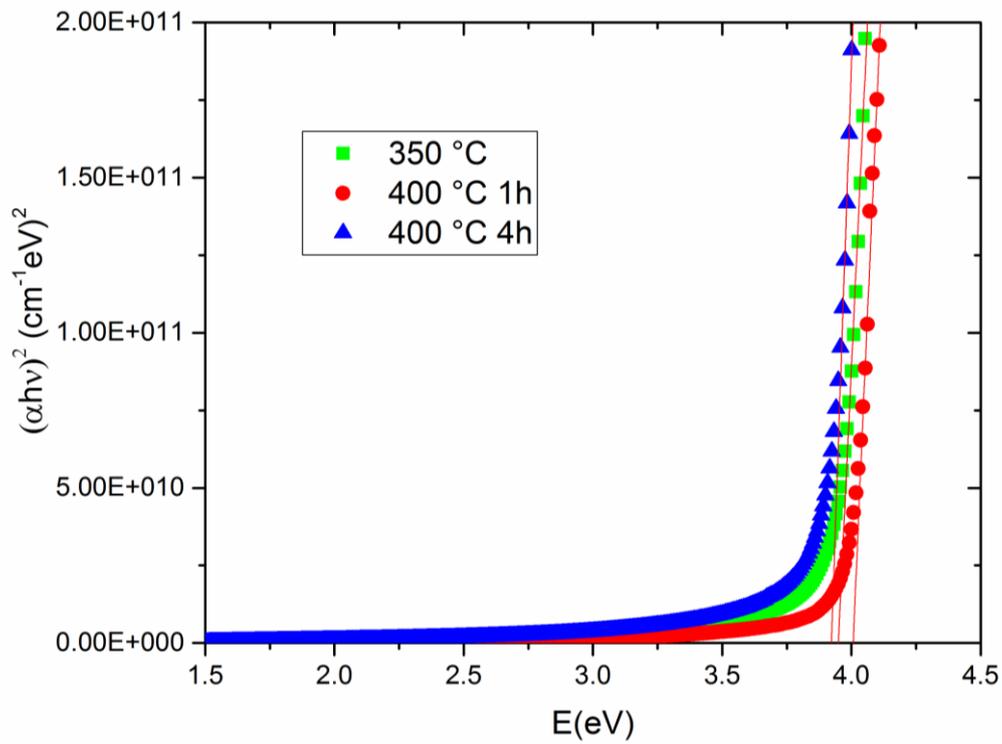


Fig. IV. 24 : Spectre du gap optique des films de  $ZnSnO_3$ .

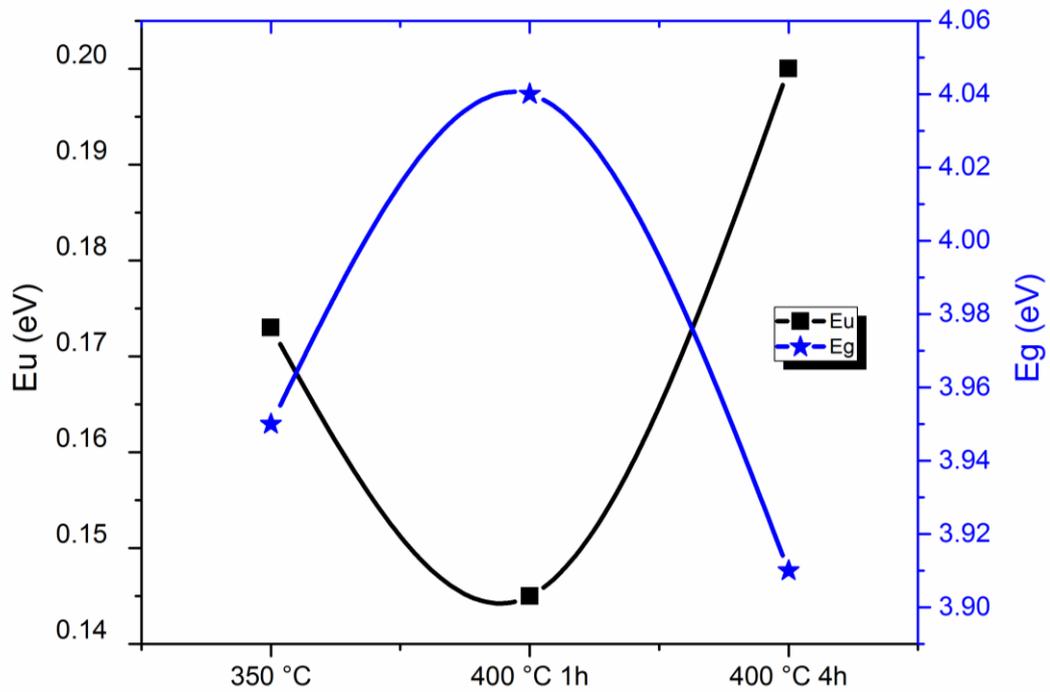


Fig. IV. 25 : Variation de l'énergie d'Urbach et de la bande interdite avant et après recuit thermique à 400 °C pendant 1h et 4h.

La figure montre clairement que  $E_g$  et  $E_U$  sont inversement corrélés et que les films recuits à 400 °C pendant 1 heure présentent moins de désordre. Les valeurs du gap optique trouvées sont proches de celles données par d'autres auteurs pour des couches minces  $ZnSnO_3$  de symétrie orthorhombique fabriquées par la même technique [48]. D'autres auteurs ont trouvé des valeurs plus faibles ( $\sim 3.4$  eV) [50, 51] alors que R. Singh et al [49] parlent d'un gap optique plus large ( $\sim 4.7$  eV). La valeur relativement élevée du gap optique observée dans le cas de nos échantillons peut être due à la nature nanocristalline des couches déposées.

## Références

- [1] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, Mater. Chem. Phys. 59 (1999) 185–198.
- [2] Abdellah moustaghfir, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).
- [3] G.K. Bhaumik, A.K. Nath, S.Basu, Materials Science and Engineering B52 (1998) 25-31.
- [4] Michel HJ. Leiste h., Schiei-baiim k.d., Halbritler J. appl. surf. sci. 1998, 126 :57.
- [5] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson et B. Mishra, thin solid films, 415(2002) 244- 247.
- [6] L. Cunha , M Andritschky , L. Rebouta, R.Silva. thin solid films. 317(1998)351.
- [7] J. C. Prevot, Développement durable ; Mag' Mat, paris ; 2007.
- [8] E .Bardal, J.M. Drugli; materials science and engineering- corrosion Detection and Diagnosis.
- [9] Chekour; C.Nouveau; A.Chala; C.Labidi ; LPCM, Institut des Matériaux UMR6502, 2 rue de la Houssiniere BP 32229, 44322 Nantes.
- [10] A. Rahal, A. Benhaoua, C. Bouzidi, B. Benahaoua, B. Gasmi, Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic, Supperlatt. Microstruct. 76 (2014) 105–114.
- [11] S. Chacko, N.S. Philip, K.G. Gopandran, P. Koshy, V.K. Vaidyan, Nanostructural and surface morphological evolution of chemically sprayed SnO<sub>2</sub> thin films, Appl. Surf. Chem. 254 (2008) 2179
- [12] G. Turgut, E. Sönmez, Synthesis and characterization of Mo doped SnO<sub>2</sub> thin films with spray pyrolysis, Superlatt. Microstruct. 69 (2014) 175–186.
- [13] M.N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, Investigation on the structural, optical and electrical properties of mixed SnS<sub>2</sub>-CdS thin films, Optik 131 (2017) 152–164.
- [14] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of Solids, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [15] Asama. N, Azhar. S, Abdulla. M, Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles, Copyright to ijrset; vol. 2, issue 12, 2013.

- [16] G. Turgut, E. Sonmez, S. Aydin, R. Dilber, U. Turgut, The effect of MO and f double doping on structural, morphological, electrical and optical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films, *Ceramics International* 40 (2014) 12891-12898.
- [17] Eyüp. F. K, Güven. T, Serdar. A, Seydi. D, Bahattin. D, The effect of fluorine and tungsten co-doping on optical, electrical and structural properties of tin (iv) oxide thin films prepared by sol-gel spin coating method, *Optica Applicata*, (XLIII), 4, (2013) 663-677.
- [18] A. Allag, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis, *Optik* 127 (2016) 2653–2658.
- [19] S.N. Ariffin, H.N. Lim, Z.A. Talib, A. Pandikumar, N.M. Huang, Aerosol-assisted chemical vapor deposition of metal oxide thin films for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 2115–2131.
- [20] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua, M.S. Aida, Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub>: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications, *Superlatt. Microstruct.* 83 (2015) 78–88.
- [21] N.D. Md Sin, S.A. Kamaruddin, M.Z. Musa, M. Rusop, Effect of deposition time SnO<sub>2</sub> thin film deposited using thermal CVD for humidity sensor application, *ISIEA 2011* (2011).
- [22] C. Khelifi, A. Attaf, H. Saidi, Yahia A, M. Dahnoun, A. Saadi, Effect of solution flow on the properties of tin dioxide SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Optik* 127 (2016) 11055–11062.
- [23] K. Sukriti, P. Chand, Effect of pH values on the structural, optical and electrical Properties of SnO<sub>2</sub> nanostructures, *Optik* 181 (2019) 768–778.
- [24] R. Guinebretiére, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE LTD, London, (2007).
- [25] M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turki, Spray solution flow rate effect on growth, optoelectronic characteristics and photoluminescence of SnO<sub>2</sub>: F thin films for photovoltaic application, *Optik* 126 (2015) 708–714.
- [26] B.Ö. Uysal, Ü.Ö.A. Arıer, Structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> nano films by spin-coating method, *Appl. Surf. Sci.* 350 (2015) 74–78.
- [27] A. Tischner, T. Maier, C. Stepper, A. Köck, Ultrathin SnO<sub>2</sub> gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide, *Sensor. Actua. B: Chem.* 134 (2008) 796–802.
- [28] A.R. Forouhi, I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7018–7026.
- [29] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (1935) 636–679.

- [30] K. Von Rottkay, M. Rubin, Optical indices of pyrolytic tin-oxide glass, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426 (1996) 449.
- [31] R.L. Orimi, M. Maghouli, Optical characterization of SnO<sub>2</sub> nanostructure thin films, annealed at different temperatures, Optik 127 (2016) 263–266.
- [32] Milton Ohring, “*The materials science of thin films*”, Academic Press, California, USA (1992)
- [33] N. Memarian, S.M. Rozati, E. Elamurgu, E. Fortunato, Characterization of SnO<sub>2</sub>:F Thin films deposited by an economic spray pyrolysis technique, Phys. Status Solidi 9 (2010) 2277–2281.
- [34] R. Miloua, Z. Kebbab, N. Benramdane, Pareto-optimal transparent conductive oxides, RSC Adv. 2 (2012) 3210–3213.
- [35] S. Chacko, N.S. Philip, V.K. Vaidyan, Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films, Phys. Stat. Sol. 10 (2007) 3305–3315.
- [36] R.R. Kasar, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma, Physica B 403 (2008) 3724–3729.
- [37] K. Ravichandran, K. Thirumurugan, Type inversion and certain physical properties of spray pyrolysed SnO<sub>2</sub>: AL films for novel transparent electronics applications, J. Mater. Sci. Technol. 30 (2) (2014) 97–102.
- [38] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, Some physical properties of fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films prepared by spray pyrolysis, Mater. Electron. 2 (1991) 40–45.
- [39] A. Nakrela, N. Benramdane, A. Bouzidi, Z. Kebbab, M. Medles, C. Mathieu, Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO-Al thin films, Results in Physics 6 (2016) 133–138.
- [40] H. Tabet-Derraz, N. Benramdane, D. Nacer, A. Bouzidi, M. Medles, Investigations on Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>O thin films obtained by spray pyrolysis, Solar energy materials and solar cells 73 (3), (2002) 249-259
- [41] Yi Zeng, Kan Zhang, Xingli Wang, Yongming Sui, Bo Zou, Weitao Zheng, Guangtian Zou, Rapid and selective H<sub>2</sub>S detection of hierarchical ZnSnO<sub>3</sub> nanocages, Sensors and Actuators B, 159 (2011) 245– 250.
- [42] I. Saafi, R. Dridi, R. Mimouni, A. Amlouk, A. Yumak, K. Boubaker, P. Petkova, M. Amlouk, Microstructural and optical properties of SnO<sub>2</sub>-ZnSnO<sub>3</sub> ceramics, Ceramics International, 42 (2016) 6273-6281.
- [43] Mahmood ul Haq, Ziyue Zhang, Xuehua Chen, Nasir Rahman, ShahidKhan, Rabia Khatoon, Sayed Sohaib, Hassan Zhizhen, Ye Liping Zhu, A two-step synthesis of microsphere-decorated fibers based on NiO/ZnSnO<sub>3</sub> composites towards superior ethanol sensitivity performance, Alloys and Compounds, 777 (2019) 73-83.

- [44] Thanit Tangcharoen, Chanapa Kongmark, Wisanu Pecharapa, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of the local atomic structures and cation ordering in perovskite- and spinel-type zinc stannate synthesized by co-precipitation method, *Molecular Structure*, 1102 (2015) 95-100.
- [45] Haci Ozisik, Sevket Simsek, Engin Deligoz, Amirullah M. Mamedov, Optical and electronic properties of orthorhombic and trigonal  $AXO_3$  (A=Cd, Zn; X=Sn, Ge): First principle calculation, *Ferroelectrics*, 498 (2016) 73-79.
- [46] S. D. Balgude, Y. A. Sethi, B. B. Kale, N. R. Munirathnam, D. P. Amalnerkar and P. V. Adhyapak, Nanostructured layered  $Sn_3O_4$  for hydrogen production and dye degradation under sunlight, *RSC Adv.* 6, (2016) 95663
- [47] Tanujjal Bora, Muna H. Al-Hinai, Ashraf T. Al-Hinai, and Joydeep Dutta, "Phase transformation of metastable  $ZnSnO_3$  upon thermal decomposition by in-situ temperature-dependent raman spectroscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, (2015) 1–6.
- [48] L.A. Patil, I.G. Pathan, D.N. Suryawanshi, A.R. Bari, and D.S. Rane, Spray pyrolyzed  $ZnSnO_3$  nanostructured thin films for hydrogen, Sensing, *Procedia Materials Science* 6 (2014) 1557-1565.
- [49] Rama Singh, Avadhesh Kumar Yadav, Chandkiram Gautam, Synthesis and Humidity Sensing Investigations of Nanostructured  $ZnSnO_3$ , *Journal of Sensor Technology*,1, (2011) 116-124.
- [50] Ashok V. Borhade , Yogeshwar R. Baste, Study of photocatalytic asset of the  $ZnSnO_3$  synthesized by green chemistry, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, (2017) S404-S411.
- [51] M.M. Morad, R.M. AbouShahba and M.M. Rashad, *Middle East Journal of Applied Sciences*, 10 (01), (2020) 74-77.

---

# Conclusion Générale

---

Le but de ce travail était de montrer que de bonnes propriétés en termes de conductivité et transmittance des couches minces de **SnO<sub>2</sub>** non dopés peuvent être obtenues en optimisant les conditions de dépôt tel que la molarité, la température, le temps de dépôt ...

Dans la première partie du travail, on a effectué plusieurs caractérisations. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible et par Effet Hall. Les propriétés morphologiques telles que l'état de surface et la rugosité jouent un rôle important dans l'obtention de bonnes propriétés optiques et électriques, et c'est pour cette raison qu'on a amené une bonne étude sur les propriétés morphologiques en variant le temps de dépôt. En effet la solution de base (**SnCl<sub>2</sub>**, 2H<sub>2</sub>O) a été pulvérisée à l'aide d'un compresseur sur une surface des substrats chauffés à 350 °C, nous avons élaboré une série de dépôt de couches minces de **SnO<sub>2</sub>** avec différents paramètres : la concentration des précurseurs (de 0.5 à 0.2 mol/l) et le temps de dépôt (de 4 à 13 minutes), dans l'objectif d'étudier leur influence sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de **SnO<sub>2</sub>**.

Les principaux résultats obtenus lors de cette première étude sont comme suit :

- L'étude XRD a indiqué que les couches correspondent à l'oxyde d'étain de symétrie tétragonale.
- L'étude optique a montré une transmission élevée et un large gap optique écart entre 3,98 et 4,09 eV.
- Des mesures électriques ont montré que les films ont une conduction de type n.

Les propriétés des films s'améliorent avec l'augmentation de la molarité et du temps de dépôt avec une faible dégradation à partir de 0.2 mol/l et après 10 min. D'après ces résultats, il peut être conclu que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques dépendent fortement du processus d'élaboration des couches déposés et en font des candidats adaptés aux dispositifs optoélectroniques et notamment dans le domaine des cellules solaires.

Dans la deuxième partie du travail on a pu élaborer le matériau ternaire qui était rarement réusit dans la littérature. Les couches de **ZnSnO<sub>3</sub>** ont été déposées à partir du (**ZnCl<sub>4</sub>**, 2H<sub>2</sub>O) et (**SnCl<sub>2</sub>**, 2H<sub>2</sub>O), les précurseurs utilisés étaient de 30% et 70% respectivement.

Les principaux résultats obtenus sont résumés comme suit :

- L'étude XRD a indiqué que les couches correspondent au matériau ternaire **ZnSnO<sub>3</sub>** de symétrie orthorhombique avec des tailles de cristallites nanométrique.
- Le recuit thermique influence considérablement la qualité cristalline, des agglomérats de nanoparticules sont observés après un recuit thermique à 400 °C pendant une heure, avec formation d'une couche superficielle ayant un fort rapport atomique Sn/Zn c'est ce que les mesures MEB-EDS ont révélé. Après 4 heures de recuit la taille des NPs diminue et la qualité cristalline de la couche se détériore.
- L'étude optique a montré une transmission élevée et un gap optique de l'ordre de 4 eV.
- Les films déposés à 350 °C et recuit à 400 °C pendant 1 heure présentent les meilleures propriétés structurales et optiques.

Perspectives

- Le matériau ternaire obtenu ne présente pas un bon caractère du point de vue électrique, un travail systématique devra être fait afin d'améliorer ses propriétés, le dopage constitue aussi une des perspectives envisagées en vue d'applications optoélectroniques de ces matériaux principalement dans le domaine photovoltaïque.

## Symboles et abréviations

**TCO** : Oxydes transparents conducteurs

**IR** : Infra Rouge

**UV** : Ultra-Violet

**LED** : Diode électroluminescente

**OLED** : Diode Electroluminescente Organique

**T** : Transmittance

**R** : Réflectance

**t** : Temps de dépôt

**H<sub>2</sub>** : Dihydrogène

**H<sub>2</sub>S** : Sulfure d'hydrogène

**CO** : Monoxyde de carbone

**NH<sub>3</sub>** : Ammoniac

**NO<sub>2</sub>** : Dioxyde d'azote

**Cl<sub>2</sub>** : Dichlore

**ITO** : Oxyde d'indium-étain

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de titane

**DMS** : Semi-conducteur magnétique dilué

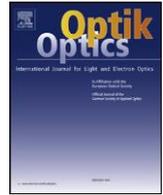
**Symbole ' \* '** : Toutes les raies sont indexées et très bonne qualité de dépouillement.

**Symbole ' 0 '** : Pas indexé et de qualité moyenne (fable précision, ou mélange de phases, ou mauvaise caractérisation chimique,...etc.).

---

# Contribution

---



Original research article

## The relationship between processing and structural, optical, electrical properties of spray pyrolysed SnO<sub>2</sub> thin films prepared for different deposition times



A.H. Yahi<sup>a,\*</sup>, A. Bouzidi<sup>a</sup>, R. Miloua<sup>a,b</sup>, M. Medles<sup>a</sup>, A. Nakrela<sup>a</sup>, M. Khadraoui<sup>a</sup>, H. Tabet-Derraz<sup>a</sup>, R. Desfeux<sup>c</sup>, A. Ferri<sup>c</sup>, J-F. Blach<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux, Université Djillali LIABES, 22000, Sidi Bel Abbès, Algeria <sup>b</sup>

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Ibn Khaldoun, 14000, Tiaret, Algeria

<sup>c</sup>Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), F-62300, Lens, France

## ARTICLE INFO

## Keywords:

SnO<sub>2</sub> thin films  
Spray pyrolysis  
Deposition time  
Structure  
Surface morphology  
Optical and electrical properties

## ABSTRACT

SnO<sub>2</sub> thin films were deposited on glass substrates at 350°C by spray pyrolysis technique for different deposition times (i.e. 4, 7, 10 and 13 min) from tin chloride (SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O). The X-ray diffraction analysis showed that all the synthesized films correspond to the tetragonal structure of SnO<sub>2</sub>. Depending on the deposition time, the estimated average crystallite size varied from 29 to 55 nm using Williamson-Hall analysis (36 to 65 nm using the Scherrer method). Atomic force microscopy analysis revealed homogenous surfaces with low values of roughness (9.9 to 27.7 nm). As measured by spectroscopic ellipsometry, the thickness of the films was ranging from 150 to 350 nm. The obtained SnO<sub>2</sub> films displayed an average transmittance of 80% and a direct optical band gap ranging from 3.98 to 4.09 eV. The Hall-effect measurements revealed that all the films are conductive with values of conductivity varying from 32.3 up to 127 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. From the obtained morphological, optical and electrical results, we conclude that spray pyrolysed tin oxide thin films are good candidates to be used in different fields, mainly in solar cell applications.

## 1. Introduction

Transparent conductive oxides (TCO) are well known for their applications in various fields, such as optoelectronic devices, especially in photovoltaic applications as transparent electrodes or antireflection films in solar cells, gas discharge display, flat screens, antifreeze windows, heat reflecting windows (buildings, ovens, ...), mirrors and electro-chromic windows, touch control screens and for electromagnetic protection [1,2]. During the last years, SnO<sub>2</sub> doped with fluorine or antimony, has been developed as an electrode in nano-crystalline dye-sensitized solar cells [3,4].

Tin oxide films may be prepared by various techniques such as sputtering [5], electron beam [6], sol-gel [7], chemical vapor deposition [8] and spin coating [9].

The physico-chemical properties of these thin films are closely related to the processes and conditions of their growth. Indeed, it is possible to obtain films with an amorphous or crystalline structure according to the parameters used for their growth.

In recent years, some researchers have investigated physical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis technique.

\* Corresponding author.

E-mail address: [hichem-y22@hotmail.com](mailto:hichem-y22@hotmail.com) (A.H. Yahi).

These researchers studied the effect of solution flow, solution concentration, temperature and pH values on the properties of undoped SnO<sub>2</sub> thin films [10–13].

Khelifi et al. [10] obtained SnO<sub>2</sub> nanocrystalline films for different flow rates, Abdelkrim et al. [11] also reported significantly reduced nanoparticles with increasing of solution concentration. L. Orimi and Maghouli [12]. prepared SnO<sub>2</sub> thin films at 450 °C with post-annealing at different temperatures. Sukriti and Chand. [13] have synthesized SnO<sub>2</sub> nanostructures via precipitation method at different pH values.

In addition, Md sin et al. [14] reported the effect of deposition time on the properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited using thermal CVD for humidity sensor application. Arini et al. [15] reported the influence of deposition time during the spray pyrolysis process on the electrical resistivity and optical transmittance of 2 wt% fluorine-doped tin oxide conducting glass. To the best of our knowledge, the influence of deposition time on the properties of undoped SnO<sub>2</sub> thin films using spray pyrolysis technique was not yet reported in the literature; the relationship between the film growth process and physico-chemical properties including surface morphology, optical and electrical properties is shown in this work. The films are developed by spray pyrolysis technique which is widely used due to its simplicity and commercial visibility [16].

## 2. Experimental techniques

Spray pyrolysis-technique is used to prepare SnO<sub>2</sub> thin films from tin chlorite (SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O). 2.63 g of this precursor is dissolved in 100 ml of distilled water and methanol using a few droplets of HCl to obtain a soluble solution of 0.1 mol.L<sup>-1</sup>. Glass substrates are cleaned using ethanol, acetone and distilled water. Next, the SnO<sub>2</sub> solution is sprayed onto the glass substrates at temperature of 350 °C, and for different deposition time (i.e. 4, 7, 10 and 13 min).

The structural characterization is carried out at room temperature using a Bruker D2 PHASER X-Ray Diffractometer (XRD - CuK<sub>α</sub> radiation, λ = 1.5406 Å).

The surface morphology is analyzed by Atomic Force Microscopy (AFM) using a commercial microscope (Bruker, MultiMode) in ambient conditions.

The thickness of the films is investigated by Spectroscopic Ellipsometry (SE) at room temperature using a phase-modulated Ellipsometer (UVISEL HR460 from Horiba Scientific) at wavelengths ranging from 300 to 1200 nm with 2 nm interval. An incidence angle of 70° is used for all measurements.

The optical transmittance is recorded from 200 nm to 2500 nm using UV-vis-NIR JASCO type V-570 double beam spectrophotometer.

Finally, the electrical properties are obtained using ECOPIA HMS-5000 4 Hall Effect measurement at room temperature.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural characterization

To investigate the crystalline quality of the films with various deposition times (4, 7, 10 and 13 min), XRD analysis was undertaken and measured patterns are shown in Fig. 1. All the peaks are indexed using ICDD card No. 041-1445 corresponding to the tetragonal phase of tin oxide SnO<sub>2</sub>. For all samples, the (1 1 0) peak is the most intense, while other peaks assigned as (2 0 0), (2 1 1) are also observed. The peaks (1 0 1), (2 2 0) and (3 0 1) appear at 10 and 13 min and the (3 1 0) peak appears only at 10 min. The lattice constants a and c for tetragonal structure, are determined by the equation [17]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

(1)  $d_{hkl}$  where, ' $d_{hkl}$ ' is the interplanar distance and h, k, l, are Miller indices.

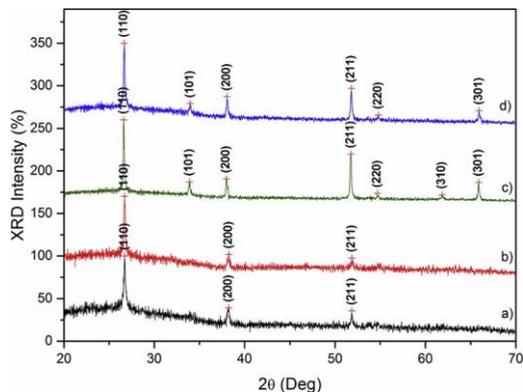


Fig. 1. XRD patterns of SnO<sub>2</sub> thin films for different deposition times: a) 4 min, b) 7 min, c) 10 min and d) 13 min.

Table 1

Values of lattice parameters of tetragonal SnO<sub>2</sub>, crystallite size G and microstrain ε.

t (min)	a (Å)	c (Å)	Scherrer method			Williamson-Hall method (WH)	
			(2θ)	β	G	G (nm)	ε
			(°)	FWHM (°)	(nm)		
04	4.7107	3.2068	26.71	0.24	36	29	-1.02.10 <sup>-3</sup>
07	4.7121	3.2008	26.71	0.19	47	42	+1.93.10 <sup>-4</sup>
10	4.7426	3.1839	26.62	0.13	65	55	+4.86.10 <sup>-6</sup>
13	4.7381	3.1792	26.67	0.16	54	46	-2.2810 <sup>-4</sup>

The calculated and standard lattice constants are listed in Table 1. The calculated a and c values are close to those given in ICDD card no: 41-1445 (a = b = 4.7382 Å, c = 3.1871 Å) and those from the literature, mainly when growth time is 10 min [11,18]. The crystallite size of the films is calculated from the more intense peak (1 1 0) using the Scherrer formula [19]:

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(2) where, G is the crystallite size, β is the full width at half of the peak maximum (FWHM) in radians and 'θ' is the Bragg's angle. The crystallite size values are given in Table 1.

The calculated G value increases from 36 to 65 nm along with the increase of deposition time from 4 to 10 min and then slightly decreases from 65 to 54 nm for 13 min. It can be noted that these values of G are higher than the ones found in the literature for films grown by the same technique. In fact, a relatively small crystallite size about 20 to 45 nm was obtained by Md sin et al. While a decrease in crystallite size (up to 7 nm) was observed by other researchers for increasing solution concentration, solution flow and pH values [10,11,13,14]. These results suggest that the dislocation density is lower in our films [11,19,20].

The crystallite sizes were also determined using the Williamson-Hall method, by taking into account all of the peaks; the Williamson-Hall analysis also makes it possible to determine the microstrain ε [21]. It can be written as:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{G} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3)$$

Bcos(θ) is plotted with respect to sinθ for all films, where ε and G are calculated from the slope and y-intercept of the fitted line respectively as shown in Fig. 2.

The values of crystallite size determined by the Williamson-Hall method are close to the values obtained by the Scherrer formula as shown in Table 1.

We also observe a low microstrain (ε) for all the films grown at different deposition time, mainly at 10 min where ε is negligible (4.86 × 10<sup>-6</sup>).

The orientation of the crystallites and the preferred directions of growth can also be deduced from the XRD patterns. It is quantified through the coefficient of texture of the (hkl) plane for all the peaks, the texture coefficient is given by [22]:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_0(hkl)}{N \left( \sum I_{(hkl)} / I_0(hkl) \right)} \quad (4)$$

Where, I<sub>(hkl)</sub> is the measured intensity of X-ray reflection, I<sub>0</sub> is the ICDD standard intensity and N is the number of reflections observed in the XRD pattern.

The calculated T<sub>c</sub> values are presented in Table 2. The variation of the texture coefficient with deposition time for each peak has been depicted. In this study, T<sub>c</sub> values of (2 0 0), (2 2 0) and (3 1 0) peaks are relatively higher than those of other planes, which shows that there is no preferential orientation.

### 3.2. Surface morphology properties

Fig. 3 shows the AFM morphology of deposited SnO<sub>2</sub> films at various deposition times. It can be seen that the films deposited during 4 and 7 min present a dense granular-like structure without cracks (Fig. 3a and b), whose grain diameter is ranging from 30 to 100 nm and 50 to 140 nm, respectively. The crystallinity of the films improves and the grain size becomes larger with the increasing of deposition time, suggesting that the particles in SnO<sub>2</sub> films become smaller at low deposition time (4 and 7 min). At 10 min we observed a clear change in grain shape since pyramidal features are detected, as depicted in Fig. 3c (3D AFM image is presented in Fig. 3e to better evidence such pyramidal structure). In addition, the

size of these surface morphological structures becomes very important, the average length being about 250 to 400 nm. Then, by increasing the time deposition until 13 min, a slight degradation for the surface morphology is observed, indeed the coexistence of both granular and pyramidal morphological structures is evidenced (see Fig. 3d). For this later sample, the average sizes of granular and pyramidal structures are about 50 nm and ranging from 200 up to 300 nm, respectively.

Such a change in the grain shape was already found in previous works [11,23,24].

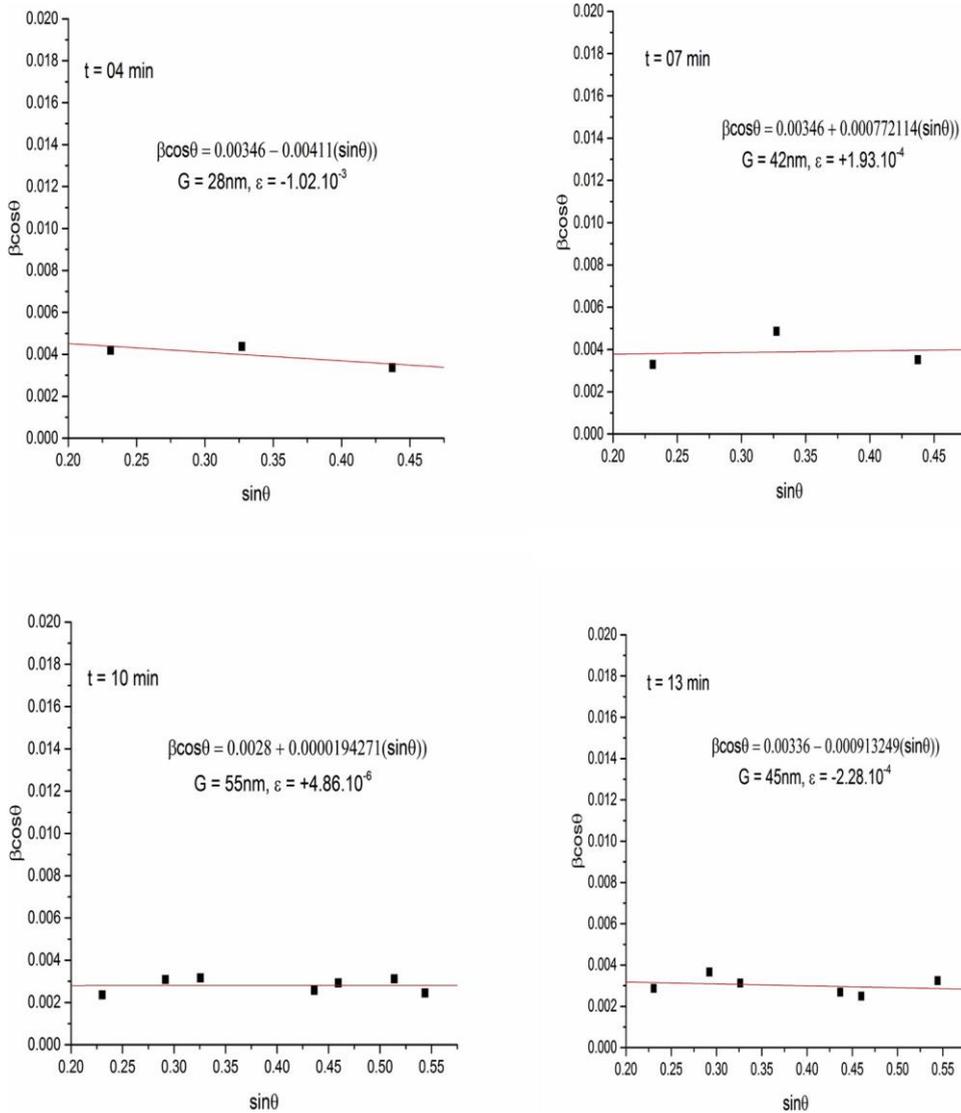


Fig. 2. Williamson-Hall analysis of SnO<sub>2</sub> thin films for different deposition times.

Table 2

Variation of the texture coefficient of SnO<sub>2</sub> films with deposition time.

T <sub>C(hkl)</sub> Deposition time	T <sub>C(110)</sub>	T <sub>C(101)</sub>	T <sub>C(200)</sub>	T <sub>C(211)</sub>	T <sub>C(220)</sub>	T <sub>C(310)</sub>	T <sub>C(301)</sub>
04 min	0.86	–	1.60	0.54	–	–	–
07 min	1.35	–	1.26	0.39	–	–	–
10 min	1.22	0.42	1.40	0.56	1.23	1.23	0.94
13 min	1.28	0.39	1.60	0.61	1.14	–	0.98

The evolution of the grain size measured by AFM as function of the deposition time follows exactly the same trend as the crystallite size determined by DRX (Scherrer formula and Williamson-Hall method) with a maximum size at t = 10 min as shown in Fig. 2.

The AFM root mean square roughness were found to be 9.9, 13.0, 27.7 and 22.1 nm, as determined on 10 × 10 μm<sup>2</sup> scan area for 4, 7, 10 and 13 min deposition time, respectively. These roughness values increase with the increase of the particle size, but they remain quite low for such

deposited films, confirming their surface homogeneity. According to Abdelkrim et al. and Tischner et al. [11,25], it was shown that the SnO<sub>2</sub> films exhibit uniform morphology but with small crystallites.

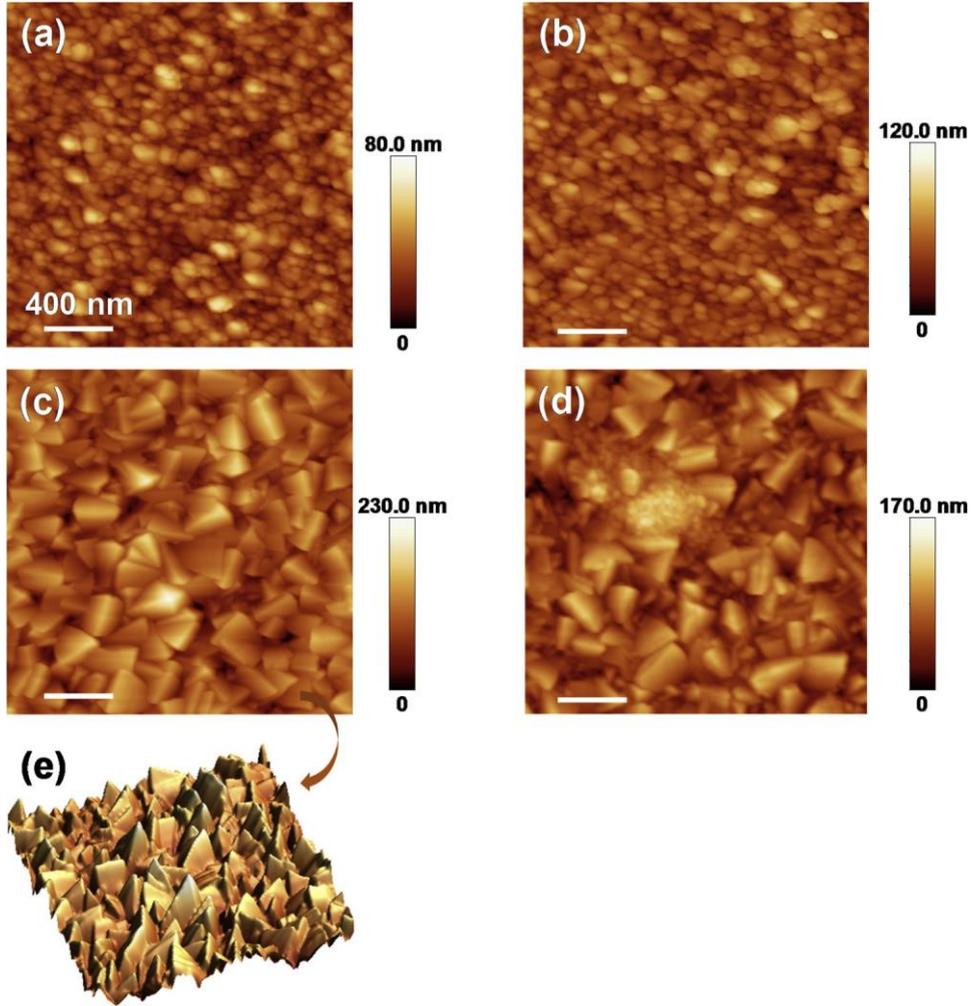


Fig. 3. AFM topographic images of SnO<sub>2</sub> films for deposition time of a) 4 min, b) 7 min, c) 10 min and d) 13 min. The scan area is 2 × 2 μm<sup>2</sup> for all the images. e) 3D representation of the surface morphology presented in c).

### 3.3. Optical properties

SE was used for the optical characterization of the thin films and mostly for the measurement of their thickness. These ellipsometric angles Δ and Ψ are linked to the complex reflection coefficients R of polarized light (R<sub>p</sub> and R<sub>s</sub> for respectively a polarization parallel and perpendicular to the plane of incidence) by the following relation  $\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta}$ . For each sample, the measured

rs spectrum is analyzed using a model depending on the sample structure. The unknown parameters (the thicknesses in our case) were determined by finding the global minimum of a merit function χ<sup>2</sup> (Levenberg-Marquardt algorithm) which compare the ellipsometric angles calculated by the model with the angles obtained in the measurements:

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\Psi_{th} - \Psi_{exp})_i^2}{\sigma_{\Psi_{exp,i}}^2} + \frac{(\Delta_{th} - \Delta_{exp})_i^2}{\sigma_{\Delta_{exp,i}}^2} \right] \quad (5)$$

Where, n is the number of measured Ψ and Δ pairs, σ<sub>Ψ<sub>i</sub><sup>exp</sup></sub> and σ<sub>Δ<sub>i</sub><sup>exp</sup></sub> are the standard deviations of Ψ<sub>exp,i</sub> and Δ<sub>exp,i</sub>. All fitting steps were performed using the Delta-Psi Horiba software (Horiba Scientific).

The optical functions of the glass substrate inserted (i.e. Forouhi and Bloomer model [26]) and SnO<sub>2</sub> thin films (i.e. Lorenz model) were retrieved from the database of the Delta-Psi Horiba software (Horiba Scientific). These optical functions were inserted in 3layers model for the modelling of ellipsometric spectra obtained on all samples: a semi-infinite glass layer substrate covered by a dense layer of SnO<sub>2</sub>, and a roughness layer which

can be represented as a SnO<sub>2</sub> dense layer with holes filled by air (see Fig. 4a). We used the Bruggeman [27] effective medium approximation for modeling this last layer.

Measured ellipsometric data and their model-fitting for SnO<sub>2</sub> (10 min) are represented in Fig. 4b. The obtained optical parameters of SnO<sub>2</sub> (10 min) are reported in Table 3 with other values from Ref. [28]. We used these parameters to plot the refractive index (n)

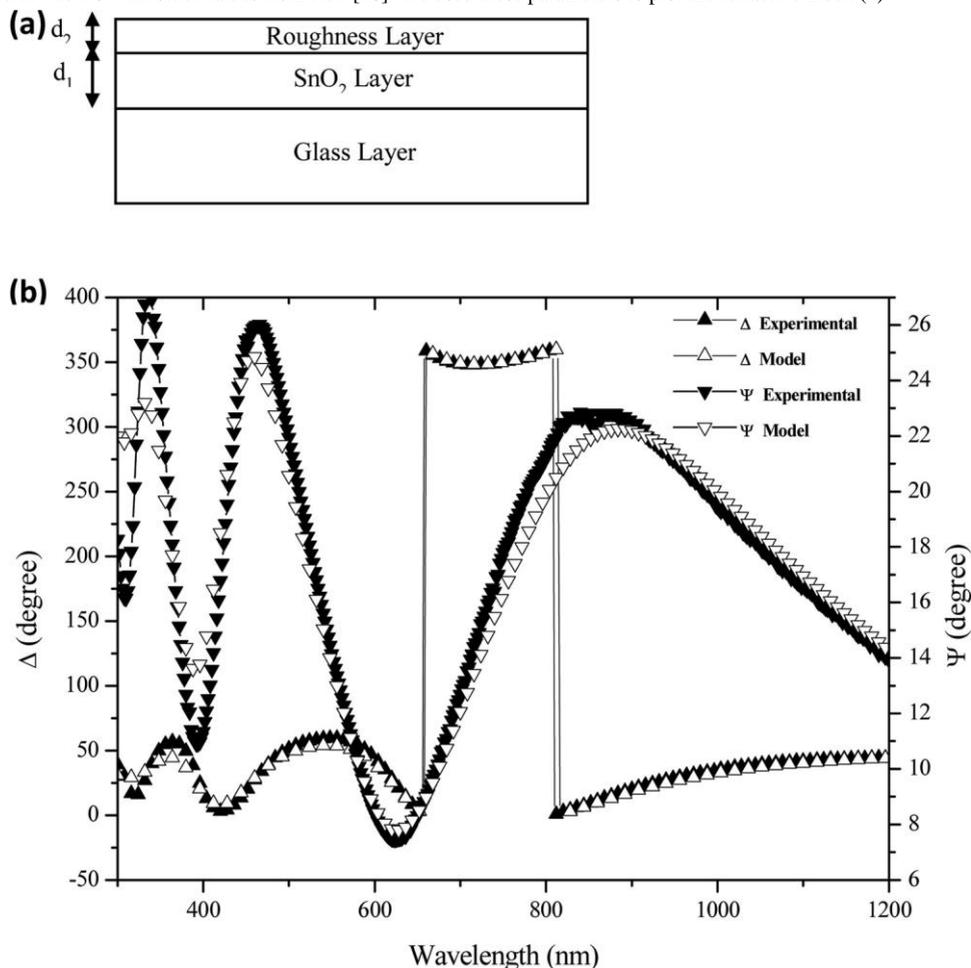


Fig. 4. (a) Three-layers model of SnO<sub>2</sub> samples considered for spectroscopic ellipsometry measurements. (b) Example of ellipsometric spectrum with the ellipsometric angles  $\Delta$  and  $\Psi$ , versus the photon wavelength, for the measurement and the model concerning the sample SnO<sub>2</sub> obtained for a deposition time of 10 min.

Table 3  
Coefficients of the optical function of SnO<sub>2</sub>.

The optical coefficient of SnO <sub>2</sub>	Values	Ref values [27]
$n_{\infty}$	1.776	1.923
$\epsilon_{\infty}$	3.156	3.70
$\epsilon_s$	3.995	3.738
$\omega_t$	4.786 eV	3.386eV
$\Gamma_0$	1.236 eV	0.5064eV

and extinction coefficient (k) of the material as a function of energy (see Fig. 5). The refractive index reaches a maximum of 2.2 in the UV range, than decreases to reach a constant value of ~2.0 in the near infrared range. The extinction coefficient is correlated to the absorption coefficient  $\alpha$  which is described in Fig. 7.

The values of thicknesses (t) were obtained after the modelling step is presented in the Table 4, we can notice the monotonic increase of the film thickness with the deposition time.

Optical transmittance and reflectance spectra of SnO<sub>2</sub> thin films are presented in Fig. 6. The average transmittance increases slightly with the increasing of deposition time and reaches around 80% in the visible region. Few researchers reported same values with similar experimental

conditions as in our work [10–12]. The interference fringes which appear clearly in reflectance curves tighten for the film deposited during 13 min, this phenomenon can be explained by the increase in the thickness.

The optical band gap energy is obtained by the following relation [29]:

$$(ah\nu)^n = A h\nu(-E_g) \tag{6}$$

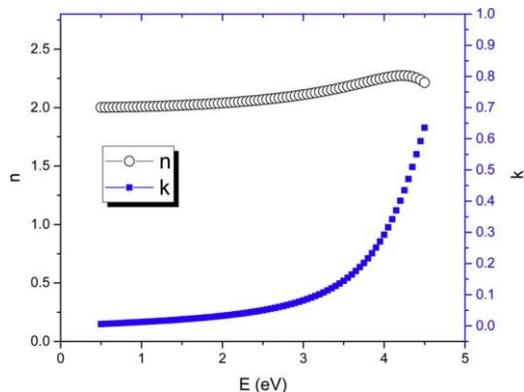


Fig. 5. Variation of the complex refractive index of SnO<sub>2</sub> thin films deposited at 10 min.

Table 4

Structural, morphology and optical properties data of SnO<sub>2</sub> films for various deposition times.

Deposition time (mn)	Thickness (nm)	Eg (eV)	Roughness (nm)	Urbach tail (eV)	Grain size (nm)
04	150	3.98	9.9	0.2894	29-36
07	241	4.00	13	0.2853	42-47
10	264	4.09	27.7	0.2453	55-65
13	350	4.05	21.1	0.2693	46-54

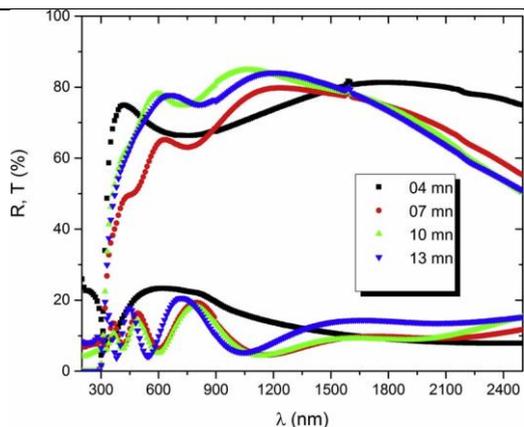


Fig. 6. Optical transmittance and reflectance of SnO<sub>2</sub> films.

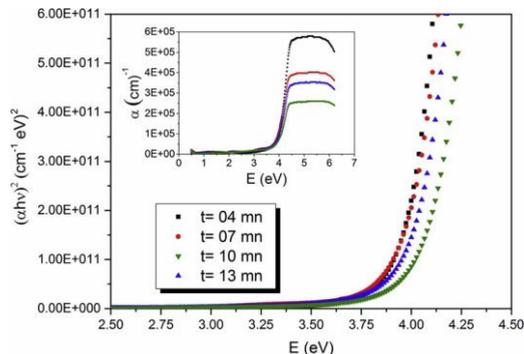


Fig. 7. Optical gap of SnO<sub>2</sub> films.

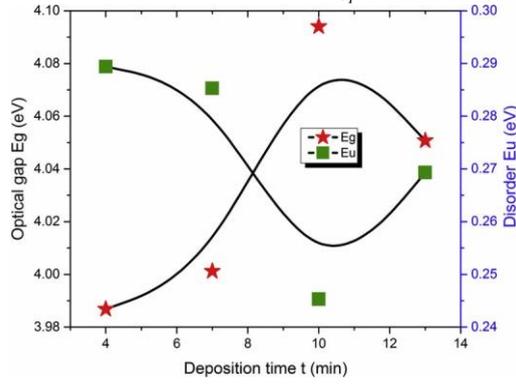


Fig. 8. Variation of Urbach energy and band gap versus deposition time.

Where,  $h\nu$  is the photon energy and  $A$ , a constant,  $n=2$  for a direct allowed transition and  $n=1/2$  for an indirect allowed transition.  $\alpha$  is the absorption coefficient calculated from the optical transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) data, by using the relation: [11]

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{1-R}{T} \right) \tag{7}$$

$E_g$  values of band gap are determined by plotting  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  by intercept of the linear part of the plot with energy axis (Fig. 7).

The values of optical band gap of SnO<sub>2</sub> thin films are varying from 3.98 to 4.09 eV. We can observe that the band gaps increase between 4 and 10 min and then decrease at greater deposition time. From the literature, the measured optical band gaps reported by Khelifi et al. [10] are in the range of 3.72–3.83 eV, Abdelkrim et al. [11] reported values in the range of 3.84–4.09 eV and Sukriti and Chand [13] obtained values from 3.76 to 3.98 eV. Thus, we can notice that our band gaps are in agreement with many other works.

The band gap is related to the appearance of band tails in material band diagram. This band tail states are responsible of the absorption in the low energies range. In this range the absorption coefficient is given by [30]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{h\nu}{E_u}\right) \tag{8}$$

Where,  $\alpha_0$  is the pre-exponential factor,  $h\nu$  the photon energy, and  $E_u$  is the band tail width or energy of disorder commonly called Urbach tail [30].

$E_u$  can be estimated from the inverse slope of the linear plot between  $\ln(\alpha)$  and  $h\nu$ . The variation of band gap with Urbach tail is shown in Fig. 8. Then, it appears clearly that  $E_g$  and  $E_u$  are inversely correlated.

To investigate the influence of deposition time and roughness on the optical reflectance  $R(\lambda)$ , we calculated the effective solar reflectivity  $R_{eff}$  using the following equation: [31].

$$R_{eff} = \frac{\int_{300nm}^{1200nm} I_{AM1.5G}(\lambda) \times R(\lambda) d\lambda}{\int_{300nm}^{1200nm} I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda} \tag{9}$$

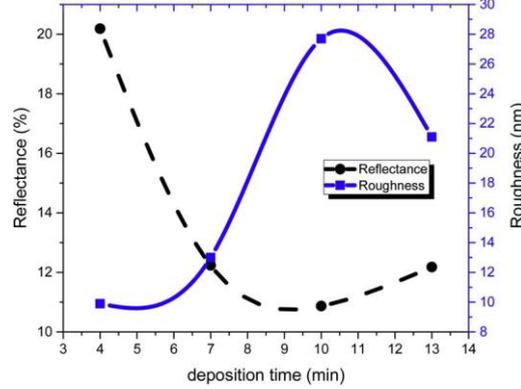


Fig. 9. Variation of the weighted reflectance and roughness versus deposition time.

Table 5

Electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis.

Deposition time	Conductivity ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Carrier Concentrations ( $\text{cm}^{-3}$ )	Hall Coefficient ( $\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ )	Sheet resistance Rsh( $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ )
04 min	$3.23 \cdot 10^{+1}$	$-1.29 \cdot 10^{+20}$	$-4.80 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$
07 min	$5.87 \cdot 10^{+1}$	$-1.69 \cdot 10^{+20}$	$-3.67 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$
10 min	$1.27 \cdot 10^{+2}$	$-2.63 \cdot 10^{+20}$	$-2.36 \cdot 10^{-2}$	$4.50 \cdot 10^{-2}$
13 min	$7.30 \cdot 10^{+1}$	$-1.21 \cdot 10^{+20}$	$-5.12 \cdot 10^{-2}$	$6.84 \cdot 10^{-2}$

Where,  $R(\lambda)$  is the measured reflectivity and  $I_{\text{AM1.5}}$  is the photon flux density of the AM1.5 G solar spectrum. From Fig. 9, we can say that the effective reflectance is inversely proportional to the roughness. Also, a minimum value is reached for SnO<sub>2</sub>(10 min) sample.

Table 4 summarizes the variation of band gap energy, crystallite size, roughness, thickness and Urbach tail for different deposition time. As can be concluded from XRD and AFM studies the crystallite size increases with increasing deposition time from 4 to 10 min. These results explain the low increase of the roughness with increase of deposition time which demonstrates the best quality of films obtained for 10 min despite the presence of roughness. However, the disorder is inversely proportional to the optical band gap, which explains the decrease of disorder as a function of deposition time.

### 3.4. Electrical properties

The electrical properties of thin films are dependent on various growth parameters such as composition, thickness, and substrate temperature [29]. The electrical properties of SnO<sub>2</sub> films were investigated by Hall Effect measurements. The carrier concentrations, Hall coefficient, conductivity and sheet resistance of the films are given in Table 5. According to the obtained results, all samples have n-type conduction. The conductivity increases with the increase of deposition time from  $32.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 4 min up to  $127 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 10 min owing the surface condition. For similar concentration of 0.1 mol/L, Abdelkrim et al. [11] obtained lower conductivity values of  $51.94 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Further, comparing with many other works [10,20,32] yields that SnO<sub>2</sub> (10 min) conductivity is among the highest. However, a low degradation of conductivity is observed at 13 min, this may be due to degradation of surface morphology and the decrease of the grain size previously shown in AFM images and XRD studies. This result is in good agreement with the  $E_a$  values since the resistivity depends of disorder in material.

### 3.5. Optical-electrical performance

Usually, choosing a good TCO material for a specific application involves the use of merit functions which relate the optical transparency and the electrical conductivity (or resistivity) of the material. However, merit functions can suffer from some mathematical and physical limitations such as being non-bijective, empirical, etc. [33]. Therefore, we followed the same idea of [33] and constructed a 2D diagram composed of two contradictory TCO characteristics: the optical loss defined as  $1 - T$  at (400 – 900nm), and the sheet resistance  $R_{sh} = \rho / d$  where  $\rho$  is the resistivity and  $d$  is the layer thickness. Indeed, a good TCO material should exhibit small optical loss and small sheet resistance at the same time.

To make a proper comparison, we calculated  $1 - T$  and  $R_{sh}$  for our SnO<sub>2</sub> samples and depicted the results in Fig. 10. We also included other experimental values from seven different references (see Table 6). As expected, SnO<sub>2</sub> (10 min) surpassed all our samples (i.e. 04, 07 and 13 min) in terms of optical loss and sheet resistance. In addition, the sample could dominate six experimental works in terms of optical loss [11,19,20,34–36]), and two in terms of sheet resistance [34,37]. The subset indicated with green circles, i.e. Refs [19,35,37] constitute the so called “Pareto front” or “Pareto set”, it contains points that are not dominated by any

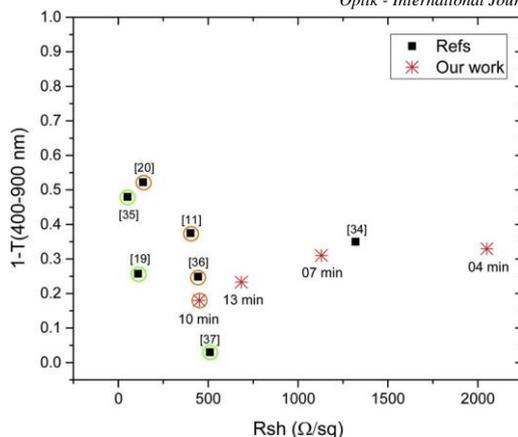


Fig. 10. A pareto front of SnO<sub>2</sub> thin films prepared in this work and literature.

Table 6

Transmittance and sheet resistance of SnO<sub>2</sub> thin films for our work and literature.

	Our work				Refs						
	04 min	07 min	10min	13 min	[11]	[19]	[20]	[34]	[35]	[36]	[37]
T (%) 400–900 (nm)	67.06	68.98	82.01	76.71	62.49	74.28	47.76	65	52	75.12	97
R <sub>sh</sub> (ohms/sq)	2500	1130	450	684	401.8	109.81	138	1320	51.26	443.8	509

other points. A second subset indicated by orange circles can be determined if we eliminate the first Pareto front. Our best sample (SnO<sub>2</sub> 10 min) belongs to this sub-optimal set.

#### 4. Conclusion

The aim of this work was to show that a good properties in term of conductivity, transmittance, surface morphology and structural properties of undoped SnO<sub>2</sub> thin films can be obtained by controlling deposition time. Indeed, deposition time was varied to show the importance of processing and its influence on the physico-chemical properties of SnO<sub>2</sub> thin films. The thin films (in the range 150–350 nm of thickness) were successfully deposited on glass substrate at 350 °C by spray pyrolysis technique. XRD study indicated that the films correspond to tin oxide with a tetragonal symmetry. The optical study showed high transmission and large optical band gap between 3.98 and 4.09 eV. From electrical measurements it was found that the films have n-type conduction. The films properties improve with the increase of the deposition time and thickness with a low degradation after 10 min. From these results, it can be concluded that the structural, morphological, optical and electrical properties strongly depend on the elaboration process of the deposited films and make them suitable candidates for optoelectronic devices and particularly in solar cells field.

#### Acknowledgments

Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, Hauts-de-France Region and FEDER are acknowledged for supporting and funding partially this work. References

- [1] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Transparent conductors-A status review, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1–44.
- [2] N. Kanai, T. Nuda, K. Ueta, K. Hashimoto, T. Watanabe, H. Ohsaki, Photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin film stacks prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum* 74 (2004) 723–727.
- [3] Z. Zhang, S.M. Zakeeruddin, B.C. O'Regan, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, Influence of 4-Guanidinobutyric acid as Coad sorbent in reducing recombination in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21818–21824.
- [4] R. Vazquez-Arreguin, M. Aguilar-Fruits, C. Falcony-Guajardo, A. Castaneda-Galvan, L. Mariscal-Becerra, S. Gallardo-Hernandez, G. Alarcon-Flores, M. GarciaRocha, Electrical, optical and structural properties of SnO<sub>2</sub>: Sb: F thin films deposited from Sn(acac)<sub>2</sub> by spray pyrolysis, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (3) (2016) Q101–Q107.
- [5] I.A. Karapatnitski, K.A. Mit, D.M. Mukhamedshina, N.B. Beisenkhanov, Optical, structural and electrical properties of tin oxide films prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 151–152 (2002) 76–81.
- [6] Y. Mo, Y. Okawa, T. Nakai, M. Tajima, K. Natukawa, Preparation of SnO films with high sensitivity and selectivity to CHOH by oxygen radical assisted electron beam evaporation for micro-machined gas sensors, *Thin Solid Films* 416 (2002) 248–253.
- [7] S.C. Lee, J.H. Lee, T.S. Oh, Y.H. Kim, Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75 (2003) 481–487.
- [8] Y. Matsui, M. Mitsuhashi, Y. Goto, Early stage of tin oxide film growth in chemical vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.* 169 (2003) 549–552.
- [9] R.S. Niranjana, I.S. Mulla, Spin coated tin oxide: a highly sensitive hydrocarbon sensor, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.* 103 (2003) 103–107.
- [10] C. Khelifi, A. Attaf, H. Saidi, Yahi A, M. Dahnoun, A. Saadi, Effect of solution flow on the properties of tin dioxide SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Optik* 127 (2016) 11055–11062.

- [11] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouhab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis, *Optik* 127 (2016) 2653–2658.
- [12] R.L. Orimi, M. Maghouli, Optical characterization of SnO<sub>2</sub> nanostructure thin films, annealed at different temperatures, *Optik* 127 (2016) 263–266.
- [13] P. Chand Sukriti, Effect of pH values on the structural, optical and electrical Properties of SnO<sub>2</sub> nanostructures, *Optik* 181 (2019) 768–778.
- [14] N.D. Md Sin, S.A. Kamaruddin, M.Z. Musa, M. Rusop, Effect of deposition time SnO<sub>2</sub> thin film deposited using thermal CVD for humidity sensor application, *ISIEA* 2011 (2011).
- [15] T. Arini, A.H. Yuwono, L.H. Lalasari, N. Sofyan, G. Ramahdita, F. Firdiyono, A. Subhan, C. Hudaya, The influence of deposition time and substrate temperature during the spray pyrolysis process on the resistivity and optical transmittance of 2 W% fluorine-doped tin oxide conducting glass, *Metalurgy and Mater. Eng.* 7 (2016) 8.
- [16] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 185–198.
- [17] S. Chacko, N.S. Philip, K.G. Gopandran, P. Koshy, V.K. Vaidyan, Nanostructural and surface morphological evolution of chemically sprayed SnO<sub>2</sub> thin films, *Appl. Surf. Chem.* 254 (2008) 2179–w.
- [18] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua, M.S. Aida, Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub>: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications, *Superlatt. Microstruct.* 83 (2015) 78–88.
- [19] G. Turgut, E. Sönmez, Synthesis and characterization of Mo doped SnO<sub>2</sub> thin films with spray pyrolysis, *Superlatt. Microstruct.* 69 (2014) 175–186.
- [20] A. Rahal, A. Benhaoua, C. Bouzidi, B. Benhaoua, B. Gasmii, Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic, *Superlatt. Microstruct.* 76 (2014) 105–114.
- [21] R. Guinebretiére, X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, *ISTE LTD, London*, 2007.
- [22] S.N. Ariffin, H.N. Lim, Z.A. Talib, A. Pandikumar, N.M. Huang, Aerosol-assisted chemical vapor deposition of metal oxide thin films for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 2115–2131.
- [23] M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turki, Spray solution flow rate effect on growth, optoelectronic characteristics and photoluminescence of SnO<sub>2</sub>: F thin films for photovoltaic application, *Optik* 126 (2015) 708–714.
- [24] B.Ö. Uysal, Ü.Ö.A. Arner, Structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> nano films by spin-coating method, *Appl. Surf. Sci.* 350 (2015) 74–78.
- [25] A. Tischner, T. Maier, C. Stepper, A. Köck, Ultrathin SnO<sub>2</sub> gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide, *Sensor. Actua. B: Chem.* 134 (2008) 796–802.
- [26] A.R. Forouhi, I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7018–7026.
- [27] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (1935) 636–679.
- [28] K. Von Rottkay, M. Rubin, Optical indices of pyrolytic tin-oxide glass, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426 (1996) 449.
- [29] M.N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kezzoula, K. Sahraoui, Investigation on the structural, optical and electrical properties of mixed SnS<sub>2</sub>-CDS thin films, *Optik* 131 (2017) 152–164.
- [30] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of Solids, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [31] C. Bouzara, S. Kaci, A. Boukezzata, F. Kezzoula, I. Bozetine, A. Keffous, M. Trari, A. Manseri, H. Menari, R. Azzouz, M. Leitgeb, M.A. Ouadfel, L. Talbi, K. Benfadel, Y. Ouadah, Study of optical properties of nanocrystalline zinc phosphide thin films, *Silicon* 11 (2019) 331–337.
- [32] N. Memarian, S.M. Rozati, E. Elamurgu, E. Fortunato, Characterization of SnO<sub>2</sub>:F Thin films deposited by an economic spray pyrolysis technique, *Phys. Status Solidi* 9 (2010) 2277–2281.
- [33] R. Miloua, Z. Kezzoula, N. Benramdane, Pareto-optimal transparent conductive oxides, *RSC Adv.* 2 (2012) 3210–3213.
- [34] S. Chacko, N.S. Philip, V.K. Vaidyan, Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films, *Phys. Stat. Sol.* 10 (2007) 3305–3315.
- [35] R.R. Kasar, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma, *Physica B* 403 (2008) 3724–3729.
- [36] K. Ravichandran, K. Thirumurugan, Type inversion and certain physical properties of spray pyrolysed SnO<sub>2</sub>: AL films for novel transparent electronics applications, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2) (2014) 97–102.
- [37] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, Some physical properties of fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Electron.* 2 (1991) 40–45.

## Résumé

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) ont la particularité de combiner une haute transparence optique et une bonne conductivité électrique, ces deux propriétés importantes confèrent aux TCO un large domaine d'application et sont particulièrement requises pour leur utilisation dans les cellules solaires photovoltaïques comme couche fenêtre. Cette thèse a pour objectif la préparation et la caractérisation de couches minces de deux types de TCO du système Sn-Zn-O à savoir l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  et le matériau ternaire  $\text{ZnSnO}_3$  par la méthode spray pyrolyse, qui est une technique chimique simple et non onéreuse. Dans la première partie de ce travail, deux séries d'échantillons ont été élaborées en variant la molarité et le temps de dépôt et en fixant les autres paramètres tels que : la nature du précurseur, du dissolvant et la température du substrat, l'objectif étant d'optimiser ces deux conditions de dépôt. Les résultats obtenus des différentes caractérisations (DRX, AFM, UV-Visible-PIR et par Effet-Hall), montrent que les couches minces  $\text{SnO}_2$  de type n élaborées à 350 °C avec une concentration 0,1 mol/l d'une solution ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et pendant un temps de dépôt de 10 minutes présentent les meilleures propriétés optoélectroniques. Les couches minces  $\text{ZnSnO}_3$  ont été obtenues par la même technique à une température de substrat de 350 °C. Un recuit thermique à 400 °C pendant une heure a amélioré relativement la qualité cristalline et les propriétés optiques des couches déposées, l'augmentation du temps de recuit a causé la dégradation des propriétés de cette phase qui ne présente pas un bon caractère conducteur.

## Abstract

Transparent conductive oxides (TCO) have the particularity of combining high optical transparency and good electrical conductivity, these two important properties give TCO a wide field of application, particularly required for their use in photovoltaic solar cells as a window layer. The aims of this thesis is to prepare and characterize thin layers of two types of TCO in the Sn-Zn-O system, namely tin oxide  $\text{SnO}_2$  and the ternary material  $\text{ZnSnO}_3$  by the spray pyrolysis method, which is a simple and inexpensive chemical technique. In the first part of this work, two series of samples were developed by varying the molarity and the deposition time and by fixing the other parameters such as: the nature of the precursor, of the solvent and the temperature of the substrate, the objective being to optimize these two deposit conditions. Les résultats obtenus des différentes caractérisations (DRX, AFM, UV-Visible-PIR et par Effet-Hall), montrent que les couches minces  $\text{SnO}_2$  de type n élaborées à 350 °C avec une concentration 0,1 mol/l d'une solution ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et pendant un temps de dépôt de 10 minutes présentent les meilleures propriétés optoélectroniques. The  $\text{ZnSnO}_3$  thin layers were obtained by the same technique at a substrate temperature of 350 °C. Thermal annealing at 400 °C for one hour relatively improved the crystalline quality and the optical properties of the deposited layers, the increase in annealing time caused the degradation of the properties of this phase which does not have a good conductive character.

## ملخص

تتميز الأكاسيد الموصلية الشفافة (TCO) بخاصية الجمع بين الشفافية البصرية العالية والموصلية الكهربائية الجيدة، وهاتان الخاصيتان الهامتان تمنحان TCO مجالاً واسعاً للتطبيق ومطلوبين بشكل خاص لاستخدامهما في الخلايا الشمسية الضوئية كطبقة نافذة. تهدف هذه الرسالة إلى إعداد وتوصيف الطبقات الرقيقة لنوعين من TCO لنظام Sn-Zn-O، وهما أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  والمواد الثلاثية  $\text{ZnSnO}_3$  بواسطة طريقة الانحلال الحراري بالررش، وهي تقنية كيميائية بسيطة وغير مكلفة. في الجزء الأول من هذا العمل، تم تطوير سلسلتين من العينات عن طريق تغيير التركيز ووقت الترسيب وتحديد المعالم الأخرى مثل: المذيب ودرجة حرارة التركيز. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من الخصائص المختلفة (DRX، AFM، UV-Visible-PIR، وبواسطة Hall Effect)، أن طبقات  $\text{SnO}_2$  الرقيقة نوع n تنتج عند 350 درجة مئوية بتركيز 0.1 مول / لتر من محلول ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ووقت ترسيب 10 دقائق لديها أفضل الخصائص الإلكترونية البصرية. تم الحصول على الطبقات الرقيقة  $\text{ZnSnO}_3$  بنفس التقنية عند درجة حرارة 350 درجة مئوية. العلاج الحراري عند 400 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة تحسن نسبياً من الجودة البلورية والخصائص البصرية، تسببت الزيادة في وقت العلاج في التدهور من الخصائص.