

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la
recherche scientifique



Université Saad Dahleb Blida 1

Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en
Physique

Option : physique des matériaux

Thème :

**Elaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde
d'étain (SnO₂) déposées par la technique APCVD**

Présenté par :

Nedjai Ikram

Laboratoire : LASICOM

Devant le jury :

Mr. A .BOUMEDDIENE	MCB. Univ. Blida 1	président
Mme. H. OULDARAB	MAA. Univ. Khemis-Miliana	promotrice
Mme. S. OUIR	MCB. Univ. Blida 1	Examinatrice

Blida, décembre 2020

Remerciements

Je tiens en premier lieu, à remercier le bon Dieu tout-puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience, pour effectuer ce travail.

La première personne que je tiens à remercier chaleureusement est mon encadreur **Madame H. OULDARAB**, pour ses orientations, ses remarques judicieuses, sa disponibilité et sa gentillesse qui ont constitués un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port

Je tiens à remercier. **Monsieur A. BOUMEDDIENE**, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire et **Madame. S. Ouir** d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un très grand remerciement a monsieur le directeur de LASICOM le professeur **M.DERBAL** pour tous ses efforts qui nous ont facilité nos travaux dans ce laboratoire

Je remercie aussi tous les autres membres de l'équipe de LASICOM : monsieur le **docteur REKIK BRAHIM, madame F. Bouamra**

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide et ont contribué à la réalisation de ce travail. Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues et amis.

Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à ma famille, source de mon bonheur, et qui m'a particulièrement aidée dans les situations difficiles.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire a....

A mes parents, Pour l'éducation pour leurs patiences et leurs sacrifices.

A mon frère et à ma sœur ;

A mes chères tentes ;

A tous mes proches ;

A tous mes ami(e)s ;

A tous ce que j'aime.

Nedjai ikram

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) par la technique CVD à pression atmosphérique sur des substrats en verre. Nous avons étudié l'Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologique et spectroscopique IR. Le dispositif expérimental de la technique APCVD utilisé pour la préparation des couches existe au niveau du laboratoire LASICOM de l'université Saad Dahlab de Blida. L'étude structurale par diffraction des rayons X a montré la formation du SnO_2 poly cristallin de structure tétragonale de type rutile avec une orientation préférentielle selon le plan (110). Les images MEB ont permis de définir la morphologie de couches obtenues. L'analyse spectroscopique effectuée par la spectroscopie IR a confirmé la formation du SnO_2 avec les modes de vibrations caractéristique des liaisons Sn-O et Sn-O-Sn.

Mots clés : L'oxyde d'étain, Couche minces, mode de vibration, DRX, Infrarouge (FTIR)

Abstract

In this work, we prepared tin oxide (SnO_2) thin films by the Chemical Vapor Deposition (CVD) technique at atmospheric pressure on glass substrates. We studied the Effect of heat treatment on the structural and spectroscopic IR properties. The experimental device of the APCVD technique was developed at the LASICOM laboratory in the Saad Dahlab University of Blida. The study of structural properties by X-ray diffraction showed the formation of the polycrystalline SnO_2 with a tetragonal rutile-type structure, and preferential orientation according to the plan (110). The second part was to give the experimental results carried out by Infrared spectroscopy who have confirmed the training of SnO_2 with the characteristic vibration modes of Sn-O and Sn-O-Sn bonds.

Keywords: Tin oxide, thin films, mode of vibration, XRD, The infrared.

الملخص

في هذا العمل، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) بتقنية CVD عند الضغط الجوي العادي على حامل من الزجاج. درسنا تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص FTIR, DRX, MEB. قمنا بتحضير اطبقات الرقيقة بواسطة جهاز APCVD على مستوى مخبر السطوح البينية و الطبقات الرقيقة (LASICOM) الموجود في كلية العلوم بجامعة سعد دحلب بالبلدية . دراسة البنية البلورية عن طريق انعراج الاشعة السينية اثبت ان هذه الطبقات لها بنية ثنائي اكسيد القصدير المتعدد التبلور Rutile ذات نظام رباعي مع اتجاه النمو. (110). بينما النتائج التجريبية المحصل عليها عن طريق FTIR التي اثبتت تشكل ثنائي اكسيد القصدير مع وجود انماط الاهتزاز الخاصة بالروابط Sn-O-Sn و Sn-O .
كلمات مفتاحية : ثنائي اكسيد القصدير (SnO_2), الطبقات الرقيقة , انماط الاهتزاز , DRX, الاشعة تحت الحمراء .

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Dédicaces

Table de matière

Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : Généralités sur l'oxyde de SnO₂.	
1.1. Introduction.....	4
1.2. Propriétés de dioxyde d'étain (SnO ₂).....	4
1.2.1. Propriétés structurales	4
1.2.2. Différentes phases de SnO ₂	5
1.2.3. Propriétés électronique	5
1.2.4. Propriétés électriques.....	6
1.2.5. Propriétés optiques.....	6
1.2.6. Propriétés vibrationnelles	7
1.3. Applications des couches minces d'oxyde d'étain.....	8
1.3.1 Applications photovoltaïques	9
1.3.2. Détection des gaz.....	9
1.3.3 Catalyse hétérogène.....	10
1.3.4 Piles au lithium.....	11
1.3.5 Autres applications.....	11
1.4 Méthodes d'élaboration des couches minces de SnO ₂	12
1.4.1 Sol gel.....	12
1.4.2 Ablation laser.....	13
1.4.3 Pulvérisation cathodique	14
1.4.4 Pyrolyse par Spray	15
1.4.5 La méthode de dépôt chimique en phase vapeur	15
1.6 Conclusion	17

Chapitre 2 : Technique d'élaboration et de caractérisation.

2.1. Introduction	19
2.2. La technique de dépôt chimique en phase vapeur	19
2.2.1 Principe de la croissance cristalline par la méthode CVD.....	19
2.3. Dépôt de l'oxyde d'étain par APCVD.....	21
2.3.1. Dispositif expérimental	21
2.3.2. Méthode d'élaboration	22
2.3.2.1 Choix du substrat	22
2.3.2.2 Découpage du substrat	22
2.3.2.3 Nettoyage du substrat.....	22
2.3.2.4 Préparation des solutions	23
2.3.2.5 Conditions expérimental.....	23
2.3.3 Le recuit thermique des couches minces.....	23
2.4. Techniques de caractérisation.....	24
2.4.1. Diffraction des rayons X.....	24
2.4.2. Caractérisation morphologique (MEB).....	26
2.4.3. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	28
2.5 Conclusion	29

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1. Introduction.....	31
3.2. Analyse structurale	31
3.2.1. Influence du recuit sur les paramètres de maille	35
3.2.2. Taille des grains du SnO ₂	35
3.3. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	36
3.4. Analyse par la spectrométrie infrarouge (IR).....	38

Conclusion générale	42
----------------------------------	----

Références bibliographiques	41
--	----

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain (structure de type Rutile) [9].....	4
Figure 1.2 : Diagramme énergétique de SnO ₂ [15].....	5
Figure 1.3 : La structure de bandes de SnO ₂	6
Figure 1.4 : Courbe de dispersion des phonons de SnO ₂ dans la 1ere zone de Brillouin.....	7
Figure 1.5 : Spectre infrarouge de SnO ₂ en couche minces dans la gamme 500 à 700 cm ⁻¹ [19].....	8
Figure 1.5 : Spectre FTIR de SnO ₂ en couches minces è différentes températures de recuits..	9
Figure 1.6 Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [20].....	10.
Figure 1.7 : Schéma représentant les différentes parties d'un capteur de gaz.....	11
Figure 1.8 : Les différentes techniques de dépôts de couches minces.....	13
Figure 1.9 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.....	14
Figure. 1.10 : Schéma de principe d'ablation laser.....	15
Figure. 1.11 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [37].....	15
Figure. 1.12 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	16
Figure 1.13 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.....	17
Figure 2.1 Représentation des étapes de croissance des couches minces de SnO ₂ parCVD.....	19
Figure 2.2 : Dispositif expérimental de la technique CVD.....	21
Figure .2.3 : Principe de la loi de Bragg [43].	25
Figure 2.4 : Illustration de calcul β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	26
Figure 2.5 : Représentation schématique d'un MEB [44].....	27
Figure 2.6 : Interaction entre faisceau d'électron et la surface d'échantillon.....	27
Figure 2.7 : Schéma d'un spectroscopie infrarouge à transformée de	29
Figure 3.1 : Diffractomètre X'PertPro MPD de Panalytical.....	31
Figure 3.2 : Spectres DRX de SnO ₂ en couches minces non recuit et recuit à 300°C et à 600°C.....	33
Figure 3.3 : Fiche ASTM (ref—code 00-041-144)	33
Figure 3.4 : Microscope électronique à balayage FAI QUANTA 650.....	37
Figure 3.5 : Images MEB d'une couche mince de SnO ₂ déposée par la technique APCVD à 400 °C. (a) avant recuit ;(b) après recuit.	37
Figure 3.6 : Spectrometre IR de type VARIAN 1000 FTIR.....	37
Figure 3.7 : Spectres IR des échantillons non recuit et recuit 300°C	37
Figure 3.8 : Partie du spectre IR dans la gamme 400-700.....	38
Figure 3.7 Spectres IR de couches minces de SnO ₂ non recuit (a) Entre 400 et 4000cm ⁻¹ (b) Entre 400 et 1200 cm ⁻¹	39
Figure 3.8 : Partie du spectre dans la gamme 400-700 cm ⁻¹	40

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 2 :

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales de déposition des couches dioxyde d'étain.....23

CHAPITRE 3 :

Tableau 3.1 : comparaison de nos valeurs des paramètres de maille a et c avec ceux de la littérature..34

Tableau 3.2 : L'influence du recuit sur Les valeurs des paramètres de maille SnO₂.....35

Tableau 3.3 : Taille des cristallites (D) des couches de SnO₂ recuit et non recuit36

Tableau 3.4.: Les fréquences cm⁻¹ des modes de vibration FTIR de SnO₂.....41

Tableau 3 .5: Les fréquences cm⁻¹ des modes de vibration des liaisons dans le réseau SnO₂.....41

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, les questions énergétiques et les problèmes liés à la pollution atmosphérique sont au cœur des préoccupations politiques, économiques et environnementales dans le monde. Les oxydes conducteurs et transparents (TCO) est une classe de matériaux de la famille oxydes de métaux qui combine haute conductivité électrique avec transparence optique. La grande variété des propriétés électroniques et chimiques de leurs surfaces les rend très attractif pour la recherche fondamentale et les applications technologiques.

Ces matériaux couvrent une large gamme de propriétés électriques, allant des isolants à large bande jusqu'aux métaux et supraconducteurs.

Le dioxyde d'étain SnO_2 (phase cassitérite de structure Tetragonal) est un matériau très attractif du point de vue électrique. A l'état massif Il est isolant mais en couches minces il devient semi conducteur cette propriété lui confère d'être un matériau important en raison de sa grande transparence et bonne conductivité électrique. De plus, ces films sont chimiquement stable, mécaniquement durs et peuvent résister à une température élevée, ce qui les rend attractifs dans une grande variété d'applications technologiques potentielles, telles que: réflecteurs de chaleur dans les cellules solaires, électrodes dans les dispositifs optoélectroniques [1], matériau d'anode pour batteries au lithium-ion [2], photocatalyseur [3], entre autres. En particulier, il est utilisé dans le domaine de détection des gaz polluants et nocifs en profitant du changement des propriétés de conductivité lors de l'adsorption du gaz détecté [4,5].

Le dioxyde d'étain en couches minces ou nanostructures peut être élaborées par plusieurs techniques de croissance cristalline telles que la pyrolyse par spray, la CVD, la pulvérisation cathodique, la RGTO, le Sol-Gel...etc .[6]

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est l'élaboration des couches minces de SnO_2 par la technique APCVD (Déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique) et l'étude de l'Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et spectroscopique IR.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres et d'une Conclusion générale.

Le **premier chapitre** est destiné à la recherche bibliographique sur les propriétés physiques des oxydes semi-conducteurs transparents (TCO), notamment les propriétés de

l'oxyde d'étain, aux méthodes de dépôt de SnO₂ en couches minces et ses domaines d'applications.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la description de la méthode APCVD (principe, montage), les conditions expérimentales ainsi que les techniques de caractérisation des couches minces et les appareillages utilisés dans ce travail.

Le **troisième chapitre** est dédié aux discussions des résultats obtenus par les techniques de caractérisations (DRX, MEB, FTIR) utilisées pour analyser la morphologie, la structure, les propriétés spectroscopique IR des couches de SnO₂.

Et en termine par une conclusion générale qui résumera l'essentiel de ce travail.

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de SnO₂

1.1. Introduction

Le dioxyde d'étain est un matériau chimiquement inerte et dure mécaniquement ; il résiste aux hautes températures, stable vis à vis de l'atmosphère et présente des propriétés importantes, tant au niveau structural que électriques et optiques. C'est la raison pour laquelle il a été largement étudié [7]. Dans ce premier chapitre, nous présentons les propriétés structurales, électriques, optiques et vibrationnelles de SnO_2 , les techniques de préparation et les domaines d'application trouvées dans la littérature.

1.2. Propriétés de dioxyde d'étain (SnO_2)

Le dioxyde d'étain possède plusieurs polymorphes à différentes pressions, c'est le principal minéral d'étain à l'état naturel (sous forme cassitérite). Dans ce travail nous nous concentrons sur cette forme (cassitérite à structure tétragonale) dans des conditions ambiantes.

1.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde d'étain SnO_2 , a une structure tétragonale de type rutile ; le groupe de symétrie d'espace est $P4_2/mnm$ ou D_{4h}^{14} . Sa maille élémentaire contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène comme le montre la figure 1.1. Chaque atome d'étain est situé au centre de six atomes d'oxygène placés aux coins d'un octaèdre régulier et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain aux coins d'un triangle équilatéral. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants: $a=b= 4.74\text{\AA}$ $c= 3.19\text{\AA}$ [8] et $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$

Les atomes de Sn sont situés en positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2a, 1/2a, 1/2c)$ et les atomes d'oxygène en $\pm (ua, -ua, 0)$ et $(1/2a, 1/2a, 1/2c) \pm (ua, ua, 0)$, avec $u = 0,307$

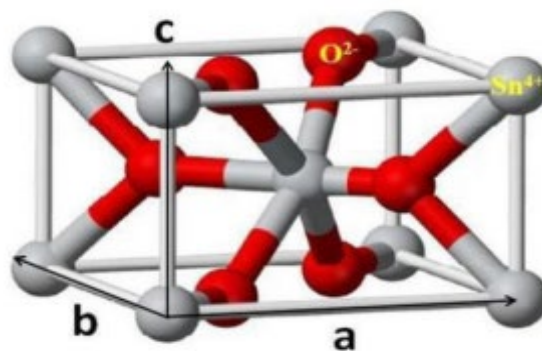


Figure 1.1 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain (structure de type Rutile) [9].

1.2.2. Différentes phases de SnO₂

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Ils sont élaborés par les différentes techniques de fabrication sont généralement non stœchiométriques, ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn₃O₄. 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 SnO₂ et Sn à une température de recuit de 450°C [10]. Ceci montre qu'un recuit des dépôts à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO₂.

La phase Sn₃O₄ apparaît lors d'un traitement thermique à 600°C pendant 5 minutes [11, 12] et se transforme en SnO₂ après un recuit à 600°C pendant une durée d'une heure.

1.2.3. Propriétés électronique

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de 3,6 eV à 300K [8]. La conductivité électrique du matériau est due aux défauts intrinsèques tel que les lacunes d'oxygènes ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels [13, 14].

La conductivité électronique est produite à cause de la mobilité des électrons à partir de la lacune d'oxygène créée possédant 2 électrons qu'elle peut céder sous l'effet de la température. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure 1.2). La concentration d'électrons libres dans SnO₂ pur est proportionnelle à celle des lacunes d'oxygènes, les atomes d'étains interstitiels agissent aussi comme donneurs intrinsèques [15].

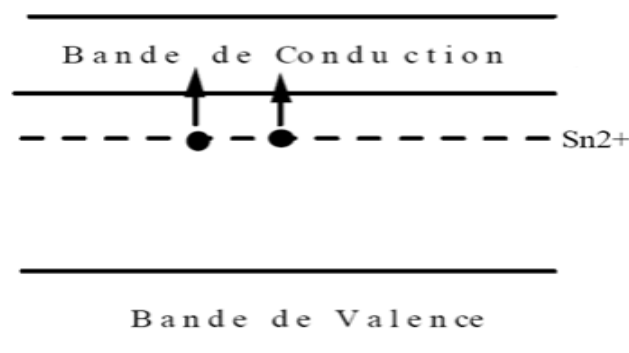


Figure I.2 ; Diagramme énergétique de SnO₂ [15].

1.2.4. Propriétés électriques

Afin d'exploiter au mieux SnO₂ pour de nouvelles applications, il est essentiel de connaître sa structure de bande électronique. Malgré une littérature fournie, de nombreuses divergences et questions non résolues existent encore. Le grand nombre d'atomes dans la maille primitive de SnO₂ (deux d'étain et quatre d'oxygène), rend le calcul de la structure de bande électronique difficile [16].

Le gap de SnO₂ en couches minces varie entre 3.6 et 4.2 eV, ses variations sont liées aux techniques d'Élaboration. Il est de type direct, ou les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs k et les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement la figure 1.3 [17]

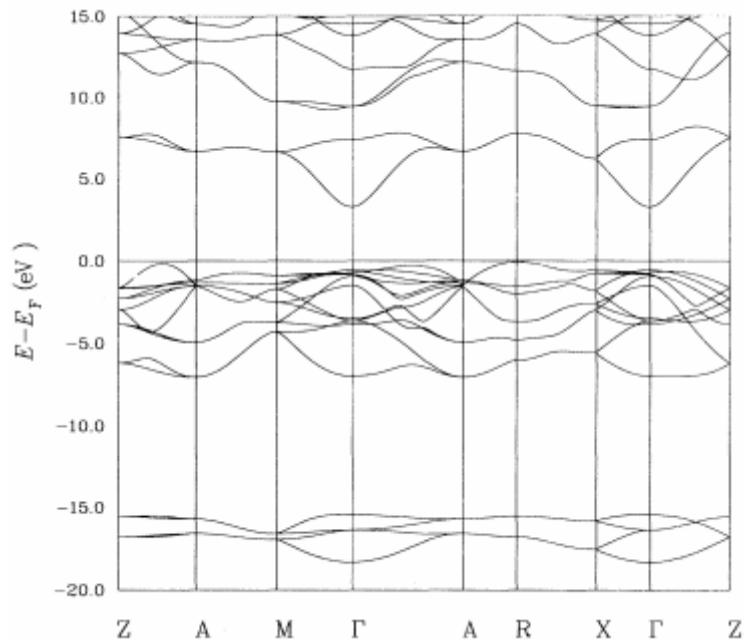


Figure 1.3: la structure de bandes de SnO₂[17]

1.2.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = hc/\lambda$, est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap).

Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre

du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible

1.2.6 Propriétés vibrationnelles :

Le SnO₂ monocristallin a une structure tétragonale type rutile de groupe de symétrie d'espace $P4_2/mnm$ et appartient au groupe ponctuel D_{4h} avec deux molécules SnO₂ par cellule unitaire. La représentation irréductible des modes optiques est donnée par

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u$$

Sur ces 18 modes, deux sont IR actifs (le mode A_{2u} et le mode E_u triplement dégénéré), quatre modes sont actifs pour le Raman (trois modes non dégénérés, A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} et le doublement dégénéré E_g) et deux sont silencieux (A_{2g} et B_{1u}). Un mode A_{2u} et deux modes E_u sont acoustiques. Le spectre des Phonons de SnO₂ est donné par la figure 1.4

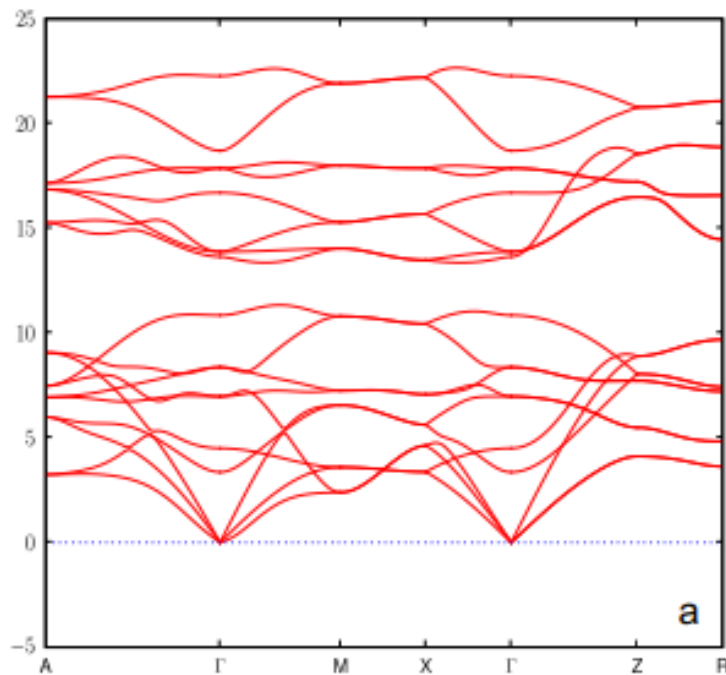


Figure 1.4 : Courbe de dispersion des phonons de SnO₂ dans la 1ère zone de Brillouin .

Les déplacements atomiques pour les modes Raman et IR actifs sont les suivants : Dans ces modes les atomes d'oxygène vibrent tandis que les atomes de Sn sont au repos. Les modes A_{1g}, B_{1g} et B_{2g} sont non dégénérés et vibrent avec des déplacements dans les plans perpendiculaires à l'axe c, tandis que le mode E_{1g} doublement dégénéré représente des vibrations avec des déplacements dans la direction de l'axe c. Le mode B_{1g} consiste en la

rotation des atomes d'oxygène autour de l'axe c, les six atomes d'oxygène de l'octaèdre participent à la vibration [18]

1.2.6.1 Spectre Infrarouge SnO₂

Plusieurs études ont été effectuées pour la détermination des types de liaisons et des modes de vibration des phonons Infrarouge et Raman de SnO₂ à l'état massif, en couches minces et nanoparticules. L'étude faite par F.Khan et al. a traité les spectres IR de SnO₂ en couches minces et l'effet du traitement thermique sur les propriétés vibrationnelles.

Le spectre de la figure 1.5 présente le spectre FTIR de SnO₂ en couches minces déposés à température ambiante non recuit et recuits à différentes températures. Les spectres montrent l'existence de trois pics situés à environ 655, 790, 985 cm⁻¹. Il a attribué le pic à 655 cm⁻¹ aux vibrations d'étirement O-Sn-O et 790 cm⁻¹ à Sn-O-Sn, tandis que le pic à 985 cm⁻¹ est dû aux vibrations du réseau. Et il a conclu que la forme des spectres FTIR et les positions des pics varient avec les voies de synthèse et la taille des particules [19]. Popescu et al [20] ont observé ces pics pour la poudre de SnO₂ à 665, 770 et 960 cm⁻¹, respectivement ; leurs pics étaient comparativement plus étroits en comparaison avec ceux de F.Khan.

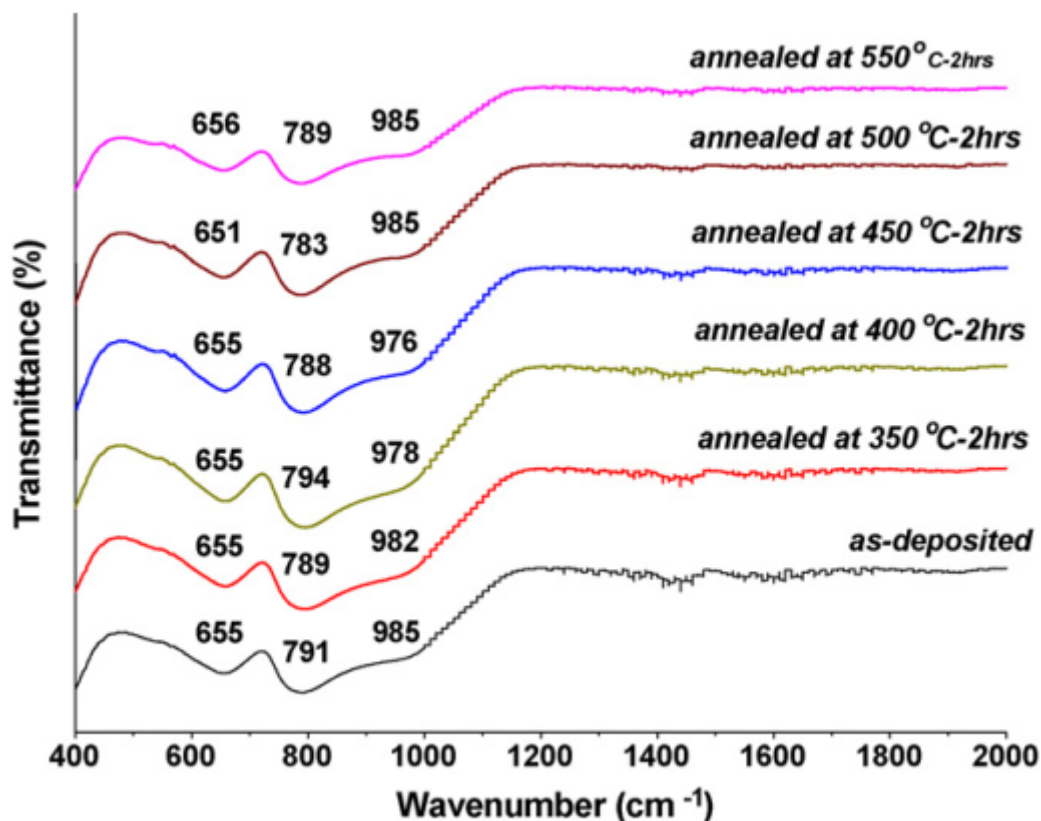


Figure 1.5 : Spectre FTIR de SnO₂ en couches minces à différentes températures de recuits.

1.3. Applications des couches minces d'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est l'un des plus intéressants semi-conducteurs qui combine entre une faible résistivité électrique et une haute transmission optique dans la gamme du visible de spectre électromagnétique, réflectivité dans le domaine d'infrarouge, stabilité chimique dans les différents environnements acides ou basiques et un coût relativement faible.

Ces excellentes propriétés lui permettent d'être utilisé dans différents domaines d'applications

1.3.1. Applications photovoltaïques

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. [20]

Le principe de la conversion photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi-conducteurs dopés p et n, dénommé comme jonction pn (dans notre exemple Si(P) et SnO₂(n)). Sous l'effet du dopage, un champ électrique est présent dans le matériau de manière permanente.

Quand un photon incident d'énergie $h\nu$ interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie $h\nu$ à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence et subit donc le champ électrique intrinsèque (Figure 1.6). Sous l'effet de ce champ, l'électron migre vers la face supérieure laissant place à un trou qui migre en direction inverse.

Des électrodes placées sur les faces supérieure et inférieure permettent de récolter les électrons et de leur faire réaliser un travail électrique pour rejoindre le trou de la face antérieure. Ce mécanisme de déplacement des électrons et des trous produit un courant électrique et par conséquent une énergie électrique.

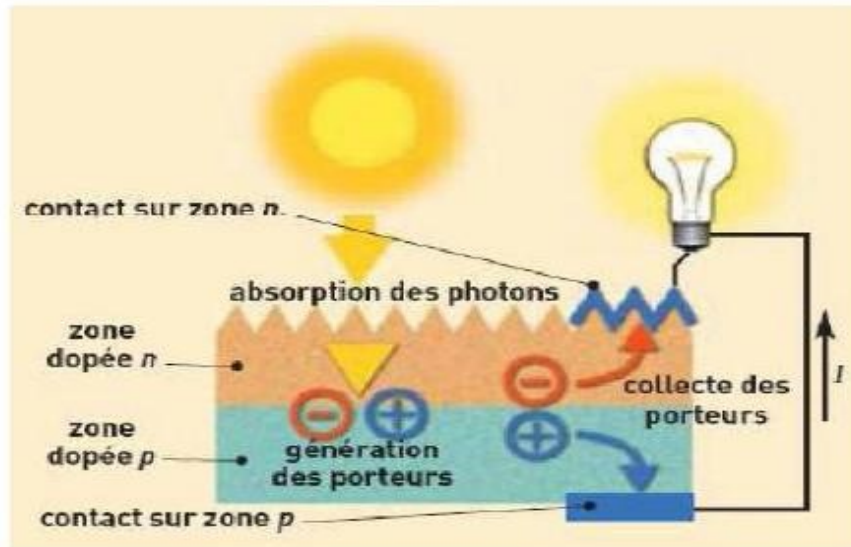


Figure 1.6. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [20].

1.3.2 Détection des gaz

Un capteur de gaz est un dispositif qui transforme l'information chimique, telle que la concentration ou de la composition d'un échantillon à analyser en un signal utile (électrique ou optique). En générale, les capteurs chimiques se composent de deux parties principales, un récepteur et un transducteur disposés comme illustré sur la figure 1.7.

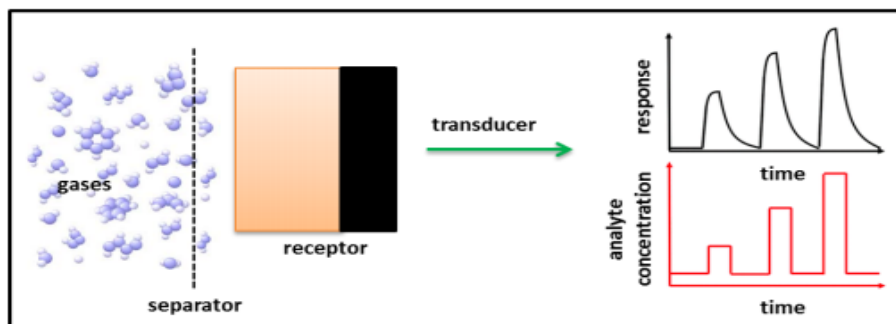


Figure 1.7. Schéma représentant les différentes parties d'un capteur de gaz

- Le récepteur : est composé d'un matériau sensible permettant la reconnaissance du composé cible avec lequel il interagit. Les mesures de la détection se basent sur la sensibilité électrique de la surface du matériau oxyde de métal, plus précisément sur le changement de la conductivité en surface après adsorption des molécules du gaz. Elle varie en fonction du comportement structural et microstructural [23-9]. Le dioxyde d'étain (SnO_2) est le matériau le plus utilisé pour sa haute sensibilité et sélectivité [24-25].

- Le système transducteur : transforme l'interaction entre le composé cible et l'élément

sensible en une quantité mesurable. Cette interaction se reconnaît dans la plupart des cas par une variation des caractéristiques physiques du matériau sensible.

1.3.3 Catalyse hétérogène :

Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène qui est une méthode alternative de traitement des polluants organiques. Les catalyseurs les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides.

Le dioxyde d'étain dopé ou non dopé possède des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x . Teraoka et al. ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même, un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO_2 est actif dans des réactions de NO_x par CO en présence de molécules O_2 à 180°C [26].

1.3.4 Piles au lithium

Au milieu des années 1990 un grand intérêt a été réservé à SnO_2 au vu de ses capacités importantes, puisqu'il a été qualifié depuis 1997 comme le remplaçant potentiel du graphite à cause de sa haute capacité spécifique et son faible coût. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et de diminuer l'encombrement qui lui est lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain sous forme de composé mixte Li_2SnO_3 / LiMn_2O_4 , ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [8].

Cependant, la mise en œuvre pratique de SnO_2 est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge / décharge. Le groupe du chimiste James Tour a révélé une anode aux propriétés remarquables, présentant les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphene nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO_2). L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions de lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode fabriquée à partir de dioxyde d'étain seul.

D'autres travaux ont été menés par Lupo et al. En utilisant un composé formé à partir de nano-particules de SnO_2 avec des sphères de carbone commandées (SnO_2/MCS) utilisé comme anodes, et les résultats expérimentaux obtenus montrent une capacité spécifique de l'ordre de 500 mAh g^{-1} . Des tentatives pour améliorer la capacité ont été réalisées par Ayorinde Hassan et al. aboutissant à une capacité spécifique de 604 mAh g^{-1} , ce qui a validé

expérimentalement l'approche de l'utilisation du SnO₂ comme anode. PeichaoLian et al. Ont procédé à la synthèse du composé SnO₂/graphene dont les performances électrochimiques montrent une importante capacité spécifique de 1304 mAhg⁻¹. Ils ont conclu que le composé SnO₂/graphene peut être utilisé comme anode pour les batteries d'ion de lithium [8].

1.3.5 Autres applications

Plusieurs autres applications de couches minces, de nanostructures ou de nano composites à base de SnO₂ ont été réalisées dans plusieurs travaux de recherche comme super-condensateur et matériau d'anode dans le domaine de stockage d'énergie [27]. Egalement utilisé comme matériau de base dans les diodes électroluminescentes, les écrans plats et d'autres dispositifs optoélectroniques [9]. Comme film conducteur transparent qui est utilisé pour définir des motifs alphanumériques et graphiques LCD.

1.4 Méthodes d'élaboration des couches minces de SnO₂

En raison des propriétés optiques et électriques des couches minces de SnO₂, en l'occurrence, la transmission optique élevée dans le domaine du visible, faible résistivité électrique et leurs caractères semi conducteur. Il est possible d'obtenir des films de structure amorphe ou cristalline. Celles-ci jouent un rôle important sur les propriétés des couches. Comme indiqué auparavant ces propriétés sont fortement liées aux procédés et aux conditions de leurs élaborations.

Le dioxyde d'étain, peut être déposé en couche minces par plusieurs techniques. Une étude bibliographique à montrer que le SnO₂ est majoritairement élaboré par deux types de méthodes :

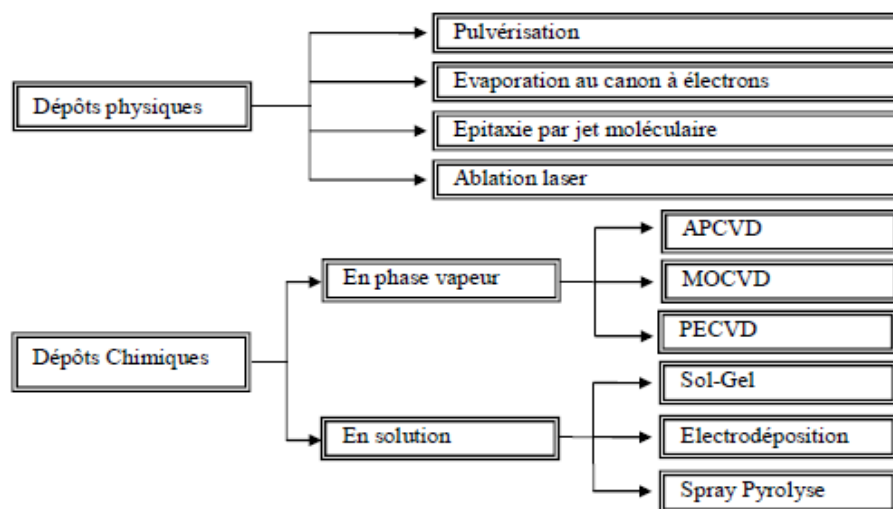


Figure 1.8: Les différentes techniques de dépôts de couches minces

- Méthodes physiques : la pulvérisation cathodique [28], l'évaporation thermique [29], La déposition assistée par laser pulsé (PLD) [30]
- Méthodes chimiques : le sol gel [31], spray pyrolyse [32]. La CVD (Chemical VaporDeposition)

Nous allons présenter une description de quelques techniques de dépôt physiques et d'autres chimiques utilisées pour l'élaboration des couches de dioxyde d'étain :

1.4.1 Sol gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide.

Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [33]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes le spin-coating ou le dip-coating. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

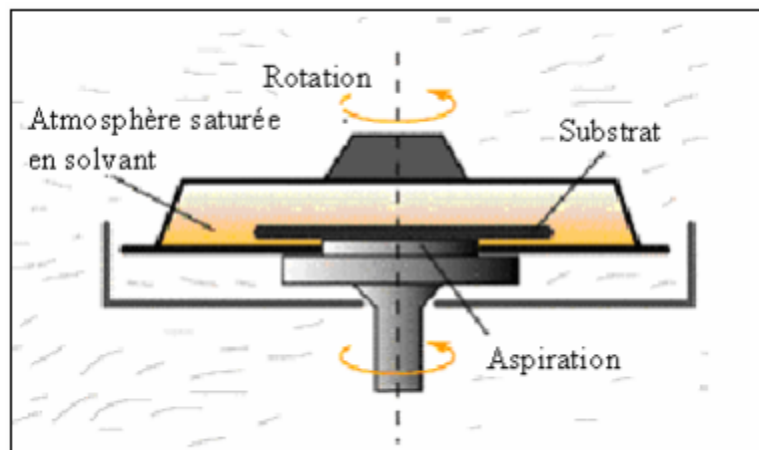


Figure 1.9 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

1.4.2 Ablation laser

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Figure. 1.9) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). L'amélioration de la qualité des dépôts par cette

technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [31]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé.

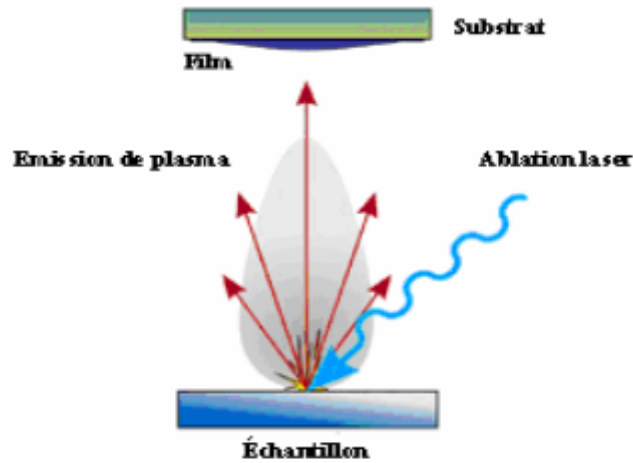


Figure 1.10 : Schéma de principe d'ablation laser.

1.4.3 Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [34].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [29].

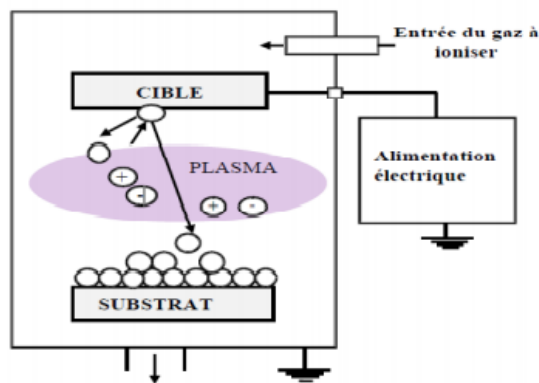


Figure 1.11 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [35].

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

1.4.4 Pyrolyse par Spray

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition.

Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

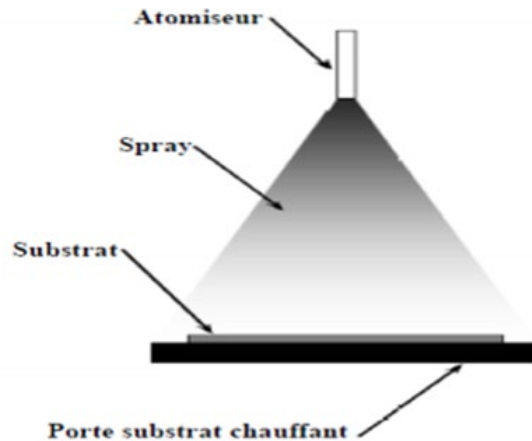


Figure 1.12 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

1.4.5 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser des dépôts à partir des précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les précurseurs utilisés sont des organométalliques. Ces derniers sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide (Figure 1.13). Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être acheminé hors réacteur. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en accord avec le matériau déposé [36].

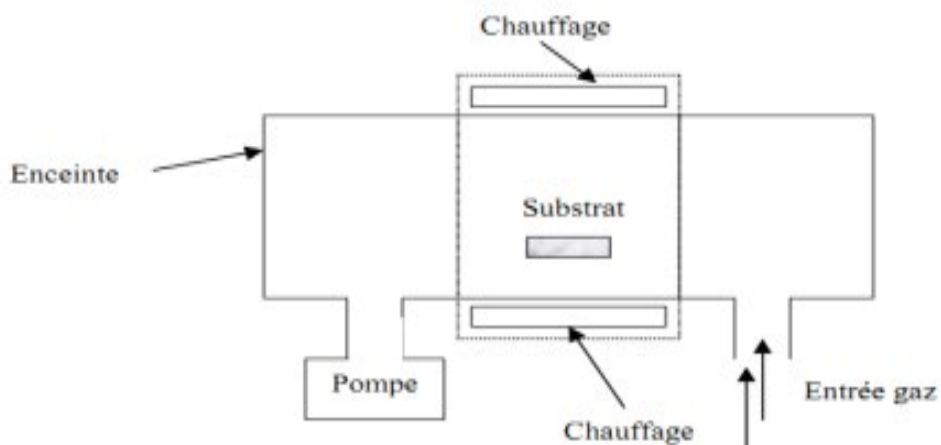


Figure 1.13 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fourni des généralités sur le matériau étudié l'oxyde d'étain avec ces propriétés structurales, électriques, optiques et vibrationnelles notamment. Il est un matériaux qui présente des propriétés optiques et électriques importantes ce qui lui a permis d'être un matériau de base dans différentes application et par conséquent attirer les chercheurs a approfondir les recherche dans ces propriétés plus exactement dans le cas dopé en utilisant différents techniques de préparation.

Chapitre II :

Elaboration des couches minces de SnO₂

Et techniques de caractérisation.

2.1. INTRODUCTION :

Comme il a été mentionné précédemment, diverses techniques ont été utilisées pour faire croître des films de SnO₂ parmi lesquelles la technique APCVD (Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique). Ce chapitre est consacré, dans une première partie, aux détails du procédé d'élaboration de couches minces par APCVD et aux conditions de préparation des substrats mis en jeu. Dans la deuxième partie nous aborderons les différents outils de caractérisations utilisés dans ce travail avec leurs principes de base à savoir la Diffraction des Rayons X (DRX),

les caractérisations morphologiques par Microscope Électronique à Balayage (MEB) et vibrationnelle par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR.

Dans ce travail nous nous sommes limités à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelles IR de nos échantillons.

2.2. La technique de dépôt chimique en phase vapeur:

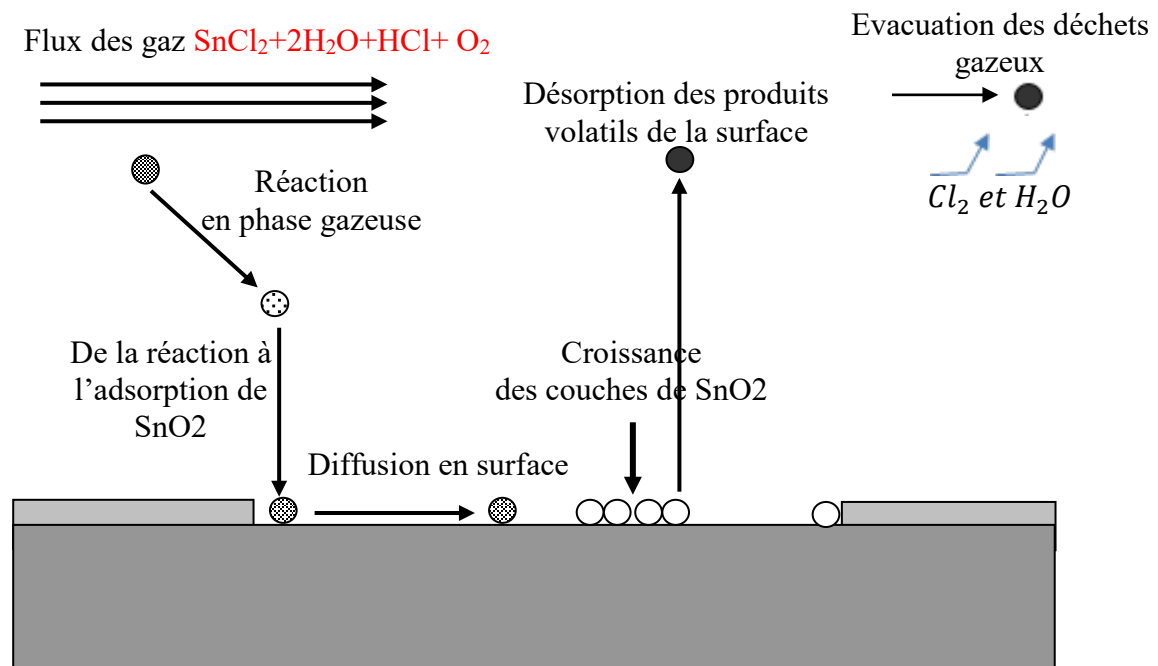
La méthode CVD est une technique favorable et adaptée à une exploitation commerciale car elle est basée sur un procédé peu coûteux et polyvalent capable de produire des films de haute qualité à un taux de croissance élevé. Plusieurs groupes ont utilisé un procédé CVD pour produire des films minces de SnO₂ utilisant différents types de précurseurs de Sn [37].

2.2.1 Principe de la croissance cristalline par la méthode CVD

Dans un réacteur CVD, il se produit des phénomènes physico-chimiques depuis l'introduction des réactifs gazeux dans le réacteur jusqu'à l'extraction des espèces produites. Ces phénomènes se résument dans la figure 2.1 et qui montre les étapes de base qui peuvent se produire pendant le processus CVD [38]:

1. Transport des réactifs gazeux de l'entrée du réacteur vers la zone de dépôt.
2. Réactions chimiques en phase gazeuse conduisant à de nouvelles espèces réactives.
3. Transport des réactifs initiaux et des produits de réaction vers la surface du substrat.
4. Adsorption de ces espèces à la surface du substrat.
5. Diffusion en surface des espèces adsorbées sur la surface jusqu'au centre de croissance.

6. Réactions en surface au centre de croissance.
7. Désorption des atomes ou molécules de déchets gazeux.
8. Transport de masse diffusif des déchets gazeux loin de la surface.
9. Transport en masse des déchets gazeux à la sortie du réacteur.



- Réactants en phase vapeur.
- ⊙ Composé résultant de la réaction et de la réadsorption
- ⊙ Diffusion à la surface du substrat du composé déposé
- Fixation du composé à la surface du substrat
- Produits volatils

Figure 2.1 : Représentation des étapes de croissance des couches minces de SnO_2 par CVD

2.3 Dépôt de l'oxyde d'étain par APCVD

Ce travail se concentre sur la réalisation de l'empilement d'oxyde d'étain, par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD qui a plusieurs avantages tels que : Dépôt rapide à basse température, la reproductibilité des dépôts des films avec une bonne précision, l'uniformité des films déposés et le recouvrement total de la surface du substrat. Dans cette partie nous allons détailler le processus à suivre.

2.3.1. Dispositif expérimental :

Le dispositif de la technique de la croissance cristalline APCVD que nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces de SnO₂ est disponible au niveau du laboratoire LASICOM et il est illustré dans la figure (2.2):

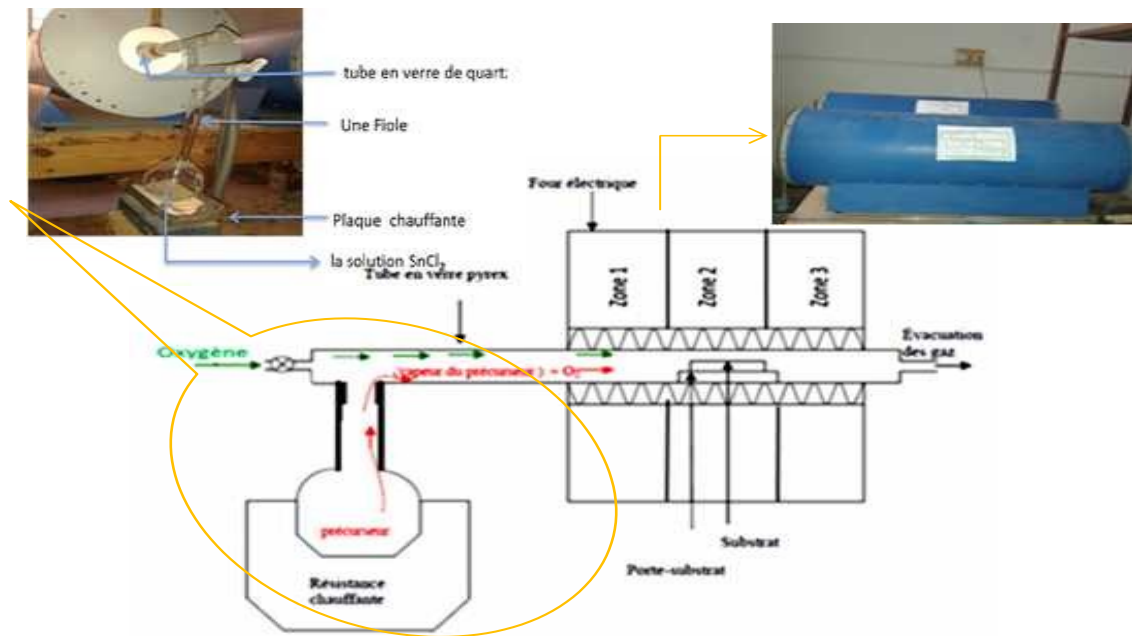


Figure 2.2 :Dispositif expérimental de la technique APCVD (LASICOM)

Le dispositif expérimental de la technique APCVD est composé de :

- Four tubulaire électrique de type **LINN, ElektroTherm** constitué de trois zones. La température dans les trois zones est contrôlée grâce à des régulateurs électriques. Le four contient des résistances en graphite qui permettent d'atteindre une température allant jusqu'à 1300°C, il est aussi équipé d'un programme qui permet de définir la rampe de la température.

- Des sources d'oxygène et d'argon de débits contrôlés constituent avec le composé contenant l'étain sous forme solution l'ensemble d'alimentation. Le contrôle de flux des gaz est effectué à l'aide des débitmètres massique de type AALBORG

- La réalisation du montage expérimental est basée sur l'adaptation d'un montage en verre sur un four électrique. Le montage en verre est constitué d'un tube en verre pyrex sur lequel arrivent les canalisations de transport des gaz et des vapeurs des précurseurs.

2.3.2 METHODE D'ELABORATION :

2.3.2.1 Choix du substrat :

Le choix des substrats est exigé par les propriétés physico-chimiques du substrat avec matériau à déposer où la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits. Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de SnO₂ de haute qualité.

2.3.2.2 Découpage du substrat :

Les substrats doivent avoir des dimensions qui répondent aux exigences des techniques de caractérisations où les échantillons ont été découpés en forme rectangulaire d'épaisseur 2mm et de surface $3 \times 1 \text{ cm}^2$. Cette géométrie est bien adaptée à nos conditions de travail. Le choix du verre ordinaire nous est imposé, vu sa disponibilité et son prix abordable. Il est clair que nous avons besoin d'un substrat conducteur et transparent pour une utilisation éventuelle en cellule solaire nanocristallines et que le verre ordinaire supporte des températures allant jusqu'à 500°C sans se ramollir [39] et que notre dépôt adhère parfaitement à ces lames de verre.

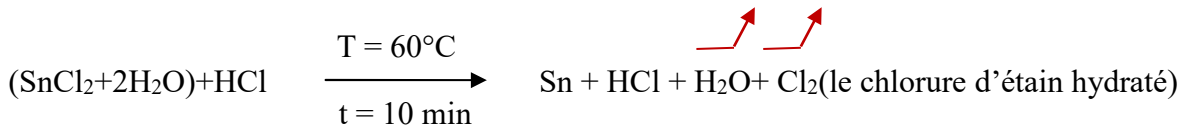
2.3.2.3 Nettoyage du substrat:

Dans le but d'avoir des échantillons de bonne qualité, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques sont très sensibles aux techniques de préparation des couches. Les substrats sont passés par trois bécjers contenant des solutions différentes et qui sont mis dans un bain à ultrasons pendant dix minutes pour chaque solution, ou le premier contient l'acide Chlorhydrique le deuxième contient de dichlorométhane et le troisième contient de l'éthanol. Ces trois passages sont suivis respectivement par un rinçage à l'eau distillée.

Après le nettoyage les substrats sont séchés et placés sur un support en verre qui a subi les mêmes étapes du nettoyage et monté par la suite dans le four.

2.3.2.4 Préparation des solutions :

L'étain est obtenu à partir du dichlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Une quantité de 10 gramme de dichlorure d'étain est dissoute dans un volume d'acide Chlorhydrique HCl. Cette solution contenant l'étain est chauffée à une température de 60°C sous agitation mécanique suivant l'équation de réaction suivante :



2.3.2.5 Conditions expérimentales

L'ensemble des conditions expérimentales à travers le processus d'élaboration est donné dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales de déposition des couches dioxyde d'étain

Quantité de la poudre SnCl_2 hydratée	$(10 \pm 0.01)\text{g}$
Temps de déposition	10 (min)
Température de déposition	400°C
Débit des gazes	Oxygen (5 ml/min)
	Argon (5 ml/min)
Nature du substrat	Verre

2.3.3 Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit est une étape qui suit l'étape du dépôt des couches minces ; cette étape est importante pour l'amélioration de la qualité des couches obtenus. L'agitation thermique des atomes permet d'incorporer plus d'atomes notamment en surface par insertion ou substitution et peuvent se déplacer dans le cristal selon le phénomène de diffusion.

L'importance de cette étape est d'améliorer l'homogénéité, la cristallinité de la surface et assurer la pureté des couches minces déposées. Les recuits des couches minces de SnO_2 réalisés dans ce travail sont à température 300°C et 600°C dont le but est d'étudier l'effet du recuit.

2.4 Techniques de caractérisation :

Après la réalisation des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ et dans le but d'étudier les propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelle IR ces échantillons sont analysés par différentes techniques tel que la diffraction des rayons X (DRX), la morphologie MEB, La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

2.4.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours des divers traitements notamment des recuits. Par ailleurs, la diffraction des rayons X par le réseau cristallin permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation [40].

a. Principe :

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est appelée distance inter-réticulaire (Figure 2.3). Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés sous forme de réseau cristallin. Une partie du faisceau incident est diffracté par les atomes à la même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémis sera observable et formera un faisceau diffracté [41].

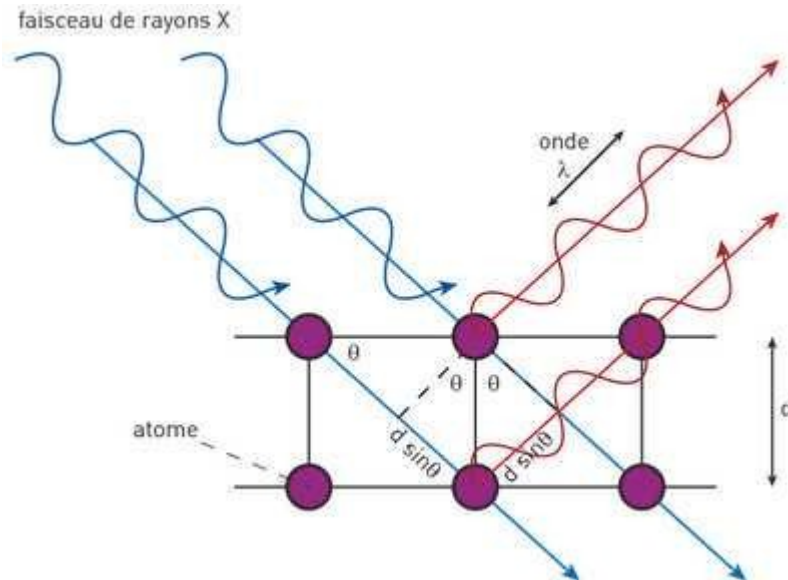


Figure .2.3: Principe de la loi de Bragg [41].

La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg [42]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (2.1)$$

Où :

- d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs,
- θ : angle entre les rayons X incidents ou diffractés et le plan réticulaire,
- λ : longueur d'onde du faisceau incident de rayons X.
- n : ordre de diffraction (nombre entier).

b. Détermination de la taille des grains :

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [43] donnée par la relation 2.2. Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions d'élaboration optimisées, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés Où :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (2.2)$$

- β : est la largeur, exprimée en radian, à mi-hauteur de la raie diffractée d'angle

2θ (figure 2.4) ; en anglais FWHM (Full Width Half Maximum).

- D : est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).
- θ : est l'angle de diffraction en degré.
- λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

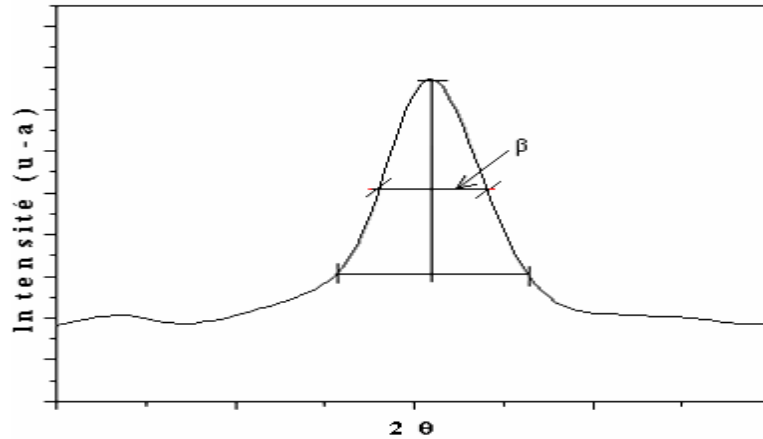


Figure 2.4 : Illustration de calcul de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

2.4.2. Caractérisation morphologique (MEB) :

La microscopie électronique à balayage nous permet la caractérisation en surface des couches minces d'oxyde d'étain.

a. Description du système MEB :

Le système MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où les électrons sont émis par un filament de tungstène porté à une température élevée (200°C) dans un canon à électrons.

1. Dans un canon les électrons sont accélérés par un potentiel de l'ordre de 0,5 et 30eV.
2. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de différentes lentilles électromagnétique sous forme d'unetache.
3. Des bobines défectrices en X et Y permettent de déplacer le pinceau électrique à la surface de l'échantillon (PlanXY).

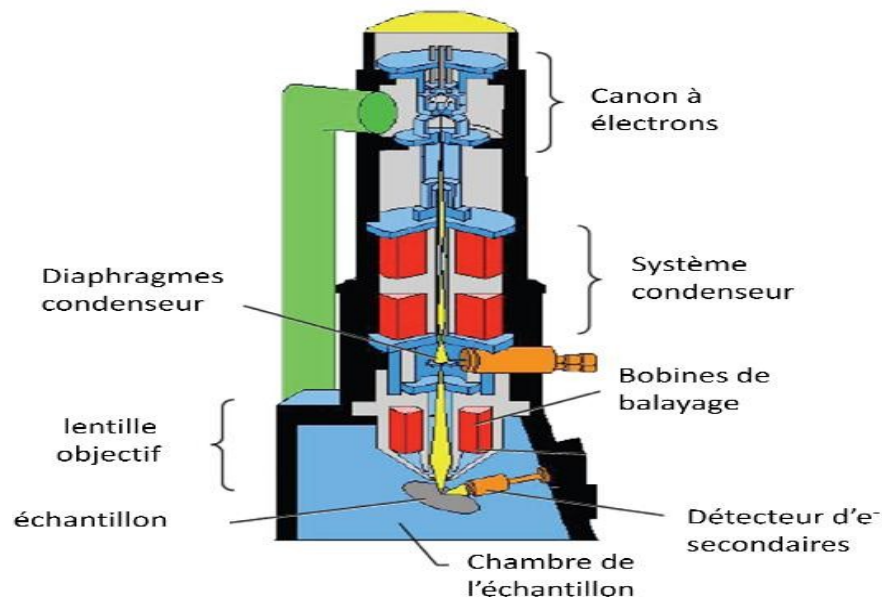


Figure 2.5 : Représentation schématique d'un MEB [44]

b. Le principe :

Est basé sur l'interaction. électron-matière, dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface de l'échantillon et l'image obtenue est le résultat d'interaction de ces électrons et l'échantillon. Cette interaction produit des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faibles énergies et produits sur une profondeur inférieure à 5 nm), des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis (voir figure 2.6). Dans le MEB, les électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger sortants de l'échantillon sont détectés séparément, ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détecté

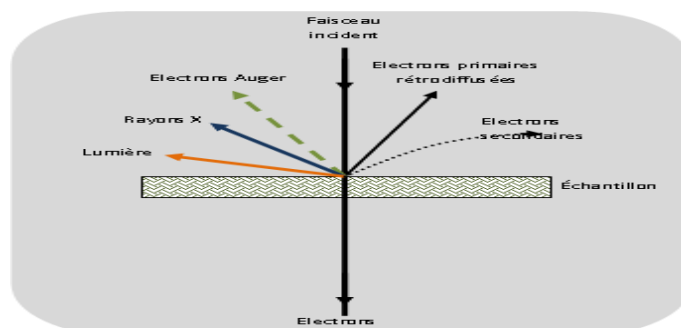


Figure 2.6 : Interaction Faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon

2.4. 3. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

C'est une technique d'analyse non destructive. Elle détermine les liaisons chimiques existantes dans l'échantillon à analyser par la détection des longueurs d'ondes infrarouge qu'il absorbe. La gamme des longueurs d'ondes infrarouges envoyées sur l'échantillon est comprise entre 2.5 et 25 μm , soit des fréquences qui varient entre 400 à 4000 cm^{-1} . Cette gamme de fréquences correspond au domaine des vibrations des molécules. L'enregistrement des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon nous renseigne sur les molécules qu'il contient, ceci se fait par l'identification des atomes appartenant à l'échantillon et ceux des atomes étrangers.

a. Principe

La source délivre un faisceau infrarouge (figure 2.7) qui se dirige vers l'interféromètre de Michelson qui sert à moduler les longueurs d'onde du faisceau. La séparatrice qui se trouve à l'intérieur de cet interféromètre envoie la moitié du faisceau vers le miroir mobile et le reste vers le miroir fixe. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon qui l'absorbe. Par la suite le faisceau arrive sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme qui traduit l'intensité absorbée en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les pics du spectre obtenu représentent les fréquences absorbées par les molécules présentes dans l'échantillon.

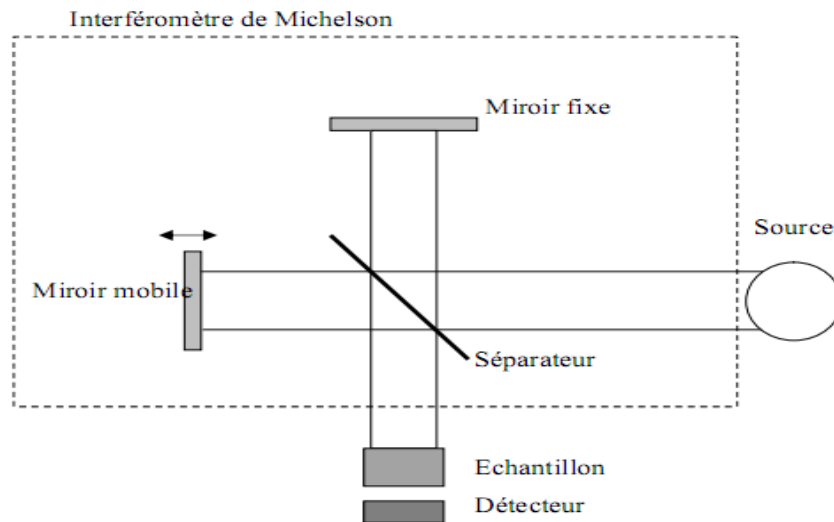


Figure 2.7 : Schéma d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. [45]

2.5 Conclusion

Dans cette partie on a détaillé le processus de dépôt par APCVD les étapes qu'on a suivies pour obtenir du SnO₂ en couches minces. Chaque étape est importante et influe la qualité des couches. Pour caractériser ces couches on a donné des détails des techniques d'analyse utilisées dans ce travail.

Les résultats obtenus sont cités et discutés dans le chapitre suivant

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus de l'analyse par diffraction des rayons X, ceux du MEB et spectroscopiques FTIR des dépôts des couches minces de l'oxyde d'étain élaborés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD ainsi que la discussion avec interprétation des résultats et l'étude de l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et spectroscopiques Infrarouge des couches élaborées.

3.2. Analyse structurale par DRX

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X des films minces a pour objet la détermination des propriétés cristallographiques du matériau qui le constitue tel que le type du réseau, la taille des cristallites, les paramètres de maille, et la distance inter réticulaire d_{hkl} .

Les spectres DRX de SnO₂ en couches minces déposées selon les conditions expérimentales optimales cités précédemment tableaux (2.1) a été effectué au centre de recherche CRNB EL BIRINE en utilisant un diffractomètre X'PertPro MPD/ Panalytical Figure (3.1). Les spectres DRX ont été enregistrés dans le domaine angulaire 2θ allant de 25 à 80°. Une anticathode de cuivre a été utilisée comme source de rayonnement $K_{\alpha} = 0,15406$ nm.



Figure (3.1) : Diffractomètre X'PertPro MPD de Panalytical.

La technique d'analyse structurale DRX est utilisée pour l'identification et la compréhension de la nature de croissance cristalline d'oxyde d'étain en couches minces préparé par la technique APCVD. Les échantillons de SnO₂ ont été recuits à des températures de 300°C et de 600°C pendant une heure.

Le spectre de l'échantillon de SnO₂ non recuit figure 3.2 montre l'existence de dix pics situés à : 26.33°, 33.63°, 37.79°, 39.27°, 51.97°, 55.14°, 62.20°, 66.37°, 71.52° et 78.5° qui correspondent aux familles de plans (110), (101), (200), (111), (211), (220), (221), (301), (202) et (321) SnO₂ respectivement. L'intensité des pics varie ce qui montre que les couches minces obtenues sont de nature poly cristallines et que les films ont une phase cristalline tétragonale de type rutile qui possède une symétrie d'espace comparés aux fiches ASTM, (Society for Testing and Materials) (fiche JCPDS n° 041-1445) figure 3.3.

Les paramètres de la maille élémentaire ($a=b=4,733\text{Å}$; $c=3,182\text{Å}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Ces valeurs sont proches de ceux trouvés par d'autres travaux expérimentaux et théoriques [1]. On peut clairement observer que le pic le plus intense est celui situé autour de l'angle $2\theta=26^\circ$ ce qui confirme que l'orientation préférentielle est celle du plan (110).

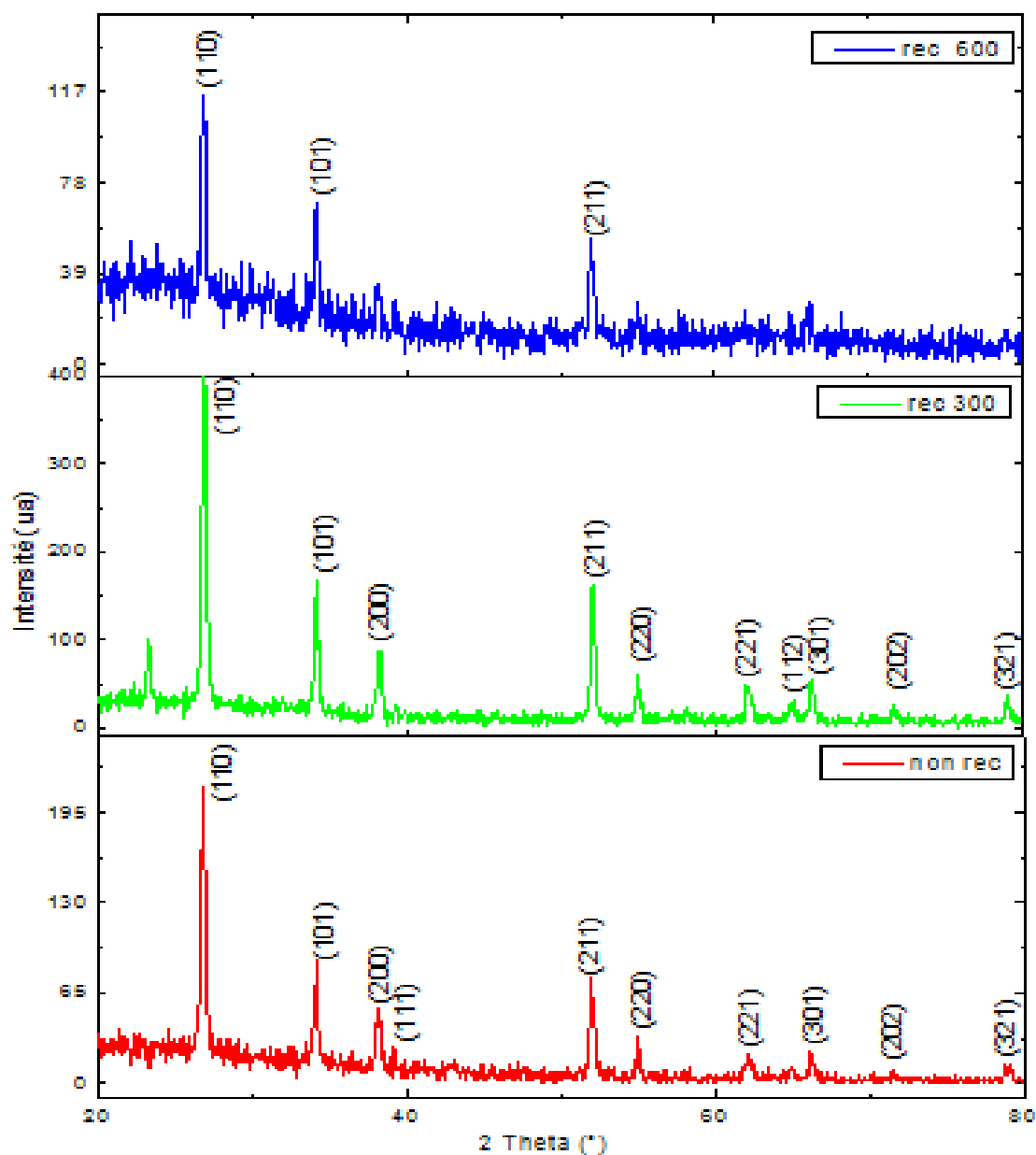


Figure 3.2 : Spectre XRD couches minces d'oxyde d'étain non recuit et recuit à température 300°C, 600°C.

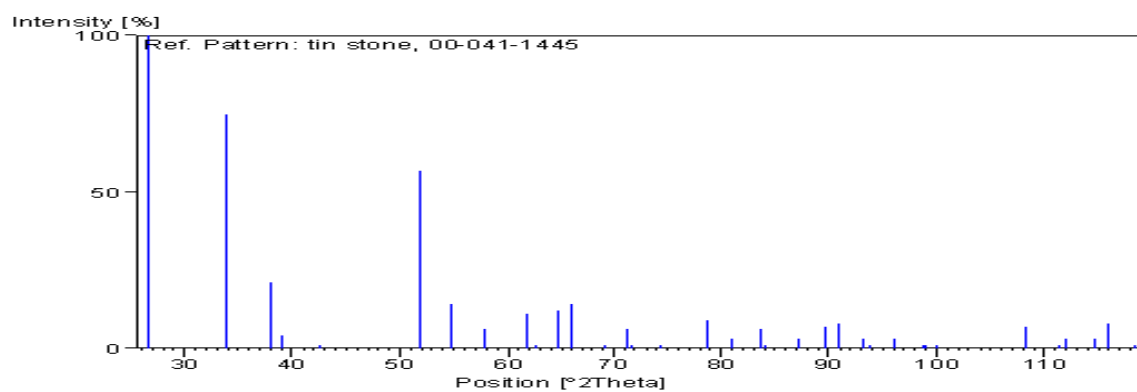


Figure 3.3 : fiche ASTM (ref—code 00-041-1445)

L'étude des spectres DRX obtenus des deux échantillons recuit à températures 300°C et 600°C sont de même caractéristiques.

Pour les films recuit à 300°C, on retrouve les mêmes pics de l'échantillon non recuit avec apparition d'un nouveau pic qui est situé à $2\theta=23,85^\circ$ qui peut être affecté à la présence de la phase SnO. Comme on observe clairement que la cristallinité des films après un recuit de 300°C s'est améliorée et les pics deviennent plus intenses comparée à ceux du cas non recuit.

La couche déposée à 600 °C présente trois pics seulement à savoir (110), (101) et (211), situés aux angles 26.87°, 34.13° et 51.94° respectivement, dans ce dernier cas l'intensité des 3 pics diminue par rapport aux deux premiers spectres. Cela signifie qu'il y a une dégradation de la cristallinité des couches due à la température de recuit qui dépasse la température de fusion du verre.

Il y a aussi un faible décalage des pics selon les valeurs de 2θ entre les deux échantillons non recuit et recuit à 300°C qui peut être attribuée à la modification des valeurs de paramètres de mailles due la coalescence des grains.

Tableau 3.1 Comparaison de nos valeurs des paramètres de maille a et c avec ceux de la littérature

<i>Méthode d'élaboration</i>	a	c
Nebulized Spray Pyrolysis [46]	4.728	3.194
<i>Sol Gel</i> [47]	4.620	3.210
Spray pyrolysis [48]	4.740	3.182
Chemical spray pyrolysis[49]	4.741	3.182
<i>APCVD [50]</i>	4,721	3,235
<i>Spray Pyrolysis</i> [51]	4.760	3.160
Nos résultats	4.733	3.182

3.2.1 Influence du recuit sur les paramètres de maille :

Les paramètres de mailles des couches minces sont calculés à partir de la diffraction des rayons X par la formule :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots (3.1)$$

Où d représente la distance inter planaire hkl les indices de Miller, a et c les paramètres de maille de la structure tétragonale.

Tableau 3.2: L'influence du recuit sur Les valeurs des paramètres de maille SnO₂

Echantillon	Nos résultats		Référence [52]	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
Non recuit	4.733	3.182		
Recuit 300	4.738	3.184	4.684	3.198
Recuit 600	4.742	3.192	4.747	3.168

Les valeurs des paramètres de maille a et c augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Les valeurs obtenues pour les échantillons recuits sont supérieures au paramètres de maille a et c de l'échantillon non recuit .Ces valeurs sont proches de celles obtenues par d'autres travaux expérimentaux [52] et celles reportées dans la fiche ASTM de SnO₂.

3. 2.2. Taille des grains du SnO₂

L'analyse de diffraction est un outil très important pour étudier la croissance cristalline d'une couche mince. Elle nous permet de calculer la taille moyenne des grains qui peut jouer un rôle important dans les propriétés physique (électrique, optique,...) des matériaux .A partir des diffractogrammes de rayons X, et du calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de la formule de Scherrer (2.2), La variation de la taille des grains (D), en fonction de la température de recuits pour les couches de SnO₂sont indiquées dans le Tableau 3.3. Ou on a calculé la taille des grains pour le pic le plus intense (110).

Tableau 3.3 : Taille des cristallites (D) des couches de SnO₂recuit et non recuit

Echantillon	Largeur mi-hauteur (β)	D (nm)
Non recuit	0,338	31.93
Recuit 300	0,312	38.50
Recuit 600	0,246	38,70

On remarque bien l'effet de la température de recuit sur la taille des grains. En effet, elle augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Il a été rapporté dans la littérature que le traitement thermique permet à la fois, d'accroître la taille des grains de la structure qui entraîne la diminution des joints de grains, conduisant à diminution de l'énergie de gap et par conséquent l'augmentation de la mobilité des porteurs. Ceci montre que la microstructure est également un facteur important influençant sur la mobilité des porteurs et la résistivité électrique [53].

3.3. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie de la surface et l'effet du traitement thermique sur les propriétés morphologiques des couches minces de SnO_2 sont discutés dans cette partie. La caractérisation morphologique de nos échantillons a été réalisée au niveau de laboratoire FUNDLAB (USDB). Le microscope électronique à balayage est de type FEI QUANTA 650 le montage est donnée par la figure 3.4



Figure 3.4 : Microscope électronique à balayage FAI QUANTA 650

Les images MEB des couches minces SnO_2 déposées sur des substrats en verre par la technique APCVD en fonction de l'agrandissement est présentée par la figure (3.5)

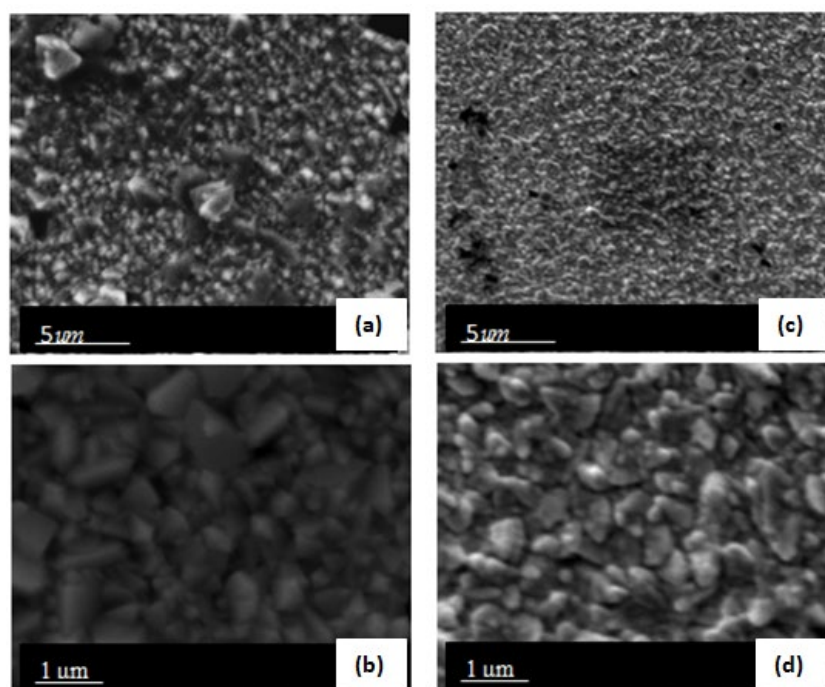


Figure 3.5 : Images MEB d'une couche mince de SnO₂ déposée par la technique APCVD à 400 °C. (a) avant recuit ;(b) après recuit.

Les observations au MEB ont montré que les couches de SnO₂ sont relativement denses. L'aspect morphologique de ces films est poly cristallin. D'après la figure (3.5), on observe une surface homogène avec une présence des grains de différentes tailles remarquables pour les deux images de MEB de nos films. La forme des grains devient plus uniforme.

Avec des octaèdres homogènes, Nous remarquons que lorsqu'on augmente l'agrandissement la forme et le contour des grains deviennent plus clairs et remarquable. En appliquant un recuit thermique aux échantillons les figure (c) et (d) on peut voir que la surface devient plus homogène la taille des grains devient plus grande ce qui est confirmé par la diffraction des Rayon X.

3.4. Analyse par la spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie Infra Rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre les atomes dans une molécule, dans les couches minces, dans les nanoparticules ou dans un réseau. Dans ce travail, nous avons utilisé cette méthode spectroscopique pour identifier les différents types de liaison qui existe dans nos échantillons. La gamme d'infrarouge varie entre 400-4000cm⁻¹. Le spectromètre utilisé est de type Varian 1000 FTIR donné par la figure 3.6



Figure 3.6. Spectromètre IR de type VARIAN 1000 FTIR

Nous avons enregistré les spectres FTIR des échantillons de couches minces de SnO₂ non recuit et recuits à température 300°C qui ont été analysées par la spectroscopie infrarouge afin d'identifier les types de liaisons et les modes de vibrations (phonons) des couches minces avant et après traitement thermique. Les spectres obtenus sont donnés par les figures 3.7 et 3.8

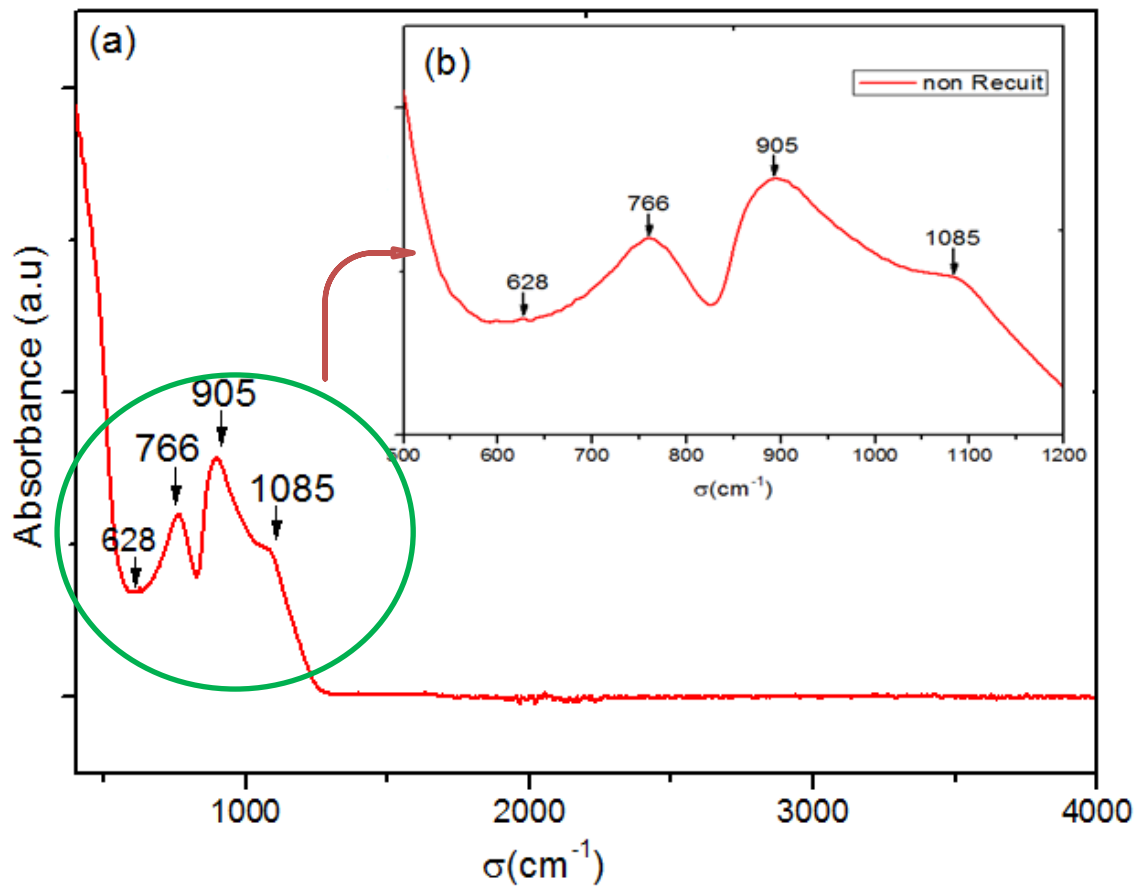


Figure 3.7 Spectres IR de couches minces de SnO₂ non recuit (a) Entre 400 et 4000cm⁻¹
(b) Entre 400 et 1200 cm⁻¹

Les spectres d'absorbance IR peuvent être utilisés comme un complément aux détails précités de la méthode de Diffraction des rayons X. Pour explorer plus en détail les changements structuraux, les modes vibrationnels ont été étudiés.

Comme le montrent la figure 3.7 le spectre FTIR des échantillons non recuit montre l'absence totale de pics dans la gamme 1100 à 4000, ce qui a été observé dans [19] qui peut être liées à l'absence des groupements hydroxyles (O-H) et H₂O et des groupements organiques. Une vibration importante et intense entre 500-1000 cm⁻¹ ou on remarque l'existence de trois pics situés à 628, 766 et 905 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration du réseau Sn-O de SnO₂ [19].

La fréquence 429 cm⁻¹ est correspond au mode A_{2u}, dans lequel les atomes de Sn et d'oxygène vibrent dans la direction de l'axe c, tandis que la fréquence 627 cm⁻¹ correspond au mode E_u(TO), dans lequel les atomes de Sn et de O vibrent tous deux dans le plan perpendiculaire à l'axe c.

La bande forte observée à 875 cm⁻¹ est attribuée à la vibration Sn–O–Sn d'après la référence [19]

Il existe un épaulement qui correspond à Sn – OH [58].

Pour le cas de l'échantillon recuit à 300°C les pics apparaissent presque aux mêmes position ou en remarque qu'il y a reproductibilité du spectre avec un faible décalage des valeurs vers le rouge pour les pics) 628 et 1085 cm⁻¹ et un faible décalage vers le bleu pour les pics 766 et 905 cm⁻¹ comme le montre la figure 3.8

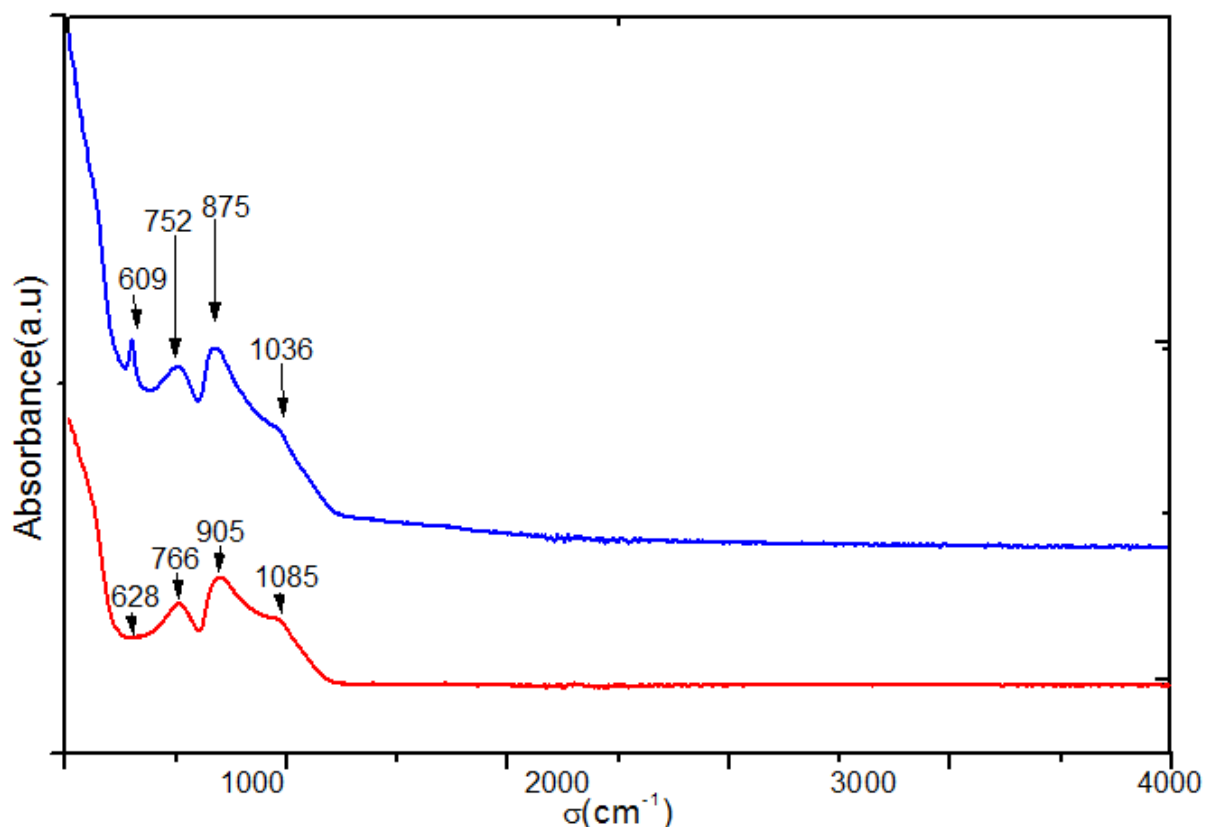


Figure 3.8 Partie du spectre dans la gamme 400-700 cm^{-1}

La présence de ces pics confirment la présence de la structure rutile SnO_2 . Comme on peut remarquer que la taille des grains diminue l'intensité de la bande et la largeur de bande augmente. Des résultats similaires ont été rapportés par Chetri et Choudhury pour SnO_2 NPs [59,60]

La comparaison de nos résultats avec d'autres travaux de la littérature sont classées dans le tableau 3.4 et 3.5

Table 3.4: Les fréquences cm^{-1} des modes de vibration FTIR de SnO_2

Les modes de vibration IR de SnO_2	Nos résultats		Littérature		
	Non recuit	Recuit 300°C	Couches minces		Bulk [61]
			[62]	[19]	
A _{2u} (TO)	429	434	556	///////	505 512
Eu(TO)	627	607	617 648 669	655	618 605
Eu (LO)	740	761		791	770 757

Table 3.5: Les fréquences cm^{-1} des modes de vibration des liaisons dans le réseau SnO_2

<i>des modes de vibration</i>	<i>Nos résultats</i>		<i>LA LITTERATURE</i>
	<i>Non recuit</i>	<i>Recuit à 300</i>	
O-Sn-O	628	607	624[60,61]
O-Sn	597	556	558[59]

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons préparés des couches minces de SnO₂ déposés sur des substrats en verre par la technique de dépôt Chimique en Phase Vapeur sous pression atmosphérique.

Nous avons étudié les propriétés structurale, morphologique et Spectroscopique on a aussi étudié l'effet de la température du recuit sur ces propriétés et sur la qualité des couches dans le but de leurs utilisations dans diverses applications optique électrique et de catalyse.

L'élaboration de SnO₂ en couches minces a été réalisée dans des conditions optimisées par d'autres études précédentes.

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour étudier la structure cristalline. Les résultats montrent que les couches obtenues correspondent à la structure rutile SnO₂ de nature poly cristalline d'orientation préférentielle selon le plan (110) ce qui été confirmé par la littérature. En appliquant le traitement thermique à température 300°C on a remarqué que la structure et la nature reste toujours la même.

Réalisée dans des conditions optimisées par d'autres études précédentes.

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour étudier la structure cristalline. Les résultats montrent que les couches obtenus correspondent à la structure rutile SnO₂ de nature poly cristalline d'orientation préférentielle selon le plan (110) ce qui été confirmé par la littérature. En appliquant le traitement thermique à température 300°C on a remarqué que la structure et la nature reste toujours la même.

L'étude morphologique a été faite par microscope électronique à balayage elle a confirmé les résultats trouvés par DRX.

La caractérisation spectroscopique par FTIR a montré l'existence des groupement formulaire du SnO₂ tel quel les fréquences de vibration du Sn-O-Sn et les pond O-Sn-O de SnO₂.

L'existence d'autres type de liaison tel que la liaison hydroxyle O-H est expliquée par l'adsorption des molécules d'eau lors du processus du dépôt et au cours du traitement thermique.

D'après ces résultats on a confirmé que la déposition de nos couches minces dépend de la technique de dépôt et que le traitement thermique améliore la qualité des couches.

Références bibliographiques

- [1] Batzill, Matthias, and Ulrike Diebold. "The surface and materials science of tin oxide." *Progress in surface science* 79.2-4 (2005): 47-154.
- [2] Park, Min-Sik, et al. "Preparation and electrochemical properties of SnO₂ nanowires for application in lithium-ion batteries." *Angewandte Chemie International Edition* 46.5 (2007): 750-753.
- [3] Solís-Casados, D., et al. "Characterization and photocatalytic performance of tin oxide." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.3 (2009): 1249-1252.
- [4] Hernandez-Ramirez, F., et al. "Portable microsensors based on individual SnO₂ nanowires." *Nanotechnology* 18.49 (2007): 495501.
- [5] Huang, Xingjiu, et al. "Detecting pesticide residue by using modulating temperature over a single SnO₂-based gas sensor." *Sensors* 3.9 (2003): 361-370.
- [6] Kasar, R. R., et al. "Studies and correlation among the structural, optical and electrical parameters of spray-deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures." *Physica B: Condensed Matter* 403.19-20 (2008): 3724-3729.
- [7] M. A Camacho-López; J. R Galeana-Camacho; A. Esparza-García, C. Sánchez-Pérez ; C. M. Julien "Characterization of nanostructured SnO₂ films deposited by reactive DC-magnéton sputtering" *Superficies y Vacío* 26(3) 95-99, septiembre de 2013
- [8] SEFARDJELLA Hocine , "Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain", Thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [9] M. HIJAZY, "Sensitive and selective ammonia gas sensor based on molecularly functionalized tin dioxide working at room température" Thèse de Doctorat Université de LYON 2017.
- [10] Orlandi, Marcelo Ornaghi, et al. "Morphological evolution of tin oxide nanobelts after phase transition." *Crystal Growth and Design* 8.3 (2008): 1067-1072.
- [11] Van Mol, Antonius Maria Bernardus. "Chemical vapour deposition of tin oxide thin films." (2004): 0754-0754.
- [12] Choe, Yong-Sahm, et al. "Phase transformation and morphological evolution of ion-beam sputtered tin oxide films on silicon substrate." *Materials research bulletin* 34.9 (1999): 1473-1479.
- [13] Kikuchi, N., et al. "Electrical and mechanical properties of SnO₂: Nb films for touch screens." *Vacuum* 66.3-4 (2002): 365-371.
- [14] Chatelon, J. P., C. Terrier, and J. A. Roger. "Influence of elaboration parameters on the properties of tin oxide films obtained by the sol-gel process." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10.1 (1997): 55-65.
- [15] Mounir Gaidi, These de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1999)
- [16] Florent HILD « Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb) » Thèse de doctorat université de LORAINNE 2017

- [17] C.Mishra, k.H. Jonson, P.C. Schmidt "Spectre de bandes d'énergie de SnO₂, Electronique of antimonydoped tin oxide" Phys, Rev, B 51(1995)1397
- [18] Dieguez, A., et al. "The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles." Journal of Applied Physics 90.3 (2001): 1550-1557.
- [19] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf Applied Surface Science 256 (2010) 2252–2258
- [20] Le photovoltaïque Module 3 – Fonctionnement et Technologies Novembre 2010 page 3, 4, 5,6/10.
- [21] YM Song, JH Jang, JC Lee, EK Kang, YT Lee "Disordered submicron structures integrated on glass substrate for broadband absorption enhancement of thin-film solar cells" Solar energy materials and solar cells 101, 73-78.
- [22] Ricaud, Alain, and Michael GRATZEL. "Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés." Cahiers de chimie (1997).
- [23] Cavicchi, Richard E., et al. "Growth of SnO₂ films on micromachined hotplates." Applied Physics Letters 66.7 (1995): 812-814.
- [24] Müller, P., and S. Andrieu. "Les surfaces solides: concepts et méthodes." EDP Sciences 10 (2005): 11-12.
- [25] Delgado, Raúl Díaz. Tin oxide gas sensors: an electrochemical approach. Universitat de Barcelona, 2002.
- [26] Nassima BOUFAA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂), Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [27] Ebrahimi-Koodehi, S., F. E. Ghodsi, and J. Mazloom. "Optical, electrical, and electrochemical behavior of p-type nanostructured SnO₂: Ni (NTO) thin films." Journal of Solid State Electrochemistry 22.8 (2018): 2375-2384.
- [28] Mahcène, Fatima., "Contribution à l'étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde de Zinc ZnO ", mémoire de magister, université MENTOURI-CONSTANTINE, 2012
- [29] Hafdallah, Abdelkader, "Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices", Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2016.
- [30] Boubrik, Nacer. Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [31] OUAGUEF, Mohamed Abdelkrim. Élaboration et Caractérisation Structurale de Couches Minces du Tri oxyde de Tungstène WO₃. Diss. Ecole nationale polytechnique d'Oran-Maurice Audin, 2014.

- [32] Jérôme Garnier , “Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, Université d’Angers, 2009.
- [33] BENZAROUK Hayet, “Etude des propriétés physico-chimiques des oxydes transparents conducteurs (OTC) en couches minces. Application à l’énergie solaire”, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2013
- [34] Lionel SEJOURNE , “Mise au point d’un système d’analyse par spectroscopie Raman en cellule blindée application au graphite nucléaire”, mémoire grade ingénieur, CNAM - Paris, 2012
- [35] Daranféd, Ouarda. "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 ." (2013).
- [36] Baghriche Lilie, “Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique”, mémoire de magister, université MENTOURI-CONSTANTINE, 2006.
- [37] Lu, Yinmei. SnO_2 Thin Films-Chemical Vapor Deposition and Characterization. Verlag nichtermittelbar, 2015.
- [38] van Mol, Antonius Maria Bernardus. "Chemical vapour deposition of tin oxide thin films." (2004): 0754-0754.
- [39] DEL, Tawous. Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations. Diss. Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2007.
- [40] Zarefy, Amjaad. Nanostructure et couplage magnétique dans des couches minces (Pt/Co) $3/4$ IrMn à anisotropie d'échange perpendiculaire. Diss. 2011.
- [41] Benlatreche, Yacine. Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe. Diss. 2011.
- [42] Moustaghfir, Abdellah. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Diss. 2004.
- [43] Cullity, Bernard Dennis. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [44] Boussoum, Ouiza. Etude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2011.
- [45] LAGHA, Kahina. Etude et réalisation d’une cellule solaire multicouche du type Si- SnO_2 -ZnO par APCVD. Diss. Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri.
- [46] P. Thiru Ramanathan, M. Sheik Abdullah and L. Amalraj" Preparation and Characterization of Tin Dioxide Thin Film by Nebulized Spray Pyrolysis Technique." Journal for Bloomers of Research, Vol. 5, No. 2, 2013

- [47] Rakesh Kumar Sonker , Anjali Sharma , Md. Shahabuddin , Monika Tomar , Vinay Gupta " Low temperature sensing of NO₂ gas using SnO₂-ZnO nanocomposite sensor" Adv. Mat. Lett. 4(3), 196-201 2013
- [48] G Bhatia, V.Gupta , S.Shrivastava , M. Patidar, V Ganesan "Structure and morphology of Sn_{1-x}Al_x O₂ thin films prepared by spray pyrolysis technique." IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1234567890 836 (2017).
- [49] K. Ravindranadh, K. DurgaVenkata Prasad, and M.C. Rao "Spectroscopic and luminescent properties of Co²⁺doped tin oxide thin films by spray pyrolysis" AIMS Materials Science, 3(3): 796-807. 2016
- [50] S.Haireche, Elaboration et caractérisation de l'oxyde d'étain en couche mince contenant Des impuretés de Sb³⁺ et Sb⁵⁺, Thèse de doctorat, Université de Blida, Janvier2014
- [51] Elangovan, E., K. Ramesh, and K. Ramamurthi. "Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO₂: Sb thin films as a function of substrate temperature." Solid State Communications 130.8 (2004): 523-527.
- [52] Rasheed, Rashed T., and Sariya D. Al-Algawi. "Annealing effect of SnO₂ nanoparticles prepared by the sol-gel method." Journal of Advanced Physics 5.3 (2016): 236-240.
- [53] Choi, K. H., et al. "ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode." Thin solid films 341.1-2 (1999): 152-155.
- [54] Manikandan, A. S., and K. B. Renukadevi. "Influence of Fluorine incorporation on the photocatalytic activity of Tin Oxide thin films." Materials Research Bulletin 94 (2017): 85-91.
- [55] Azam, Ameer, et al. "Effect of Mn doping on the structural and optical properties of SnO₂ nanoparticles." Journal of alloys and compounds 523 (2012): 83-87.
- [56] Kaur, Jasneet, et al. "Raman spectra, photoluminescence and ferromagnetism of pure, Co and Fe doped SnO₂ nanoparticles." Ceramics international 38.7 (2012): 5563-5570.
- [57] Chen, Ying, et al. "A novel electrospun approach for highly-dispersed carambola-like SnO₂/C composite microparticles with superior photocatalytic performance." Materials Letters 202 (2017): 17-20.
- [58] Henry, J., et al. "Electrochemical and fluorescence properties of SnO₂ thin films and its antibacterial activity." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 143 (2015): 172-178.
- [59] Chetri, Pawan, and Amarjyoti Choudhury. "Investigation of optical properties of SnO₂ nanoparticles." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 47 (2013): 257-263.
- [60] Barakat, Mirham AY, Mohammed Shaban, and Adel M. El Sayed. "Structural, ultrasonic and spectroscopic studies of tin oxide thin films; effect of Ir and (Ni, Ir) double doping." Materials Research Express 5.6 (2018): 066407.

[61] R.S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave and G. R. W. Wilkinson, *J.Phys. C : Solid St. Phys*, 1971, Vol.4. Printed in Great Britain.

[62] Amalric-Popescu, D., and F. Bozon-Verduraz. "Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂."